Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy and Applications

Editorial Board: NGUYEN VAN HIEU *(Chairman)*
TRAN BA CHU, PHAM VAN HOI, NGUYEN DAI HUNG,
NGUYEN NGOC LONG, VU XUAN QUANG

Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy and Applications

Editorial Board: NGUYEN VAN HIEU ***(Chairman)***

TRAN BA CHU, PHAM VAN HOI, NGUYEN DAI HUNG,

NGUYEN NGOC LONG, VU XUAN QUANG

Những tiến bộ trong Quang học Quang tử Quang phổ và ứng dụng

Hội đồng biên tập: NGUYỄN VĂN HIỆU *(Chủ biên)*
TRẦN BÁ CHỮ, PHẠM VĂN HỘI, NGUYỄN ĐẠI HƯNG,
NGUYỄN NGỌC LONG, VŨ XUÂN QUANG

Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật – 2007

PROCEEDINGS

- 4 th National Conference on Optics and Spectroscopy
- 1 st Korea-Vietnam Joint Symposium on Quantum Photonics and Nanophysics
- International Workshop on Photonics and Applications

Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy and Applications

Can Tho, Vietnam

August 15 - 19, 2006

KỶ YẾU CÁC HỘI NGHỊ

- **Hội nghị Quang học, Quang phổ Toàn quốc lần thứ IV**
- **Hội thảo Hàn-Việt về Quang tử lượng tử &Vật lý nanô**
- **Hội thảo Quốc tế về Quang tử và ứng dụng**

Những tiến bộ trong Quang học Quang tử Quang phổ và ứng dụng

Cần Thơ, Việt Nam

15-19 tháng 8 năm 2006

PREFACE

The scientific meetings

- *4 th National Conference on Optics and Spectroscopy*
- *1st Korea-Vietnam Joint Symposium on Quantum Photonics and Nanophysics*
- *International Workshop on Photonics and Applications (IWPA-2006)*

were successfully held in Can Tho, Vietnam from August 15 to 19, 2006.

There were 258 participants in these meetings including the foreign scientists from Korea, China, France, Germany, Italy, Japan, Malaysia, and Russia. These scientists from widely varying disciplines in physics, materials science, biology and chemistry came together to share their common interest in optics, photonics, spectroscopy and their applications. In the conferences, total 153 papers were presented in Plenary Sessions and 04 parallel sessions.

The "Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy and Applications" have published the papers presented in these conferences and, in particular, they were selected by the editorial committee with a standard referee procedure. Among them 30 papers were selected for publication in the ASEAN *Journal of Science and Technology for Development.*

The successes of these conferences were due to the contribution from all the conference committees, sessions and the participants.

We sincerely thank the co-Sponsors.

Specially, we would like to thank the conference secretariat and technicians for their dedication and hard works.

Nguyen Van Hieu *President*

Nguyen Van Den *Co-Chairman of Local Organizing Committee*
Nguyen Dai Hung *Co-Chairman of LOC*
Nguyen Ngoc Long *Co-Chairman of LOC*
Vu Xuan Quang *Co-Chairman of LOC*
Do Van Xe *Co-Chairman of LOC*

MỤC LỤC

Danh sách các bài đăng trong Tạp chí "ASEAN Journal of Technology and Development"

Thông tin về hội nghị 10

Báo cáo khoa học

TÍNH CHẤT QUANG HUỲNH QUANG CỦA VẬT LIỆU ZnO CẤU TRÚC NANO-TETRAPOD 39
Ngô Xuân Đại, Nguyễn Ngọc Long, Nguyễn Thị Thục Hiền,
Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học QG Hà Nội

TÍNH CHẤT QUANG CỦA $Zn_{1-x}Co_xO$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT 45
Trịnh Thị Loan, Nguyễn Ngọc Long, Lê Hồng Hà, Phùng Thị Hương,
Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN - ĐHQG - Hà Nội 334 - Nguyễn Trãi - Hà Nội

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF $Zn_{1-x}M_xO$ (M=Cr, Mn, Ni) 51
Nguyen Minh Thuy, Do Thi Sam, Trinh Duc Thien, Phan Thanh Cong, Tran Minh Thi and Nguyen The Khoi, *Faculty of Physics, Hanoi University of Education, Vietnam*

ẢNH HƯỞNG CỦA NANO TINH THỂ BÁN DẪN LÊN TÍNH CHẤT PHÁT QUANG, TÍNH CHẤT ĐIỆN TRONG VẬT LIỆU TỔ HỢP PVK/TiO_2 57
Phạm Duy Long, Đỗ Xuân Mai, Đặng Văn Thành, Phan Việt Phong, Nguyễn Năng Định,
Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG SnO_2 : Sb ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL 62
Nguyễn Thanh Bình, Lê Duy Khánh, Lê Thị Thanh Bình, Nguyễn Ngọc Long,
Khoa Vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, Hà Nội

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ZnS:Cu, Al 68
Đỗ Thị Sâm, Nguyễn Minh Thủy và Nguyễn Thế Khôi,
Khoa Vật lý, trường Đại học Sư phạm Hà Nội,136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

ẢNH HƯỞNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO LÊN TÍNH CHẤT CỦA MÀNG ZnO:Al 74
Nguyễn Văn Hùng, Lục Huy Hoàng, Đỗ Danh Bích, Nguyễn Đình Lãm, Nguyễn Sỹ Phượng, Nguyễn Thị Thanh Hà và Nguyễn Thế Khôi,
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 136 Đường Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội

CHẾ TẠO MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT SnO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON PHẢN ỨNG 79
Lê Văn Ngọc, Trần Tuấn, Huỳnh Thành Đạt , Lê Tài Huấn,Trần Hữu Hùng, Phạm Ngọc Hiền, *Khoa Vật Lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ, Q.5, TP HCM*

HUỲNH QUANG CỦA DÂY NANO SnO_2 ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY NHIỆT ĐƠN GIẢN 84
Nguyễn Thanh Bình, Lê Duy Khánh, Lê Thị Thanh Bình, Nguyễn Ngọc Long
Khoa Vật lý – Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN, Hà Nội

TỔNG HỢP FORSTERITE Mg_2SiO_4 pha Cr **90**
Đào Quốc Hương, Phạm Gia Ngữ
Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SPIN – COATING XUẤT PHÁT TỪ SOL – GEL **94**
Lương Tiến Tùng, Nguyễn Thế Khôi, Nguyễn Văn Hùng, Lục Huy Hoàng, Nguyễn Thị Thu Hằng và Đinh Thị Phương Nga, *Khoa Vật lý, Đại học Sư phạm Hà nội*

CHẾ TẠO VÀ THUỘC TÍNH HUỲNH QUANG CỦA VẬT LIỆU ZnO CÓ CẤU TRÚC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỌNG HOÁ HỌC PHA HƠI(MOCVD) VÀ BỐC BAY NHIỆT **100**
Mẫn Hoài Nam, Tran Kim Anh, Đinh Xuân Lộc, Le Quoc Minh
Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Cầu Giấy, Hà Nội

PHÂN TÍCH ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH NHUỘM-TẨY MÀU MÀNG ĐIỆN SẮC WO_3 TRONG CẤU TRÚC WO_3/ITO/THỦY TINH **105**
Lê văn Ngọc, Trần Tuấn, Huỳnh Thành Đạt, Nguyễn Văn Đến, Nguyễn Ngọc Thùy Trang, *Khoa vật lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG Tp HCM.*

MÔ HÌNH HÓA VÀ MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH TẠO MÀNG Al_2O_3 BẰNG PHÚN XẠ MAGNETRON **110**
Giang Văn Phúc, Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Văn Đến, Huỳnh Thành Đạt
Đại học An Giang, Tỉnh An Giang

THIẾT KẾ MÀNG CHỐNG PHẢN XẠ BẰNG THUẬT GIẢI DI TRUYỀN (GENETIC). **116**
Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Văn Đến , Huỳnh Thành Đạt
Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên Tp HCM.

SO SÁNH LIỀU HẤP THỤ CỦA TLD-100 VÀ MTS-N TRÊN KÊNH NƠ TRÔN NHIỆT TẠI LÒ PHẢN ỨNG HẠT NHÂN ĐÀ LẠT- VIỆT NAM **122**
Bùi Thế Huy, Huỳnh Thị Bảo Châu, Nguyễn Xuân Hải, Phạm Đình Khang
Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang (Viện KH&CN Việt Nam)

ẢNH HƯỞNG CỦA Fe LÊN PHỔ PHÁT QUANG CỦA TINH THỂ ZnSe(Zn_{1-x} Fe_xSe: 0 ≤ x ≤ 0.1727) TRONG VÙNG NHÌN THẤY **127**
Phạm Văn Bền, *Khoa Vật lý - Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc Gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội*

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍCH CHẤT CỦA MÀNG TiO_2 **132**
Vũ Thị Hạnh Thu, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn, Lê Văn Hiếu, Nguyễn Thanh Thủy, Đinh Công Trường
Bộ môn Vật lý ứng dụng, Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐH Quốc Gia TP Hồ Chí Minh

NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NHIỆT PHÁT QUANG NỀN LITHIUM BORATE **137**
Bùi Thế Huy, Huỳnh Kỳ Hạnh, Tống Văn Tuất, Hà XuânVinh,Huỳnh Thị Bảo Châu, Vũ Quốc Việt, Võ Thị Thu Hà,
Phân viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Nha Trang

CHẾ TẠO, TÍNH CHẤT NHIỆT HUỲNH QUANG CỦA VẬT LIỆU $Li_2B_4O_7$ PHA TẠP KIM LOẠI **144**
Phan Tiến Dũng , Nguyễn Thị Thu Oanh, Ngô Quang Thành, Tạ Quang Thao, Vũ Xuân Quang , *Viện Khoa học vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

NATURAL RADIOACTIVITY IN SOME ANCIENT CERAMIC SAMPLES BY ALPHA COUNTING USING SCINTILLATION SCREEN ZnS:Ag **148**
Huynh Ky Hanh, Phan Tien Dung, Vu Quoc Vieť, Tong Van Tuat
Institute of Materials Science-Nha trang Branch

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THỦY TINH SILICA PHA TẠP ION Cr^{3+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL VÀ MỘT SỐ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG **153**
Vũ Phi Tuyến, Nguyễn Trọng Thành và Nguyễn Thu Trang
Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG ORMOSIL **159**
Vũ Thị Thùy Dương, Khúc Quang Đạt, Nghiêm Thị Hà Liên, Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Tất Thành, Trần Hồng Nhung
Viện Vật lý và Điện tử, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 10 Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội

NGHIÊN CỨU HỆ VẬT LIỆU SPIN TỬ Zn-Mn-O BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÁN XẠ RAMAN **165**
Nguyễn Thị Thúy Liễu, Phan Thế Long, Nguyễn Xuân Nghĩa
Học viện Công nghệ Bưu chính - Viễn thông, Hà Nội, Việt Nam,

TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA ĐƠN TINH THỂ $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$ **171**
Ngô Thu Hương, *Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội.*

SỰ PHỤ THUỘC CỦA CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ BIÊN HẠT CỦA $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ + 3%Al_2O_3 VÀO NHIỆT ĐỘ NUNG **176**
Phạm Thanh Phong, Nguyễn Văn Khiêm, Nguyễn Xuân Phúc, Đỗ Hùng Manh, Lê Văn Hồng, *Phòng Giáo dục - Đào tạo huyện Ninh Hòa, Khánh Hòa*

SOME PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SILVER NANOCRYSTALLINE MATERIALS **182**
Le Thi Cat Tuong, Phan Vinh Phuc, Phan Thi Ngoc Bich
Institute of Materials Science, VAST

ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Sr LÊN CẤU TRÚC VÀ PHỔ TÁN XẠ RAMAN CỦA $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ **187**
Trần Đăng Thành, Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Văn Minh và Lê Văn Hồng
Viện Khoa học Vật liệu, VAST Việt Nam, 18 - Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA MÀNG MỎNG TiO_2 VÀ TiO_2: Co^{+2} **193**
Đỗ Danh Bích, Nguyễn Đình Hưng, Nguyễn Cao Khang, Lục Huy Hoàng và Nguyễn Thế Khôi, *Khoa Vật lý, trường Đại học Sư phạm Hà Nội,136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội*

NGHIÊN CỨU VÀ CHẾ TẠO MÀNG QUANG XÚC TÁC TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ PHẢN ỨNG MAGNETRON DC **199**
Vũ Thị Hạnh Thu, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn, Văn Hồng Khôi, Nguyễn Chí Tâm, Phạm Kim Ngọc
Bộ môn Vật lý ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐH Quốc gia TP HồChí Minh

NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NHIỆT PHÁT QUANG TRÊN NỀN LiF **204**
Vũ Thị Thái Hà, Nguyễn Thị Quý Hải và Nguyễn Ngọc Long
Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

CHẾ TẠO CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ CdSe VÀ CdTe TỪ CdO **208**
Ứng Thị Diệu Thuý, Trần Thị Kim Chi, Phạm Thị Thuỷ và Nguyễn Quang Liêm
Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH&CN Việt Nam,18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

XÁC ĐỊNH KÍCH THƯỚC CỦA CHẤM LƯỢNG TỬ CdSe TỪ PHỔ RAMAN **213**
Lê Bá Hải, Nguyễn Xuân Nghĩa, Vũ Đức Chính, Phạm Thu Nga
Trường THPT chuyên Lê Quí Đôn , Khánh Hòa.

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA NANOPHOSPHOR Y_2O_3 PHA TẠP ION Er^{3+}, Tm^{3+} **219**
Nguyễn Vũ, Lê Thị Cát Tường, Nguyễn Hữu Quản, Lâm Thị Kiều Giang, Trần Kim Anh, *Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội*

ẢNH HƯỞNG CỦA ION KIM LOẠI KIỀM ĐẾN QUÁ TRÌNH PHÁT QUANG CƯỠNG BỨC CỦA THẠCH ANH VIỆT NAM **224**
Lê Văn Thanh Sơn, Trịnh Đức Quang, Vũ Xuân Quang, Trần Thị Hồng, Nguyễn Trọng Thành, Ngô Quang Thành, *Trường ĐHSP –Đai học Đà nẵng,*

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN SẮC CỦA MÀNG VANADIUM OXIDE BỐC BAY CHÂN KHÔNG **228**
Trần Quang Hiền, Lê Văn Hiếu, Trần Thị Thu Nhi, Nguyễn Đức Hảo, Nguyễn Thanh Nhật Quang, *Đại học Tiền Giang*

LIDAR APPLICATIONS FOR AIR QUALITY MONITORING: CASE OF AEROSOL CHARACTERISATION AND INDUSTRIAL SITE SURVEY OF GASEOUS LEAKS **234**
S. Geffroy, L. Ducharne and E. Frejafon
INERIS, French institute for industrial and ambient risk assessment, France

PHOTONIC RESEARCH AND DEVELOPMENT IN UNIVERSITI TEKNOLOGY MALAYSIA **239**
Noriah Bidin
Physics Department, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia

STUDY THE BEHAVIOR OF LASER PRODUCED GLASS PLASMA IN VARIABLE MAGNETIC FIELDS **242**
Noriah Bidin, Rabia Qindeel, Yaacob Mat Daud
Physics Department, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia

THEORETICAL CALCULATION OF SCATTERING PARAMETERS OF SOME BIOLOGICAL TISSUES WHEN IRRADIATED BY LASER BEAMS OF WAVELENGTHS OF 780nm AND 940nm **248**
Trần Thị Ngọc Dung, Trần Minh Thái, *Department of Biomedical Engineering Physics, Faculty of Applied Sciences,University of Technology – Ho Chi Minh City National University.268 Lý Thường Kiệt, Q10, TP Hồ Chí Minh*

IMPROVEMENT OF THE LOCAL ERROR SPLIT-STEP FOURIER METHOD TO SOLVE THE NONLINEAR SCHRODINGER EQUATION **254**
T. N. Nguyen, T. Chartier, *UMR CNRS 6082 FOTON, ENSSAT,6 rue de Kerampont, 22300 Lannion, France*

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỔ VÀ MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG KHÁC CỦA LASER BÁN DẪN CÔNG SUẤT CAO DẠNG THANH ĐƯỢC PACKAGING TẠI VIỆT NAM **261**
Vũ Văn Lực, J. Bernard, Lương Vũ Hải Nam, Trần Quốc Tiến,Phạm Văn Trường, Phạm Văn Bền, *Viện Khoa học Vật liệu, Viên KH&CNVN*

HIGH POWER 780 nm DFB LASER WITH 500 KHz LINEWIDTH **267**
T-P. Nguyen, A. Klehr, O. Brox, G. Erbert, and G. Tränkle, *Ferdinand-Braun-Institut fuer Hoechstfrequenztechnik, Gustav-Kirchhoff-Straße 4, 12489 Berlin, Germany*

CHEMICAL COMPOSITION OF POST-AGB STARS FROM HIGH RESOLUTION OPTICAL SPECTROSCOPY **273**

Dinh Van Trung, *Institute of Physics and Electronics, VAST, Thu Le, Ba Dinh, Hanoi,*

SIMULATION OF LASER BEAM PROPAGATION IN BRAIN BY METHOD MONTE CARLO and ADVANTAGE OF LASER ACUPUNCTURE IN DRUG DETOXIFICATION **277**
Trần Thị Ngọc Dung, Trần Minh Thái, *Department of Biomedical Engineering Physics, Faculty of Applied Sciences University of Technology – Ho Chi Minh National University, 268 Lý Thường Kiệt, Q10, TP Hồ Chí Minh*

AN EMPIRICAL METHOD IN DETERMINATION OF OPTICAL PUMP PARAMETERS FOR FLASHLAMP-PUMPED ERBIUM GLASS LASER **284**
Tuan Ta Van and Khoi Giang Manh
National Center for Technological Progress, 25 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

OPTICAL TECHNIQUES FOR THE INVESTIGATION OF DEFECTS IN HIGH POWER LASER DIODES **291**
Tran Quoc Tien and Jens W. Tomm
Max-Born Institute for Nonlinear Optics and Short Pulse Spectroscopy, Germany

RANDOM LASER IN ZNO POWDER **298**
Nguyen The Binh, Nguyen Van Hao, Nguyen Thi Hang, Duong Vu Truong, Pham Van Thin, *Hanoi University of Science, VNU, 334 Nguyen Trai Road, Thanh Xuan , Hanoi*

PHÁT TRIỂN MỘT THIẾT BỊ ĐO "TỨC THỜI" ĐỘ DÀI CỦA XUNG LASER CỰC NGẮN CÓ TẦN SỐ LẶP LẠI CAO **303**
Đỗ Quốc Khánh, Nguyễn Trọng Nghĩa, Đoàn Hoài Sơn, Lê Quang Phương và Nguyễn Đại Hưng, *Trung tâm Điện tử học lượng tử, Viện Vật lý và Điện tử, Viện KHCN Việt Nam, 10 phố Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam*

MỘT PHƯƠNG ÁN CHẾ TẠO NGUỒN XUNG GỌN NHỎ CHO LASER RẮN KÍCH BẰNG ĐÈN FLASH **309**
Giang Mạnh Khôi, Tạ Văn Tuân, *Viện ứng dụng công nghệ(NACENTECH) - Bộ KH và CN.*

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN KỸ THUẬT QUENCHING-CAVITY *VÀ ỨNG* DỤNG VÀO PHÁT KHÔNG KHOÁ MODE CÁC XUNG LASER PICÔ-GIÂY **315**
Đoàn Hoài Sơn, Vũ Dương, Phạm Hồng Minh, Trịnh Đình Huy, Đinh Xuân Khoa, Đỗ Quang Hoà và Nguyễn Đại Hưng, *Trung tâm Điện tử học lượng tử, Viện Vật lý và Điện tử, Viện KHCN Việt Nam, 10 Đào Tấn. Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam*

MÀNG SILÍC XỐP NHIỀU LỚP PHA TẠP ECBI SỬ DỤNG TRONG CÁC LINH KIỆN QUANG TỬ **321**
Bùi Huy, Phạm Văn Hội, Phạm Thanh Bình, Trần Thị Châm, Lê Quang Huy và Đào Trần Cao, *Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 đường Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, Hà Nội*

ỨNG DỤNG VI ĐIỀU KHIỂN AVR ĐỂ ỔN ĐỊNH HOẠT ĐỘNG CỦA MẠCH KHUẾCH ĐẠI QUANG SỢI PHA TẠP ERBIUM **327**
Hà Xuân Vinh, Phạm Văn Hội, Trần thị Châm, Nguyễn Quốc Tuấn, *Viện Khoa Học Vật Liệu, Viện KH&CN Việt Nam*

CHẾ TẠO ĐẦU DÒ SỢI QUANG KÍCH THƯỚC NANÔ **333**
Đỗ Ngọc Chung, Đặng Quốc Trung và Trần Thị Tâm
Viện khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

NGHIÊN CỨU BIẾN ĐỔI VÀ DỊCH CHUYỂN BƯỚC SÓNG TRÊN CƠ SỞ LASER DFB VÀ SOA ĐỂ SỬ DỤNG TRONG HỆ THÔNG TIN QUANG ĐƠN PHOTON **339**
Lương Vũ Hải Nam, Vũ Văn Lực, J. Bernard và Trần Thị Phúc, *Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

THIẾT KẾ VÀ CHẾ TẠO CHIP CHIA (1x2) CÔNG SUẤT QUANG ĐA MODE TỪ VẬT LIỆU LAI HỮU CƠ – VÔ CƠ NANO ASZ **344**
Nguyễn Tất Thành, Nguyễn Thanh Bình, Nguyễn Thanh Hường, Dương Thành Trung, Phan Việt Phong, Vũ Thị Nghiêm, Vũ Doãn Miên, Lâm Thị Kiều Giang, Lê Quốc Minh,
Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam

THIẾT BỊ QUAN SÁT ẢNH NHIỆT DÙNG LASER CO_2 LÀM NGUỒN CHIẾU XẠ **350**
Phạm Trọng Hiền, Trần Bá Chữ, Hoàng Đức Mạnh, Lê Trọng Thiếp
Trung tâm KHKT-CNQS, Bộ Quốc phòng, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội

THE STOKES LASER WITH DIFFERENT PUMP POWERS **356**
Le MinhTuan, Chu Van Lanh, Ho Quang Quy, *University of Vinh*

INFLUENCE OF INTRACAVITY NONLINEAR EFFECTS ON LASER BEAM'S STRUCTURE **361**
Ho Quang Quy, Tran Ba Chu[a], Mai Luu, Tran Ngoc Truoi
Institute for Applied Physics-MISTT

LỚP BIÊN QUANG TRONG MÔI TRƯỜNG HÌNH ỐNG **367**
Lê Thị Quỳnh Anh, Nguyễn Văn Đến, Tôn Thất Quy, Nguyễn Thanh Nhật Quang
Khoa Vật Lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, TP HCM

FT-IR, FT-RAMAN SPECTRA AND AB INITIO-RHF, DFT-B3LYP CALCULATIONS OF URIC ACID IN SOLID PHASE **371**
Nguyen Hoang Truc, Le Van Truc, Huynh Thanh Dat, Nguyen Van Den
Pedagogical University of HCMC

XÁC ĐỊNH MỘT SỐ LOẠI KEO RONG BIỂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI (FT-IR), RAMAN (FT-RAMAN) VÀCỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN (^{13}C NMR) **378**
Trần Thị Thanh Vân, Võ Mai Như Hiếu và Bùi Minh Lý
Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH LIÊN TỤC DẠNG ASEN BẰNG KỸ THUẬT GHÉP NỐI SẮC KÝ CẶP ION VỚI QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ **383**
Nguyễn Đình Thuất, Bùi Minh Lý, Ngô Quốc Bưu, Lê Lan Anh
Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang - Viện KH và CN Việt Nam

DESIGN AND CONSTRUCTION OF 3D COMPUTER **389**
Pham Hoang Minh, Nguyen Duc Thanh, Pham Hong Duong
Cooperman Laboratory, Institute of Material Sciences,VAST

CÁC ĐẶC TRƯNG QUANG HỌC VÀ ĐO LIỀU NHIỆT PHÁT QUANG CỦA VẬT LIỆU $Li_2B_4O_7$:Cu **394**
Ngô Quang Thành, Nguyễn Trọng Thành, Vũ Xuân Quang, Nguyễn Thế Khôi
Trường CĐSP Yên Bái

ĐẶC TRƯNG NHIỆT PHÁT QUANG CỦA LIỀU KẾ $CaSO_4$:Dy DẠNG VIÊN NÉN DÙNG TRONG ĐO LIỀU BỨC XẠ **400**
Lê Văn Tuất, Nguyễn Văn Tảo, Nguyễn Văn Sửu, Ngô Quang Thành
Khoa Vật Lý, Trường Đại học Khoa học Huế,

NGHIÊN CỨU, THIẾT KẾ, CHẾ TẠO BỘ KHỐNG CHẾ NHIỆT ĐỘ CAO CHO HỆ TẠO MẪU BỘT PHÁT QUANG ZnS: Mn BẰNG PHƯƠNG PHÁP GỐM VỚI CÔNG SUẤT TIÊU THỤ ĐIỆN NHỎ **406**
Nguyễn Duy Tiến, Phạm Văn Bền, *Trung tâm Công nghệ Vi điện tử và Tin học - Viện Ứng dụng CN- Bộ KH&CN C6, Thanh Xuân Bắc, Thanh Xuân, Hà nội*

MỘT SỐ KẾT QUẢ ĐO TUỔI NHIỆT HUỲNH QUANG MẪU GỐM DI CHỈ GÒ THÁP (ĐỒNG THÁP) **412**
Nguyễn Quang Miên, Bùi Văn Loát, *Viện Khảo cổ học, 61 Phan Chu Trinh, Hà Nội*

MỘT SỐ KẾT QUẢ MÔ PHỎNG SỰ LAN TRUYỀN BỨC XẠ LASER CÓ BƯỚC SÓNG KHÁC NHAU TRONG CÁC MÔI TRƯỜNG XON KHÍ CÓ MẬT ĐỘ VÀ PHÂN BỐ KÍCH THƯỚC KHÁC NHAU **418**
Phạm Vũ Thịnh, Trần Thị Phúc, Đoàn Tùng Anh
Trung tâm Khoa học Kỹ thuật và Công nghệ Quân sự, 17 Hoàng Sâm, Hà Nội

LASER BÁN DẪN ỨNG DỤNG TRONG NGHIÊN CỨU MÔI TRƯỜNG XON KHÍ VÀ MỘT SỐ KẾT QUẢ ĐẠT ĐƯỢC **424**
Trần Thị Phúc, Vũ Văn Lực, Hà Công Nguyên, Lương Vũ Hải Nam
Trung tâm Khoa học Kỹ thuật và Công nghệ Quân sự,17 Hoàng Sâm - Cầu Giấy - Hà Nội

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT SUY GIẢM CƯỜNG ĐỘ LASER **430**
Bùi Thị Thanh Lan, Chu Đình Thúy, Lê Hồng Khiêm
Trường Đại học Mỏ-Địa chất, Đông Ngạc, Từ Liêm, Hà Nội

MÔ PHỎNG VÀ KHẢO SÁT ALBEDO QUANG HỌC MÔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP MONTE CARLO **435**
Huỳnh Quang Linh, Huỳnh Thị Thu Thuỷ, Trương Thị Minh Uyên
Khoa Khoa học Ứng dụng, trường Đại học Bách khoa, ĐHQG TP.HCM

ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG MONTE CARLO ĐỂ XÁC ĐỊNH ĐẶC TÍNH QUANG CỦA MẪU NƯỚC **442**
Nguyễn Tuấn Anh, Đặng Xuân Cự
Trung tâm Quang điện tử, Viện Ứng dụng Công nghệ, 25 Lê Thánh Tông, Hà Nội

THIẾT BỊ LASER BÁN DẪN ĐA KÊNH BƯỚC SÓNG 650nm VÀ ỨNG DỤNG ĐIỀU TRỊ CHỮA LÀNH VẾT THƯƠNG TẠI BỆNH VIỆN TƯQĐ 108 HÀ NỘI **447**
Lê Hiệp Tuyển, Lê Phước Lâm, Nguyễn Trọng Lưu, Nguyễn Thị Phương Chi
Công ty Lê Hiệp TP HCM

BUILDING A LASER PUMPED-FLUORESCENCE SPECTROMETRY SYSTEM BASED ON SPECTROGRAPH GDM-1000 **454**
Nguyen The Binh,Nguyen Anh Tuan, Nguyen Van Hao, Duong Vu Truong
Hanoi University of Science, VNU, Nguyen Trai Road, Thanh Xuan , Hanoi

XÁC ĐỊNH BƯỚC SÓNG LASER SỬ DỤNG CẤU HÌNH LITTROW **459**
Đỗ Quang Hòa, Vũ Dương, Đặng Đức Mạnh, Totaro Imasaka
Phòng Photonics phân tử, Viện Vật lý và Điện tử, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

PHASE-SPACE TOMOGRAPHY: PHƯƠNG PHÁP DÙNG ĐỂ THU NHẬN THÔNG TIN TỪ TRƯỜNG SÓNG KẾT HỢP MỘT PHẦN **464**
Võ Trọng Nghĩa, C.Q. Trần, Trần Quang Trung, K.A. Nugent
Khoa Vật Lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, Tp Hồ Chí Minh, Việt Nam

ỨNG DỤNG MÔ HÌNH KUBELKA-MUNK TRONG IN OFFSET **470**
Đinh Sơn Thạch, Nuyễn Trọng Khoa
Phòng Thí Nghiệm Công Nghệ Nano Đại Học Quốc Gia Tp. Hồ Chí Minh

VẤN ĐỀ DẠY- HỌC MÔN QUANG PHỔ ĐỐI VỚI SINH VIÊN NGÀNH SƯ PHẠM VẬT LÝ Ở ĐỒNG BẰNG SÔNG CỬU LONG **476**
Nguyễn thị Thu Thủy, Nguyễn Hồng Nhung, Lê Thanh Bình
Khoa Sư phạm, Đại học Cần Thơ

THIẾT KẾ CHẾ TẠO MỘT SỐ BỘ THÍ NGHIỆM PHẢN QUANG HÌNH VÀ CƠ **482**

HỌC CHƯƠNG TRÌNH VẬT LÝ THPT
Nguyễn Mạnh Thảo, Ngô Mai Thanh, Phạm Hồng Hưng, Đặng Thị Thuỳ Nga,
Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

MỘT BỘ KIT LASER RẮN PHỤC VỤ CHO ĐÀO TẠO VÀ NGHIÊN CỨU QUANG TỬ VÀ LASER Ở TRƯỜNG ĐẠI HỌC **488**
Đỗ Quốc Khánh, Nguyễn Trọng Nghĩa, Trịnh Đình Huy, Phạm Long, Philippe Brechignac, Nguyễn Thế Bình, Nguyễn Đại Hưng,
Trung tâm Điện tử học, Viện Vật lý và Điện tử, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

THIẾT LẬP PHÒNG THÍ NGHIỆM QUANG - PHẢN XẠ ẢO **494**
Nguyễn Thị Ngọc Hà, Trương Kim Hiếu, Trần Duy Hoà
Đại học KHTN, 227 Nguyễn Văn Cừ Q.5,Tp.HCM

MÔ PHỎNG VÀ PHÂN GIẢI PHA PHỔ QUANG PHẢN XẠ CỦA BÁN DẪNGaAs, InP VÀ CẤU TRÚC ĐA LỚP DỊ THỂ $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/GaAs$ **500**
Phạm Thanh Tâm, Trương Kim Hiếu, Nguyễn Thị Ngọc Hà
Đại học Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ ,Quận 5, Tp.HCM.

NGHIÊ CỨU PHỔ QUANG PHẢN XẠ VÀ QUANG PHÁT QUANG Ở CẤU TRÚC ĐA LỚP DỊ THỂ $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs/GaAs$ **506**
Huỳnh Sa Hoàng, Trương Kim hiếu, Lê Hồng Vũ, Vương Trung Kiên
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TPHCM, 227 Nguyễn Văn Cừ Quận 5 TPHCM

BISTABILITY OF ALTERNATING NANO-LAYERS OF NONLINEAR MATERIALS **512**
Vu goc Sau, Vo Dinh Hoa, Ho Quang Quy, Nguyen Thi Thanh Tam
Department of Technologies-University of Vinh

THE BISTABILITY OF FABRY-PEROT ETALON EMBEDDED DICLOROETHANE **516**
Ho Quang Quy, Tran Ba Chu, Nguyen Van Hoa
Institute for Applied Physics- MISTT-HoangSam-HaNoi

KHÔI PHỤC THIẾT BỊ LASER CO_2 Y TẾ, THỰC NGHIỆM VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG **520**
Hoàng Đức Mạnh, Vũ Hữu Khánh
Phân viện Vật lý kỹ thuật/ 17 phố Hoàng Sâm - Nghĩa Đô - Cầu Giấy - Hà Nội

NGHIÊN CỨU THIẾT KẾ HỆ QUANG HỌC THAY ĐỔI TRƯỜNG NHÌN CHO CÁC THIẾT BỊ ẢNH NHIỆT Ở VÙNG PHỔ 8-12μm **526**
Đặng Ngọc Sơn, Trần Thế Anh, Nguyễn Đức Thắng
Phân viện VLKT, Viện ĐT-VT, Trung tâm KHKT & CNQS

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT HIỆN TƯỢNG XUYÊN KÊNH TRÊN CƠ SỞ BA ỐNG DẪN SÓNG PHẲNG ĐA MODE **532**
Đinh Văn Hoàng, Mai Hồng Hạnh
ĐH Khoa Học Tự Nhiên - ĐH Quốc Gia Hà Nội.

ỨNG DỤNG LASER PHẪU THUẬT THẨM MỸ TẠI BỆNH VIỆN TRUNG ƯƠNG QUÂN ĐỘI 108:NHỮNG KẾT QUẢ MỚI VÀ TRIỂN VỌNG **538**
Nguyễn Thế Hùng, Phạm Hữu Nghị, Đỗ Thiện Dân, Lê Hữu Minh, Lê Huy Tuấn, Phạm Long, *Bệnh viên Trung ương Quân đội 108, Hà Nội.*

TÍNH TOÁN CÔNG SUẤT BỨC XẠ UV CỦA ĐÈN HUỲNH QUANG **544**
Trần Thị Thanh Vân, Lê Văn Hiếu, Vũ Hoàng Nam
Khoa Vật lý – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh

Organizers

Vietnamese Physical Society

Korean Physical Society

Optical & Spectroscopic Society of Vietnam

Institute of Physics and Electronics (VAST)

University of Can Tho

College of Natural Sciences (Ho Chi Minh, VNU)

Institute of Material Sciences (VAST)

College of Technology (Hanoi, VNU)

.

Sponsors

Vietnamese Physical Society

Korean Physical Society

Vietnamese Ministry of Science and Technology

Vietnamese Academy of Science and Technology

International Centre for Theoretical Physics (ICTP, Italy)

Asia Pacific Center for Theoretical Physics

Institute of Physics and Electronics (VAST)

Institute of Material Sciences (VAST)

University of Can Tho

College of Natural Sciences (Ho Chi Minh, VNU)

Conference Topics

Quantum Photonics
Photonics Materials and Devices
Optoelectronics and Integrated Optics
Advanced Laser Light Sources
Nonlinear Optics
Nanophysics
Spectroscopy of Nano and Photonic Materials
Applications of Optics and Photonics...

International Scientific Advisors

C.O. Kim (Korean Physical Society)
Catherine Brechignac (CNRS France)
Denardo Gallieno (ICTP. Italy)

Program Committee

Nguyen Van Hieu (VPS, VAST, Vietnam)
Brechignac Philippe (Universite de Paris-11, France)
Young Pak Lee (Korean Physical Society)
Nguyen Van Den (VNU Ho Chi Minh)
Nguyen Dai Hung (IPE, VAST)
Nguyen Ngoc Long (VNU Hanoi)
Vu Xuan Quang (IMS, VAST)

Local Organizing Committee

Vu Xuan Quang (IMS, VAST)	*Co-Chairman*
Nguyen Van Den (VNU Ho Chi Minh)	*Co-Chairman*
Do Van Xe (University of CanTho)	*Co-Chairman*
Nguyen Dai Hung (IPE, VAST)	*Co-Chairman*

Le Phuoc Loc	(University of Cantho)
Nguyen Huu Khanh	(University of Cantho)
Nguyen Thi Thu Thuy	(University of Cantho)
Huynh Thanh Dat	(VNU Ho Chi Minh)
Le Khac Binh	(College Nat. Sciences Ho Chi Minh)
Duong Ai Phuong	(College Nat. Sciences Ho Chi Minh)
Tran Tuan	(College Nat. Sciences Ho Chi Minh)
Cao Minh Thi	(VPS Ho Chi Minh)
Le Hiep Tuyen	(College Technology HCM)
Vu Thi Bich	(IPE, VAST)
Tran Hong Nhung	(IPE, VAST)
Chu Dinh Thuy	(IPE, VAST)
Hoang Xuan Nguyen	(IPE, VAST)
Tran Kim Anh	(IMS, VAST)
Pham Van Hoi	(IMS, VAST)
Nguyen Quang Liem	(IMS, VAST)
Pham Thu Nga	(IMS, VAST)
Do Xuan Thanh	(IMS, VAST)
Ngo Quoc Buu	(Nha Trang IMS, VAST)
Tran Ba Chu	(MCSET)
Nguyen The Binh	(College of Nat. Sciences Ha Noi)
Trinh Dinh Chien	(College of Nat. Sciences Ha Noi)
Nguyen Thuc Hien	(College of Nat. Sciences Ha Noi)
Nguyen Ngoc Long	(College of Nat. Sciences Ha Noi)
Tran Thi Tam	(College of Technology Ha Noi)
Luc Huy Hoang	(Pedagogic College, Ha Noi)
Nguyen The Khoi	(Pedagogic College, Ha Noi)
Trinh Duc Quang	(University of Hue)
Nguyen Tho Vuong	(University of Hue)
Dinh Xuan Khoa	(University of Vinh)
Dang Xuan Cu	(Nacentech, MST)
Le Dinh Nguyen	(Nacentech, MST)
Ta Van Tuan	(Nacentech, MST)
Vu Thi Kim Lien	(University of Thai Nguyen)
Pham Thanh Huy	(University of Technology Ha Noi)

Invited speakers

Nguyen Van Hieu (VAST, Vietnam)
Young PaK Lee (Hanyang University, Korea)
Philippe Brechignac (Uni. Paris-11, France)
Phan Hong Khoi (VAST, Vietnam)
M.A. Ferdenant (RAS, Russia)
Le Van Hong (IMS, VAST, Vietnam)
Young Dong Kim (Kyung Hee University, Korea)
Nguyen Xuan Phuc (IMS, VAST Vietnam)
Chang Kwon Hwangbo (Inha University (Korea)
Nguyen Quang Liem (IMS, VAST Vietnam)
Tchang-Uh Nahm (Hanyang University, Korea)
Nguyen Ngoc Long (VNU Hanoi, Vietnam)
Tae Eun Kim (Korea University)
Nguyen Nang Dinh (College of Technology Hanoi)
Francois Puizzi (CEA, CNRS France)
Nguyen Dai Hung (IPE, VAST, Vietnam)
Doseok Kim (Sogang University, Korea)
Vu Xuan Quang (IMS, VAST)
Emeric Frejafon (INERIS, France)
Tran Hoang Hai (IPE Ho Chi Minh, VAST)
Joo Yull Rhee (Sungkyunkwan University, Korea)
Nguyen Van Den (VNU Ho Chi Minh)
Q-Han Park (Korea University)
Le Khac Binh (VNU Ho Chi Minh)
Pham Van Hoi (IMS, VAST)
Chul-Sik Kee (Gwangju Institute of Science and Technology)
Nguyen The Binh (VNU Hanoi)
Tran Thi Tam (College of Technology Hanoi)
Noriah Bidin (University of Technology Malaysia)
Nguyen The Khoi (VNU Hanoi)
Pham Thu Nga (IMS,VAST)
Feron Patrice (ENSSAT. France)
Tran Kim Anh (IMS, VAST)
W.Tomm (MBI, Berlin, Germany)
Vu Van Luc (IMS, VAST)

Conference Secretariat

- Prof. Dr. Vu Thi Bich (E-mail: vtbich@iop.vast.ac.vn)
- Conference E-mail:
  HNQHQP@iop.vast.ac.vn; iwpa@iop.vast.ac.vn
- *Corresponding address:*
  Institute of Physics and Electronics
  10 Dao Tan Street. Ba Dinh, Hanoi, Vietnam
  Tel: (84 4) 8363 490; Fax: (84 4) 7669 050

PLENARY SESSION PROGRAM

Tuesday - August 15, 2006

08: 00 - 09: 00 **Registration**

09: 00 - 09: 20 **Official Opening**

- *Opening Speech by Prof. Acad. Nguyen Van Hieu (Honour President of the Vietnamese Physical Society)*
- *Keynote Address by Prof. Dr. Chae Ok Kim (President Korean Physical Society)*
- *Welcoming Speech by Prof. Do Van Xe (President University of Cantho)*

09: 20 - 09: 30 **Coffee Break**

Chairperson: Prof. Nguyen Ngoc Long (VNU Hanoi)

09: 30 - 10: 00 **SPIN-PHOTONIC SCIENCE, COMPRISING SPIN-PHOTONIC CRYSTALS, FOR ADVANDCE IT AND NT**
Young Pak Lee (Hanyang University, Korea)

10: 00 - 10: 30 **SPIN-POLARIZED PHOTOCURRENT THROUGH QUANTUM DOT PHOTODETECTOR**
Nguyen Van Hieu and Nguyen Bich Ha (VAST, Vietnam)

10: 30 - 11: 00 **PHYSICAL AND CHEMICAL INDENTIFICATION OF MANUFACTURED NANOPARTICLES IN AMBIENT ATMOSPHERE USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) TECHNIQUE**
Emeric Frejafon, T. Amodeo, M Baudelet, M. Attoui, O.Le Bihan, J. Yu (INERIS, France)

11: 00 - 11: 20 **SOLID - STATE LIGHTING: TECHNIQUES, MATERIALS AND ITS FUTURE**
Nguyen Quang Liem, Do Xuan Thanh, Tran thi Kim Chi, U T. Dieu Thuy, Nguyen Vu et al. (IMS, VAST, Vietnam)

11:20 – 11:40 **SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE STUDIES ON ZINC OXIDE NANOWIRES**
Nguyen Ngoc Long, Ngo Xuan Dai, Nguyen Thị Thuc Hien (VNU, Hanoi, Vietnam)

Buffet Lunch

SESSION A1: QUANTUM PHOTONICS AND NANOPHYSICS

First Korea- Vietnam Joint Symposium
An External Activity of APCTP

August 15, 2006 (Tuesday)

Chairperson: Prof. Vu Xuan Quang (IMS, VAST)

(A1-01)
13: 30 – 14:00 **APPLICATION OF CARBON NANOTUBES IN NANO ELECTROPLATING AND NANOCOMPOSITE MATERIALS**

(Inivited talk)

Phan Hong Khoi, Nguyen Ngoc Minh (IMS, VAST Vietnam)

(A1-02)
14: 00 – 14:30 **ANALYSIS ON THE INTERFACE EFFECT OF ZnSe/CdSe MULTILAYER SYSTEM**

(Invited talk)

Young Dong Kim (Kyung Hee University, Korea)

(A1-03)
14: 30 – 15: 00 **Co CLUSTER FORMATION IN TiO2 DMS AND A METHOD OF ESTIMATION**

(Inivited talk)

Le Van Hong, Ngo Thi Hong Le, Nguyen Chi Thuan, Nguyen Van Dai and Nguyen Xuan Phuc (IMS, VAST Vietnam)

15: 00 – 15: 15 **Coffee break**

Chairperson: Prof. Nguyen Ngoc Long (VNU Hanoi)

(A1-04)
15: 15 – 15: 45 **OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF OPTICAL THIN FILMS WITH VARIOUS COLUMNAR MICROSTRUCTURE**

(Invited talk)

Chang Kwon Hwangbo (Inha University, Korea)

(A1-05)
15: 45 – 16: 15 **LUMINESCENCE AND ENERGY TRANSFER OF Y2O3 NANOCOLLOIDAL CONTAINING RARE EARTH IONS**

(Invited talk)

Tran Kim Anh, Lam Thi Kieu Giang, Nguyen Vu, Tran Thi Kim Chi, Man Hoai Nam et al. (IMS, VAST Vietnam)

(A1-06)

16: 15 – 16: 45 **MAGNETIC-OPTICS PROPERTIES AND OXIDATION/REDUCTION OF ULTRATHIN MAGNETIC FILMS: Fe FILMS ON Pt(111)**

(Invited talk)

Tchang Uh Nahm (Hanyang University, Korea)

(A1-07)

16: 45 – 17: 15 **MANGETO-OPTICAL PROPERTIES OF EXCITONS CONFINED TO SINGLE MAGNETIC AND NON-MAGNETIC QUANTUM DOTS**

(Invited talk)

Thang Ba Hoang, S. Mackowski, H. E. Jackson, L. M. Smith, P. Wojnar, G. Karczewski, J. Kossut

August 16, 2006 (Wednesday)

Chairperson: Prof. Le Van Hong (IMS, VAST)

(A1-08)

08: 00 – 08: 30 **FAST MOTION OF THE SURFACE MOLECULES DEDUCED FROM THE SUM-FREQUENCY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY**

(invited talk)

Doseok Kim (Sogan University, Korea)

(A1-09)

08: 30 – 09: 00 **ENSEMBLE PARTICLE PHOTOPHYSICAL PROPERTIES (TWO-PHOTON EXCITATION, FRET, LIFETIME, SPECTRAL CONVERTION) OF COMMERCIAL QUANTUM DOTS IN SOLUTION AND IN LIVE CELLS**

(Invited talk)

Tran Hong Nhung, Tong Kim Thuan, Jean-Claude Brochon, P. Thu Nga, Khuc Mai Thu, Tran Thanh Thuy, Nguyen Xuan Nghia P. Hong Duong, E. Guiot, P. Tauc (IPE, VAST Vietnam)

(A1-10)

09: 00 – 09: 30 **PECULIAR OPTICAL PROPERTIES OF CO_2MnGa ALLOYS**

(invited talk)

Joo Yull Rhee (Sungkyunkwan University, Korea)

(A1-11)

09: 30 – 10: 00 **PHOTOCHEMICAL SOLAR CELLS BASED ON NANOCRYSTALLINE TiO2 AND SnO2**

(Invited talk)

Nguyen Nang Dinh (College of Technology Ha Noi)

10: 00 – 10: 15 **Coffee Break**

Chairperson: Dr. Phan Ngoc Minh (IMS, VAST)

(A1-12)

10: 15 – 10: 45 **TUNNELING RESONANCE IN NANO-OPTICS**

(invited talk)

Q-Han Park (Korea University, Korea)

(A1-13)

10: 45 – 11: 15 **HIGH-CONCENTRATION Er+3- DOPED ALUMINOSILICATE GLASS TOROIDAL MICROCAVITY LASERS: FABRICATION AND OPTICAL PROPERTIES**

(Invited talk)

Pham Van Hoi, Ha Xuan Vinh, Chu Thị Thu Ha, Phạm Thu Nga, Nguyen Thu Trang, Bui Van Thien (IMS,VAST Vietnam)

(A1-14)

11: 15 – 11: 45 **THE EFFECT OF SiO_X INTERMEDIATE LAYER ON PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF EUROPIUM SILICATE THIN FILMS**

(Invited talk)

Tae Geun Kim (School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul, Korea,)

Buffet Lunch

Chairperson: Prof. Nguyen Nang Dinh (College Technology, HN)

(A1-15)

13: 30 – 14: 00 **CONTRAST AGENTS FOR MAGNETIC RESONANCE IMAGING BASED ON Fe3O4 MAGNETITE NANOPARTICLES**

(Invited talk)

Tran Hoang Hai, Le Hong Phuc, Doan Thi Kim Dung, Nguyen Thi Le Huyen, Bui Duc Long et al.(IPE, Ho Chi Minh)

(A1-16)

14: 00 – 14: 30 **RARE-EARTH IONS DOPED CHALCOGENIDE GLASSES AND THE INFLUENCES OF IMPURITIES TO MATRIX HOST**

(Invited talk)

V.G. Truong, A.M Jurdyc, B.S. Ham, B. Jacquier et al. (University of Hue,Vietnam)

(A1-17)

14: 30 – 15: 00 **SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF POLY(PARA-PHENYLENEVINYLENE)**

(Invited talk)

Pham Thi Minh Chau, Jung Il Jin (IMS, VAST Vietnam)

15: 00 – 15: 15 **Coffee break**

Chairperson*: *Prof. Tran Hoang Hai (IMS Ho Chi Minh)

(A1-18)

15: 15 – 15: 45 **EXPERIMENTAL STUDY OF 3D SELF-ASSEMBLED PHOTONIC CRYSTAL AND COLLOIDAL CORE-SHELL SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS**

(invited talk)

Pham Thu Nga, Vu Duc Chinh, Pham Thai Cuong, Nguyen Xuan Nghia, Phan Tien Dung,et. al (IMS, VAST Vietnam)

(A1-19)

15: 45 – 16: 05 **FABRICATION & INVESTIGATION ZnO NANO STRUCTURE ON AL2O3 SUBSTRACTES BY MOCVD**

Nguyen Thanh Binh, Vu Thi Bich, Bui Thi Thu Hoai (IPE, VAST),Y. Segawa (Photodynamics Research Center-RIKEN, Japan)

(A1-20)

16: 05 – 16: 25 **PHOTOLUMINESCENCE OF ZnO TETRAPOD-LIKE NANOSTRUCTURE**

Ngo Xuan Dai, Nguyen Ngoc Long, Nguyen Thi Thuc Hien (College of Natural Sciences, Hanoi)

(A1-21)

16: 25 – 16: 45 **OPTICAL PROPERTIES OF Zn1-xCoxO SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL METHOD**

Trinh Thi Loan, Le Hong Ha, Nguyen Ngoc Long, Phung Thi Huong (College of Natural Sciences, Hanoi)

(A1-22)

16: 45 – 17: 05 **A PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF Zn1-xMxO (M=Cr, Mn, Ni)**

Nguyen Minh Thuy, Do Thi Sam, Trinh Duc Thien, Phan Thanh Cong, Tran Minh Thi and Nguyen The Khoi (Pedagogic College of Hanoi)

(A1-23)

17: 05- 17: 25 **CHẾ TẠO MÀNG MỎNG SnO2 CÓ CẤU TRÚC NANO BẰNG PHUONG PHÁP SOL-GEL**

Lê Khắc Bình, Trịnh Thanh Thủy, Từ Ngọc Hân (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TpHCM)

SESSION A2 : SPECTROSCOPY OF CONDENSED MATTER AND NANO MATERIALS

August 15, 2006 (Tuesday)

Chairperson: Prof. Le Khac Binh (VNU Ho Chi Minh)

(A2-01)

13: 30 – 13: 50 **CHARACTERATION OF PVK-MEH PPV_ Alq3 – BASED OLEDS USING TRANPARENT CONDUCTING ANODE ZnO:Al**

Tran Quang Trung, Nguyen Minh Dao (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

(A2-02)

13: 50 – 14: 10 **EFFECT OF SEMICONDUCTOR-NANOPARTICALES ON PHOTOLUMINESCENCE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PVK/TiO2 COMPOSITE MATERIALS**

Pham Duy Long, Do Xuan Mai, Dang Van Thanh, Phan Viet Phong (IMS VAST)

(A2-03)

14: 10 – 14: 30 **STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF SOME CONDUCTING POLYMERS USED FOR OLED**

Nguyen Nang Dinh, Tran Chung Thuy, Dang Van Thanh (Pedagogic College, Uni. Thai Nguyen)

(A2-04)

14: 30 – 14: 50 **STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF Sb: SnO2 THIN FILMS OBTAINED BY THE SOL- GEL METHOD**

Nguyen Thanh Binh, Le Thi Thanh Binh, Le Duy Khanh, Nguyen Ngoc Long (College of Natural Sciences Ha Noi)

(A2-05)

14: 50 – 15: 10 **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZnS AND ZnS:CU, AL MATERIAL**

Do Thi Sam, Nguyen Minh Thuy and Nguyen The Khoi (Pedagogic College, Ha Noi)

15: 10 – 15: 25 **Coffee break**

Chairperson: Prof. Tran Kim Anh (IMS, VAST)

(A2-06)

15: 25 – 15: 45 **EFFECT OF PREPARATION METHOD ON PROPERTIES OF ZnO:Al FILMS**

Nguyen Van Hung, Do Danh Bich, Nguyen Thi Thanh Ha, Nguyen Dinh Lam, Luc Huy Hoang and Nguyen The Khoi (Pedagogic College Ha Noi)

(A2-07)

15: 45 – 16: 05 **PREPARING TRANSPARENT CONDUCTIVE SnO2 THIN FILM BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD**

Le Van Ngoc, Tran Tuan, Huynh Thanh Dat, Le Tai Huan, Tran Huu Hung, Pham Ngoc Hien (College of Natural Sciences HCM)

(A2-08)

16: 05 – 16: 25 **LUMINESCENT PROPERTIES OF SnO2NANOWIRES PREPARED BY THERMAL EVAPORATION**

Le Duy Khanh, Nguyen Thanh Binh, Le Thi Thanh Binh, Nguyen Ngoc Long (College of Natural Sciences Ha Noi)

(A2-09)

16: 25 – 16: 45 **SURFACE EFFECT AND NANOPARTICLE MATERIALS IN MEA (MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY)**

Nguyen Manh Tuan, Nguyen Hoang Tuyen, Nguyen Dinh Thanh (IPE Ho Chi Minh)

(A2-10)

16: 45 – 17: 05 **SYNTHESIS OF Cr-DOPED Mg2SiO4 (FORSTERITE) BY USING TWO PRECURSOR METHODS**

Dao Quoc Huong, Pham Gia Ngu (IOC, VAST)

(A2-11)

17: 05 -17:25 **STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF SOL-GEL SPIN-COATING PREPARED ZINC OXIDE FILMS**

Luong Tien Tung, Nguyen The Khoi, Nguyen Van Hung, Luc Huy Hoang, Nguyen Thi Thanh Ha, Nguyen Thi Thu Hang and Dinh Thi Phuong Nga (Pedagogic College, Ha Noi)

August 16, 2006 (Thusday)

Chairperson: Prof. Trinh Duc Quang (University of Hue)

(A2-12)

08: 00 – 08: 25 **OPTICAL PROPERTIES OF ZnO:CO FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD**

(Invited talk)

Luc Huy Hoang, Nguyen the Khoi, Nguyen Trong Dung, W. Pacuski, Luong Tien Tung and Nguyen Van Hung (Pedagogic College, Hanoi)

(A2-13)

08: 25 – 08: 45 **OPTICAL PROPERTIES OF ZnO NANOWIRE SYNTHESIZED BY VAPOR DEPOSITION WITH NiO-CATALYST**

Doan Manh Ha, Nguyen Thi Thuc Hien, Nguyen Thi Phuong Mai, Ngo Xuan Dai (College of Natural Sciences, Hanoi, Vietnam)

(A2-14)

08: 45 – 09: 05 **FABRICATION, OPTICAL PROPERTIES OF ZnO NANOSTRUCTURES**

Man Hoai Nam, Tran Kim Anh, Dinh Xuan Loc and Le Quoc Minh (IMS, VAST)

(A2-15)

09: 05 – 09: 25 **PHOTOLUMINESCENCE of ZnO NANOSTRUCTURE PREPARED BY CATALYST - ASSISTED VAPOR - LIQUID - SOLID TECHNIQUE**

Tran Thi Quynh Hoa, Ta Dinh Canh, Nguyen Ngoc Long and Nguyen Viet Tuyen (College of Natural Sciences, Hanoi)

(A2-16)

09: 25 – 09: 45 **INVESTIGATING THE OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF METAL OXIDE THIN FILMS BY SCOUT**

Le Thuy Thanh Giang, Tran Quang Trung, Vo Thi Mai Thuan (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

09: 45 – 10: 00 **Coffee Break**

Chairperson: Prof. Pham Thu Nga (IMS, VAST)

(A2-17)

10: 00 – 10: 20 **CVD PREPARED Mn-DOPED ZnO NANOWIRES**

T. L Phan, R. Vincent, D. Cherns, and N. X. Nghia (Bristol Uni. UK)

(A2-18)

10: 20 – 10: 40 **ANALYSIS OF THE KINETICS OF THE COLORATION - BLEACHING PROCESSES ON ELECTROCHROMIC DEVICES**

Le Van Ngoc, Tran Tuan, Huynh Thanh Dat, Nguyen Van Den, Nguyen Ngoc Thuy Trang. (College of Natural Sciences Ho Chi Minh)

(A2-19)

10: 40 – 11: 00 **INVESTIGATING ITO FILM BY USING ELLIPSOMETRY**

Tran Quang Trung, Le Khac Binh, Nguyen Dang Khoa, Vo Thi Mai Thuan (College of Natural Sciences HCM)

(A2-20)

11: 00 – 11: 20 **THE SIMULATION OF THE MAGNETRON SPUTTERING PROCESS FOR AL2O3 THIN FILM**

Giang van Phuc, Le Vu Tuan Hung, Nguyen Van Den, Huynh Thanh Dat (An Giang University, An Giang)

(A2-21)

11: 20 – 11: 40 **DESIGNING THE OPTICAL DIELECTRIC MULTILAYER THIN FILM BY GENETIC ALGORITHMS**

Le Vu Tuan Hung, Nguyen Van Den, Huynh Thanh Dat (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

Buffet Lunch

Chairperson: Tran Tuan (College of Natural Sciences, HCM)

(A2-22)

13: 30 – 13: 50 **A COMPARISION ABSORBED DOSES OF TLD-100 AND MTS-N IN THERMAL NEUTRON FIELD AT RESEARCH NUCLEAR REACTOR DALAT- VIETNAM**

Bui The Huy, Huynh Thi Bao Chau, Nguyen Xuan Hai, Pham Dinh Khang (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

(A2-23)

13: 50 – 14: 10 **SYNTHESIS OF TiO2 NANOPARTICLES DISPERSED IN ACID OLEIC**

Tran Quang Trung, Pham Thi Nhu Quynh (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

(A2-24)

14: 10 – 14: 30 **TIN HARNESS THIN FILMS**

Tran Quang Trung and Vo Thi Anh Thu (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

(A2-25)

14: 30 – 14: 50 **THE INFLUEN OF Fe ON PHOTOLUMINESCENCE SPECTRUM OF THE ZnSe CRYSTAL (Zn1-xFex-Se) IN THE VISIBLE LIGHT BAND**

Pham Van Ben (College of Natural Sciences, Ha Noi)

14: 50 – 15: 00 **Coffee Break**

Chairperson: Nguyen Thuc Hien (College of Natural Sciences, H N)

(A2-26)

15: 00 – 15: 20 **EFFECT OF HEAT TREATMENT ON UV-Vis AND OPTICAL PROPERTIES OF PHOTOCATALYTIC TIO2 THIN FILMS**

Vu Thi Hanh Thu, Nguyen Huu Chi, Tran Tuan, Le Van Hieu, Nguyen Thanh Thuy, Đinh Cong Truong (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

(A2-27)

15: 20 – 15: 40 **SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF CdS:Mn2+ AND CdS:Mn2+/ZnS CORE/SHELL QUANTUM DOTS**

Pham Thu Nga, Vu Duc Chinh, Chu Viet Ha, Vu Thi Hong Hanh, Vu Thi Kim Lien, Pham Thai Cuong, C.Barthou, P.Benalloul (IMS, VAST)

(A2-28)

15: 40 – 16: 00 **THE OPTICAL PROPERTIES OF THE THERMOLUMINESCENCE MATERIAL BASE ON IN-HOUSE PREPARED LITHIUM BORATE**

Bui The Huy , Huynh Ky Hanh , Tong Van Tuat, Ha Xuan Vinh, Huynh Thi Bao Chau , Vu Quoc Viet, Vo Thi Thu Ha (IMS , Nha Trang)

(A2-29)

16: 00 – 16: 20 **ROLE OF ALKALI IONS IN THE THERMOLUMINESCENCE OF NATURAL VIETNAMESE QUARTZ**

Tran Ngoc, Nguyen Manh Son ,Vu Xuan Quang (University of Hue)

(A2-30)

16: 20 – 16: 40 **THERMOLUMINESCENT PROPERTIES OF Li2B4O7 DOPED METAL IMPURITIES**

Ngo Quang Thanh, Nguyen Thi Thu Oanh, Ta Quang Thao, Phan Tien Dung, Vu Xuan Quang.(IMS, VAST)

(A2-31)

16: 40 – 17: 00 **NATURAL RADIOACTIVITY IN SOME ANCIENT CERAMIC SAMPLES BY ALPHA COUNTING USING SCINTILLATION SCREEN ZnS:Ag**

Huynh Ky Hanh, Phan Tien Dung, Vu Quoc Viet, Tong Van Tuat (IMS Nha Trang)

(A2-32)

17: 00 – 17: 20 **SYNTHESIS OF TiO2 POUROUS THIN FILMS BY SOL-GEL METHOD**

Tran Quang Trung, Huynh Kim Khuong (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

August 17, 2006 (Thusday)

Chairperson: Prof. Nguyen Quang Liem (IMS, VAST)

(A2-33)

08: 00 – 08: 20 **SOME SPECTROSCOPIC INVESTIGATION ON CHROMIUM SILICA SOL-GEL GLASSES AFTER HEATING**

Vu Phi Tuyen, Nguyen Trong Thanh, Nguyen Thu Trang (IMS, VAST)

(A2-34)

08: 20 – 08: 40 **SYNTHESIS AND STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF PhTEOS ORMOSIL THIN FILMS**

Vu Thi Thuy Duong, Khuc Quang Dat, Nghiem Thi Ha Lien, N. Xuan Nghia, Nguyen Tat Thanh, Tran Hong Nhung (IPE, VAST)

(A2-35)

08: 40 – 09: 00 **RAMAN STUDY ON SPINTRONIC MATERIAL ZnO: Mn**

Nguyen Thi Thuy Lieu, Phan The Long, Nguyen Xuan Nghia (Post & Telecommunication IOT Ha Noi)

(A2-36)

09: 00 – 09: 20 **NANO PARTICALE MATERIALS AND APPLICATION FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)**

Nguyen Manh Tuan, Nguyen Hoang Tuyen, Nguyen Dinh Thanh (IPE Ho Chi Minh, VAST)

(A2-37)

09: 20 – 09: 40 **OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PEROVSKITE La0.67-xLi3xTiO3 SOLID ELECTROLYTE THIN FILMS GROWN BY ELECTRON BEAM EVAPORATION**

Pham Duy Long, Do Xuan Mai, Dang Van Thanh and Le Dinh Trong (IMS,VAST)

(A2-38)

09: 40 – 10: 00 **THERMOELECTRIC AND OPTICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTAL (Bi,Sb)2Te3**

Ngo Thu Huong (College of Natural Sciences, Ha Noi)

10: 00 – 10: 10 **Coffee Break**

Chairperson: Prof. Tran Hong Nhung (IPE, VAST)

(A2-39)

10: 10 – 10: 30 **DEPENDENCE OF CRYSTAL STRUCTURE AND GRAIN BOUNDARY OF La0.7Ca0.3MNO3 + 3%Al2O3 NANOCOMPOSITE ON ANNEALINGTEMPERATURE**

P.T. Phong, N.V. Khiem, N.X. Phuc, D.H. Manh, LV. Hong, N.Chanh (IMS VAST)

(A2-40)

10: 30 – 10: 50 **SOME PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SILVER NANOCRYSTALLINE MATERIAL**

Le Thi Cat Tuong, Phan Vinh Phuc, Phan T. Ngoc Bich (IMS VAST)

(A2-41)

10: 50 – 11: 10 **EFFECTS OF Sr SUBSTITUTION ON CRYSTALLINE STRUCTURE AND RAMAN SPECTRA OF La2-xSrxNiO4**

Tran Dang Thanh, Nguyen Xuan Nghia, Nguyen Van Minh and Le Van Hong (IMS, VAST)

(A2-42)

11: 10 – 11: 30 **SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ANATASE-TiO2 AND TiO2: CO+2 THIN FILMS**

Do Danh Bich, Nguyen Dinh Hung, Nguyen Cao Khang and Nguyen The Khoi (Pedagogic College, Hanoi)

(A2-43)

11: 30 – 11: 50 **PHOTOCATALYTIC TIO2 THIN FILMS FABRICATED BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING**

Vu Thi Hanh Thu, Nguyen Huy Chi, Tran Tuan, Le Van Hieu, Nguyen Chi Tam et al.(College of Natural Sciences, HCM)

Buffet Lunch

Chairperson: Prof. Ngo Quoc Buu (Nha Trang IMS)

(A2-44)

13: 30 – 13: 50 **PREPARATION AND CHARACTERISTIC OF THERMOLUMINESCENT MATERIAL LiF:Mg, Ti**

Vu Thi Thai Ha, Nguyen Thi Quy Hai and Nguyen Ngoc Long (Institute of Materials Science)

(A2-45)

13: 50 – 14: 10 **PREPARATION OF CdSe AND CdTe QUANTUM DOTS FROM CdO**

Ung Thi Dieu Thuy, Tran Thi Kim Chi, N.Quang Liem (IMS, VAST)

(A2-46)

14: 10 – 14: 30 **RAMAN SCATTERING FROM CdSe AND CdSe /ZnS COLLOIDAL QUANTUM DOTS (QDs) IN SOLVANT**

Le Ba Hai, Nguyen Xuân Nghia,Vu Đuc Chinh, Pham Thu Nga (IMS, VAST)

(A2-47)

14: 30 – 14: 50 **PREPARATION AND STRUCTURE RESEARCH OF Y2O3 NANOPHOSPHOR DOPED WITH Er, Tm IONS**

Nguyen Vu, L.T. Cat Tuong, N. Huu Quan, L.T. Kieu Giang and Tran. Kim Anh (IMS, VAST)

(A2-48)

14: 50 – 15: 10 **STRUCTURAL STUDIES OF A FUCOIDAN FRACTION FROM SARGASSUM POLYCYSTUM**

Nguyen Duy Nhut, Thanh Thi Thu Thuy, Bui Minh Ly, Tran Van Sung (IMS Nha Trang,)

(A2-49)

15: 10 – 15: 30 **THE ROLE OF ALKALI IONS IN THE STIMULATED LUMINESCENCE IN VIETNAM QUARTZ**

Le Van Thanh Son, Trinh Duc Quang, Vu Xuan Quang, Tran Thi Hong, Nguyen Trong Thanh, Ngo Quang Thanh

(A2-50)

15:30-13:50 **ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF VACUUM EVAPORATED VANADIUM OXIDE FILMS**

Tran Quang Hien,, Le Van Hieu, Tran Thi Thu Nhi, Nguyen Duc Hao, Nguyen Thanh Nhat Quang(Community College of Tien Giang)

15: 30 **Coffee Break**

Closing Meeting at the Plenary Session

SESSION B: OPTICS, LASERS and PHOTONICS

August 15, 2006 (Tuesday)

Chairperson: Prof. Nguyen Dai Hung (IPE, VAST)

(B-01)

13: 30 – 13:55 **AN ADAPTIVE SPECTROELLIPSOMETRIC TECHNOLOGY FOR ECOLOGICAL MONITORING OF THE WATER SYSTEMS**

(Invited talk)

F.A. Mkrtchyan, V.F. Krapivin, V.I. Kovalev, V.V. Klimov, S.P. Golovachev (Institute of Radioengineering and Electronics. Moscow, Russia)

(B-02)

13: 55 – 14:20 **LIDAR APPLICATION FOR AIR QUALITY MONITORING: CASE OF AEROSOL CHARACTERISATION AND INDUSTRIAL SITE SURVEY OF GASEOUS LEAK**

(Invited talk)

E. Frejafon, S.Geffroy, L. Ducharne (INERIS, France)

(B-03)

14: 20 – 14: 45 **PHOTONIC RESEARCH AND DEVELOPMENT IN UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA**

(Inivited talk)

Noriah Bidin (Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia)

(B-04)

14: 45 – 15:05 **STUDY THE BEHAVIOR OF LASER PLASMA IN LONGITUDINAL MAGNETIC FIELD**

Noriah Bidin, R.Qindeel, Y. Mat Daud (Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia)

15: 05 – 15: 20 **Coffee break**

Chairperson: Prof. DrSc. Dinh Van Hoang (VNU Hanoi)

(B-05)

15: 20 – 15: 45 **CHARACTERIZATION OF INTRINSIC PROPERTIES OF SMALL BIOMOLECULES**

François PIUZZI, Michel Mons, Iliana Dinicoli, Clelia Canuel, W. Chin, M.Elhanine, benjamin tardivel (CNRS, CEA, France)

(B-06)

15: 45 – 16: 10 **STRUCTURAL PROPERTIES OF BIOMOLECULES IN THE GAS PHASE: WHAT CAN WE LEARN ?**

(Invited talk)

Pierre CARCABAL (LPPM, Universite de Paris-11, France)

(B-07)

16: 10 – 16: 30 **THEORETICAL CALCULATION OF SCATTERING PARAMETERS OF SOME BIOLOGICAL TISSUES WHEN IRRADIATED BY LASER BEAMS OF WAVELENGTHS OF 780NM AND 940NM**

Tran Thi Ngoc Dung, Tran Minh Thai (College of Technology, Ho Chi Minh, Vietnam)

(B-07)

16: 30 – 16: 50 **DESIGN, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ERBIUM-DOPED POLYMER SINGLE MODE WAVEGUIDE FOR OPTICAL AMPLIFICATION AT 1540 NM**

Anh Quoc LE QUANG, Joseph ZYSS, Isabelle LEDOUX (ENS Cachan, France)

(B-09)

16: 50 – 17: 10 **WIDE RANGE WGM LASERS FROM ERBIUM/YTTERBIUM CO-DOPED PHOSPHATE GLASS MICROSPHERES**

(Invited talk)

Tran Thi Tam, Dang Quoc Trung, Le Huu Minh, Tran Anh Vu, Do Ngoc Chung and Patrice Fe'ron (College of Technology, Ha Noi)

(B-10)

17: 10 – 17: 30 **IMPROVEMENT OF THE LOCAL ERROR SPLIT-STEP FOURIER METHOD TO SOLVE THE NONLINEAR SCHRODINGER EQUATION**

Thanh Nam Nguyen, Thierry Chartier (ENSSAT, Lannion, France)

August 16, 2006 (Wednesday)

Chairperson: Prof. Nguyen The Binh (VNU Hanoi)

(B-11)

08: 00 – 08: 25 **SPECTRAL STRUCTURE AND OTHER CHARACTERISTICS OF HIGH POWER DIODE LASER BARS THAT PACKAGED IN VIETNAM**

(invited talk)

Vu Van Luc, Bernard Jounet, Luong Vu Hai Nam, Pham Van Truong and Pham Van Ben (IMS, VAST Vietnam)

(B-12)

08: 25 – 08: 45 **EXPERIMENTAL OBSERVATIONS OF FOUR-WAVE MIXING IN OPTICAL SEMICONDUCTOR AMPLIFIER (SOA).**

Vu Doan Mien and Vu Thi Nghiem (IMS, VAST Vietnam)

(B-13)

08: 45 – 09: 05 **FREQUENCY STABILIZATION OF A CONTINUOUS WAVE SINGLY RESONANT OPTICAL PARAMETRIC OSCILLATOR EMITTING IN THE RED**

T. H. My, F. Bretenaker, C. Drag, and J.-M. Melkonian (Laboratoire Aime Cotton, CNRS France)

(B-14)

09: 05 – 09: 25 **PREPARATION OF THE SINGLE MODE PLANAR OPTICAL SPLITTER MODULES AND THEIR CHARACTERIZATIONS**

Vu Doan Mien, Vu Thi Nghiem and Pham Van Truong (IMS, VAST Vietnam)

(B-15)

09: 25 – 09: 45 **HIGH POWER 780NM DFB LASER WITH 500KHz LINEWIDTH**

T-P. Nguyen, A. Klehr, O. Brox, G. Erbert, and G. Tränkle (Ferdinand Braun Institut fur Hochstfrequenztechnik, Berlin, Germany)

09: 45 – 10: 00 **Coffee break**

Chairperson:Prof. DrSc. Tran Ba Chu (MCSET, Hanoi)

(B-16)

10: 00 – 10: 30 **PHOTONICS IN INTERSTELLAR SPACE AND IN THE LABORATORY**

(Invited talk)

Philippe Brechignac (Universite de Paris-Sud, France)

(B-17)

10: 30 – 10: 50 **CHEMICAL COMPOSITION OF AGB STARS FROM HIGH RESOLUTION OPTICAL SPECTROSCOPY**

Dinh Van Trung (Institute of Astrophysics, Taiwan)

(B-18)

10: 50 – 11: 10 **HYDROCARBON FLAMES BY-PRODUCTS: LABORATORY ANALOGUES OF THE INTERSTELLAR CARBONACEOUS DUST ?**

Cao Anh Tuan , T. Pino, E. Dartois, L. d'Hendecourt, Ph. Bréchignac (LPPM, Uni. Paris-11, France)

(B-19)

11: 10 – 11: 30 **SIMULATION OF LASER BEAM PROPAGATION IN BRAIN BY METHOD MONTE CARLO and ADVANTAGE OF LASER ACUPUNCTURE IN DRUG DETOXIFICATION**

Tran Thi Ngoc Dung, Tran Minh Thai (College of Technology, Ho Chi Minh, Vietnam)

Buffet Lunch

Chairperson: Prof. Nguyen Tho Vuong (University of Hue)

(B-20)

13: 30 – 13: 55 **A EMPIRICAL METHOD IN DETERMINATION OF OPTICAL PUMP PARAMETERS FOR FLASHLAMP-PUMPED ERBIUM GLASS LASER**

(Invited talk)

Tuan Ta Van and Khoi Giang Manh (Nacentech, MST, Vietnam)

(B-21)

13: 55 – 14: 20 **OPTICAL TECHNIQUES FOR THE INVESTIGATION OF DEFECTS IN HIGH POWER LASER DIODES**

(Invited talk)

Tran Quoc Tien and Jens W. Tomm (Max-Born Institute for Nonlinear Optics & Short Pulse Spectroscopy. Berlin, Germany)

(B-22)

14: 20 – 14: 40 **RECHEARCH AND DEVELOPMENT OF DIODE-PUMPED PASSIVELY Q-SWITCHED Nd:YVO4 LAS USING Cr4+:YAG AS SATURABLE ABSORBER**

Nguyen Trong Nghia, Do Quoc Khanh, Trinh Dinh Huy, Le H. Hai, Nguyen Dai Hung (IPE, VAST Vietnam)

(B-23)

14: 40 – 15:00 **ANALYSIS OF DURATION LIMIT OF LASER PULSES EMITTED FROM A CE:LLF SHORT CAVITY**

Le Hoang Hai, Nguyen Dại Hung, Hoang Huu Hoa, Alex V. QUEMA, Nobuhiko (University Le Quy Don, Vietnam)

15: 00 – 15: 15 **Coffee break**

Chairperson: Dr. Tran Thi Tam (College of Technology, HaNoi)

(B-24)

15: 25 – 15: 50 **RANDOM LASER IN ZnO POWDER**

(Invited talk)

Nguyen The Binh, Nguyen Van Hao, Duong Vu Truong, Nguyen Thi Hang, Pham Van Thin (College of Natural Sciences, Hanoi, Vietnam).

(B-25)

15: 50 – 16: 10 **SEMICONDUCTOR SATURATED ABSORBER MIRROR (SESAM) USED FOR THE GENERATION OF MODE-LOCKING ULTRASHORT LASER PULSES AT 1064 nm**

Do Quoc Khanh, Nguyen Trong Nghia, Le Thi Thanh Nga, Vu Duong, Pham Long, Nguyen Dai Hung (IPE, VAST, Vietnam)

(B-26)

16: 10 – 16: 30 **DEVELOPMENT OF A RAPID-SCANNING AUTOCORRELATOR FOR SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF ULTRASHORT LASER PULSES**

Do Quoc Khanh, Nguyen Trong Nghia, Le Quang Phuong, Doan Hoai Son, Nguyen Dai Hung (IPE, VAST, Vietnam)

(B-27)

16: 30 – 16: 50 **DEVERLOPMENT A NEW PULSED POWER SOURCE FOR COPPER VAPOR LASER**

Nguyen Tien Tuan, Nguyen Cong Thanh, Chu Dinh Thuy and Nguyen Quang Minh (IPE, VAST, Vietnam)

(B-28)

16: 50 – 17: 10 **A DESIGN OF COMPAC POWER SUPPLY FOR FLASH LAM PUMPED PULSED Nd-YAG LASER**

Khoi Giang Manh and Tuan Ta Van (Nacentech, MST, Vietnam)

(B-29)

17: 10 – 17: 30 **DEVELOPMENT OF THE QUENCHING - CAVITY EFFECT AND ITS APPLICATIONS TO NON-MODELOCKABLE GENERATION OF PICOSECOND LASER PULSES**

Doan Hoai Son, Pham Hong Minh, Trinh Dinh Huy, Dinh Xuan Khoa, Do Q Hoa, Nguyen Dai Hung (IPE, VAST)

August 17, 2006 (Thusday)

Chairperson: Prof. Pham Van Hoi (IMS, VAST)

(B-30)

08: 00 – 08: 20 **ERBIUM DOPED MULTIPLAYER POROUS SILICON FILM FOR APPLICATION IN PHOTONIC DEVICES**

Bui Huy, Pham Van Hoi, Pham Thanh Binh, Tran Thi Cham, Le Quang Huy and Dao Tran Cao (IMS, VAST, Vietnam)

(B-32)

08: 20 – 08: 40 **APPLICATION OF DIGITAL TECHNIQUE FOR STABILIZING ERBIUM-DOPED FIBER AMPLIFIER OPERATION**

Ha Xuan Vinh, Pham Van Hoi, Tran Thi Cham, Nguyen Quoc Tuan (IMS Nha Trang, VAST, Vietnam)

(B-33)

08: 40 – 09: 00 **INVESTIGATION AND FABRICATION OF THE NANO - SIZED OPTICAL FIBER PROBE USED IN NEAR-FIELD SCANNING OPTICAL MICROSCOPE (NSOM-SNOM)**

Do Ngoc Chung, Đang Quoc Trung, Tran Thị Tam (College of Technology, VNUH, Vietnam)

(B-34)

09: 00 – 09: 20 **THE SHIFT AND WAVELENGTH CONVERSION BASED ON DFB LASER AND SOA TO USE FOR SINGLE PHOTON COMMUNICATION SYSTEM**

Luong Vu Hai Nam, Vu Van Luc, Bernard Jounet and Tran Thi Phuc (IMS, VAST Vietnam)

(B-35)

09: 20 – 09: 40 **DESIGN AND FABRICATION OF STRUCTURE OF OPTICAL SPLITTER 1X2 USING HYBRID NANO MATERIAL ASZ**

Nguyen Tat Thanh, Nguyen Thanh Binh, Nguyen Thanh Huong, Duong Thanh Trung, Lam T. Kieu Giang, Le Quoc Minh (IMS, VAST Vietnam)

(B-36)

09: 40 – 10: 00 **ACHIEVEMENTS ON LASER PHYSICS AND LASER TECHNOLOGY: FROM MASER TO GRASER**

Nguyen Tho Vuong (University of HUE, Vietnam)

10: 00 – 10: 15 **Coffee break**

Chairperson: Prof. Ta Van Tuan (Nacentech, MST)

(B-37)

10: 15 – 10: 40 **A DEVICE FOR OBSERVING THERMAL IMAGES PROJECTED WITH CO2 LASER**

Pham Trong Hien, Tran Ba Chu, Hoang Đuc Manh, Le Trong Thiep (Institute of Electronics and Telecom., Hanoi, Vietnam)

(B-38)

10: 40 – 11:00 **THE RAMAN LASER WITH DIFFERENT PUMP POWERS**

Le MinhTuan, Ho Quang Quy, Chu Van Lanh (University of VINH)

(B-39)

11:00 – 11: 20 **RAMAN STIMULATED SCATTERING IN THREE-DIMENSIONAL APPROACH**

Chu Van Lanh, Dinh Xuan Khoa, Ho Quang Quy (University of VINH)

(B-40)

11: 20 – 11: 40 **INVESTIGATING PULSE DEFORMATED BY SATURABLE ABSORBER AND THE ACTIVE MEDIUM THE CPM DYE RING LASER**

Dinh Xuan Khoa, Tran Manh Hung (University of VINH)

Buffet Lunch

Chairperson: Prof. Dinh Xuan Khoa (University of Vinh)

(B-41)

13: 30 – 13: 50 **SIMULATION REDISTRIBUTION OF LASER BEAM FROM NONLIEAR RESONATOR**

Ho Quang Quy, Tran Ba Chu, Mai Luu, Tran Ngoc Truoi (Institute of Applied Physics, Hanoi, VietNam)

(B-42)

13: 50 – 14: 10 **OPTICAL BOUNDARY LAYER OF A BEAM IN TUBAL MEDIUM**

Le Thi Quynh Anh, Nguyen Van Den, Ton That Quy, Nguyen Thanh Nhat Quang (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh)

(B-43)

14: 10 – 14: 30 **THE SEMI-STATISTICAL APPROXIMATION FOR THE SECOND HARMONIC GENERATION PUMPED BY THE ARBITRARY PULSE**

Tran Hai Hung, Ho Quang Quy (University of VINH, Vietnam)

(B-44)

14: 30 – 14: 50 **SEMI-CLASSICAL THEORY FOR DISTRIBUTED-FEEDBACK LASER**

Cao Thanh Le, Dao Xuan Hoi (Pedagogic College of HATINH)

(B-45)

14: 50 – 15: 10 **INFLUENCE OF NRZ CODE IN OPERATION OF DFB LASER WITH MULTI-SECTIONS**

Nguyen Van Phu, Dinh Van Hoang (University of VINH, Vietnam)

(B-46)

15: 10 – 15: 30 **CHIRP AND TECHNIQUE OF CHIRP COMPENSATION IN LASER RESONATOR**

Giang Manh khoi, Trinh Dinh Chien (College of Natural Sciences, HN)

15: 30 **Coffee Break**

Closing meeting at the Plenary Session

SESSION C: PHOTONIC APPLICATIONS

August 16, 2006 (Wednesday)

Chairperson: Prof. Nguyen Van Den (VNU Ho Chi Minh)

(C-01)
08: 00 - 8: 20 **INFRARED POLARIZATION SPECTROSCOPY OF PHENANTHRENE**

Le Thanh Tu, Erik W. Thulstrup, Duong Ai Phuong (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh, Vietnam)

(C-02)
08: 20 - 8: 40 **FT-IR, FT-RAMAN SPECTRA AND AB INITIO-RHF, DFT-B3LYP CALCULATIONS OF URIC ACID**

Nguyen Hoang Truc, Le Van Truc, Huynh Thanh Dat, Nguyen Van Den (Pedagogic College of Ho Chi Minh, Vietnam)

(C-03**)**
08: 40 - 09: 00 **IDENTIFICATION OF SOME SEAWEED PHYCOCOLLOIDS BY USING OF FTIR, FT-RAMAN AND 13C NMR**

Tran Thi Thanh Van, Vo Mai Nhu Hieu, Bui Minh Ly (IMS, VAST, NhaTrang)

(C-04)
09: 00 - 09: 20 **INVESTIGATION OF ON-LINE ARSENIC SPECIATION ANALYSIS BY HYPHENATED TECHNIQUE HPLC-UV-HG-AAS**

Nguyen Dinh Thuat, Bui Minh Ly, Ngo Quoc Buu, Le Lan Anh et al. (IMS, VAST, Nha Trang, Vietnam)

(C-05)
09: 20 - 09: 40 **DESIGN AND CONSTRUCTION OF THE 3D COMPUTER**

Pham Hoang Minh, Nguyen Duc Thanh, Pham Hong Duong (IMS, VAST)

09: 40 - 09: 55 **Coffee Break**

Chairperson: Prof. Nguyen The Khoi (VNU Hanoi)

(C-06)
09: 55 - 10: 15 **DOSIMETRIC AND OTICAL CHARACTERISTICS OF THERMOLUMINESCENT MATERIAL LI2B4O7: Cu**

Ngo Quang Thanh, Nguyen Trong Thanh, Vu Xuan Quang, Nguyen The Khoi (IMS, VAST, Vietnam)

(*C-07)*

10: 15 - 10: 35 **THERMOLUMINESCENT CHARACTERS OF CaSO4: Dy SINTERED DOSIMETER FOR RADIATION DOSIMETRY**

Le Van Tuat, Nguyen Van Tao, Nguyen Van Suu, Ngo Quang Thanh (University of HUE, Vietnam)

(*C-08)*

10: 35 - 10: 55 **TL_ SOFTWARE FOR SIMULATION AND KINETIC ANALYSIS OF THE THERMOLUMINESCENCE GLOW CURVES**

Vinh Hao, Tong Van Tuat, Ngo Van Tam (Nha Trang IMS, VAST Vietnam)

(*C-09)*

10: 55 - 11: 15 **THE RESEARCH, DESIGN, AND MANUFACTURE OF HIGH TEMPERATURE CONTROLLER FOR SYSTEM MAKING LUMINESCENT POWDER SAMPLES ZnS: Cu,Mn BY CERAMIC METHOD WITH SMALL CONSUMPTION OF POWER**

Nguyen Duy Tien, Pham Van Ben (College of Natural Sciences, Hanoi)

(*C-10)*

11: 15 - 11: 35 **SOME THERMOLUMINESCENCE DATING IN GO THAP SITE**

Nguyen Quang Mien and Bui Van Loat (Institute of Archaeology, Hanoi)

Buffet Lunch

Chairperson: Prof. Chu Dinh Thuy (IPE, VAST)

(*C-11)*

13: 30 - 13: 50 **SOME RESULTS DEVELOPED FROM THE SIMULATION OF LASER RADIATION PROPAGATION WITH DIFFERENT WAVELENGTH IN AEROSOL OF DIFFERENT WIDTHS, DENSITY, SIZE DISTRIBUTION.**

Pham Vu Thinh, Tran Thi Phuc, Doan Tung Anh (Military Center for Science, Engineering and Technology, Hanoi, Vietnam)

(*C-12)*

13: 50 - 14: 10 **THE APPLICATION DIODE LASER IN STUDY AEROSOL OF MEDIUM AND ACHIEVE RESULTS**

Ha Cong Nguyen, Vu Van Luc, Tran Thi Phuc, Luong Vu Hai Nam (Military Center for Science, Engineering and Technology, Hanoi, Vietnam)

(*C-13)*

14: 10 - 14: 30 **THE STUDY ON THE EXTINCTION PROPERTIES OF THE LASER BEAM**

Bui Thi Thanh Lan, Chu Dinh Thuy, Le Hong Khiem (University of Mining and Geology, Hanoi, Vietnam)

(*C-14)*

14: 30 - 14: 50 **SIMULATION AND INVESTIGATION OF TISSUE OPTICAL ALBEDO BY MONTE CARLO METHOD**

Huynh Quang Linh, Huynh Thi Thu Thuy, Truong Thi Minh Uyen (College of Technology, Ho Chi Minh, Vietnam)

(*C-15)*

14: 50 - 15: 10 **ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG MONTE CARLO ĐỂ XÁC ĐỊNH ĐẶC TÍNH QUANG CỦA MẪU NƯỚC**

Nguyen Tuan Anh, Dang Xuan Cu (Nacentech, MST, Vietnam)

15: 10 - 15: 25 **Coffet Break**

Chairperson: Dr. Dang Xuan Cu (Nacentech, MST)

(*C-16)*

15: 25 - 15: 45 **MULTIPOLE SEMICONDUCTOR-LASER EQUIPMENT WITH WAVELENGTH 650 nm AND ITS APPLICATION IN WOUND HEALING TREATMENT AT CENTRAL MILITARY HOSPITAL 108**

Nguyen Trong Luu, Nguyen thi Phuong Chi and Le Phuoc Lam (Central Military Hospital 108, Hanoi, Vietnam)

(*C-17)*

15: 45 - 16: 05 **BUILDING A LASER PUMPED-FLUORESCENCE SPECTROMETRY SYSTEM BASED ON SPECTROGRAPH GDM-1000**

Nguyen The Binh, Nguyen Anh Tuan, Nguyen Van Hao, Duong Vu Truong, Pham Quoc Trieu (College of Natural Sciences, Hanoi, Vietnam)

(*C-18)*

16: 05 - 16: 25 **WAVEMETER BASED ON LITTROW GRATING CONFIGURATION**

Do Quang Hoa, Vu Duong, Dang Duc Manh, Totaro Imasaka (IPE, VAST)

(*C-19)*

16: 25 - 16: 45 **PHASE-SPACE TOMOGRAPHY: METHOD OF EXTRACTING INFORMATION FROM PARTIALLY COHERENT WAVEFIELDS**

Vo Trong Nghia, CQ Tran, Tran Quang Trung, K.A.Nugent (College of Natural Sciences, Ho Chi Minh, Vietnam)

(*C-20)*

16: 45 - 17: 05 **EVALUATE KUBELKA-MUNK THEORY IN OFFSET PRINTING**

Nguyen Trong Khoa, Dinh Son Thach (Laboratory for Nano-Technology, Ho Chi Minh, Vietnam)

August 17, 2006 (Thusday)

Chairperson: Prof. Do Van Xe (University of CanTho)

(*C-21)*

08: 00 - 08: 30 **PROBLEM IN TEACHING - LEARNING SPECTROSCOPY FOR THE PHYSICS STUDENTS OF EDUCATIONAL SCHOOL IN MEKONG DELTA**

(Invited talk)

Nguyen Thi Thu Thuy, Nguyen Hong Nhung, Le Thanh Binh (Pedagogic College, University of CanTho)

(*C-22)*

08: 30 - 08: 50 **DESIGN AND FABRICATION OF SOME EQUIPMENTS FOR TEACHING GEOMETRICAL OPTICS AND MECHANIC IN PHYSICS AT HIGH SCHOOL**

Nguyen Manh Thao, Ngo Mai Thanh, Pham Hong Hung and Dang Thuy Nga (Pedagogic College, HaNoi)

(*C-23)*

08: 50 - 09: 10 **AN ALL SOLID LASER KIT FOR EDUCATION AND TRAINING ON PHOTONICS AND LASERS IN UNIVERSITIES**

Do Quoc Khanh, Nguyen Trong Nghia, Pham Long, Trinh Dinh Huy, Philippe Brechignac, N. The Binh, Nguyen Dai Hung (IPE, VAST, Vietnam)

(*C-24)*

09: 10 - 09: 30 **DESIGNING A VIRTUAL LABORATORY IN PHOTOREFLECTANCE**

Nguyen Thi Ngoc Ha, Truong Kim Hieu, Tran Duy Hoa (College of Natural Sciences, HoChi Minh, Vietnam)

(*C-25)*

09: 30 - 09: 45 **SIMULATION AND LOCK-IN PHASE ANALYSIS IN PHOTOREFLECTANCE MODULATION SPECTROSCOPY OF GAAS, INP AND HETEROJUNCTION STRUCTURE. $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/GaAs$**

Pham thanh Tam, Nguyen Thi Ngoc Ha, Truong Kim Hieu (College of Natural Sciences, HoChi Minh, Vietnam)

(*C-26)*

09: 45 - 10: 00 **PHOTOLUMINESCENCE AND PHOTOREFLECTANCE INVESTIGATION OF HETEROJUNCTION STRUCTURE $Ga_{1-x}Al_xAs(n^+)/GaAs(p^-)/GaAs(p^+)$**

Huynh Sa Hoang, Truong Kim Hieu, Le Hong Vu, Vuong trung Kien (College of Natural Sciences, HoChi Minh, Vietnam)

10: 00 - 10: 15 **Coffee Break**

Chairperson: Prof. Huynh Thanh Dat (VNU Ho Chi Minh)

(*C-27)*

10: 15 - 10: 35 **BISTABILITY OF ALTERNATING NANO-PLATES OF NONLINEAR MATERIALS**

Vu Ngoc Sau, Ho Quang Quy , Nguyen Thi Thanh Tam, Truong Thi Anh Dao (Military Center for Science, Engineering and Technology, Hanoi, Vietnam)

(*C-28)*

10: 35 - 10: 55 **THE BISTABILITY OF FABRY-PEROT ETALON EMBEDDED DICLOROETHANE**

Ho Quang Quy, Tran Ba Chu, Nguyen Van Hoa (Military Center for Science, Engineering and Technology, Hanoi, Vietnam)

(*C-29)*

10: 55 - 11: 15 **KHÔI PHỤC THIẾT BỊ LASER CO_2 Y TẾ, THỰC NGHIỆM VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG**

Hoang Duc Manh, Vu Huu Khanh (Military Center for Sciences, Engineering and Technology, Hanoi, Vietnam)

(*C-30)*

11: 15 - 11: 35 **NGHIÊN CỨU THIẾT KẾ HỆ QUANG HỌC THAY ĐỔI TRƯỜNG NHÌN CHO THIẾT BỊ ẢNH NHIỆT Ở VÙNG PHỔ 8 - 12μmm.**

Dang Ngoc Son, Tran The Anh, Nguyen Duc Thang (Military Center for Sciences, Engineering and Technology, Hanoi, Vietnam)

Buffet Lunch

Chairperson: Prof. Duong Ai Phuong (VNU Ho Chi Minh)

(*C-31)*

13: 30 - 13: 50 **FABRICATION OF TEMPERATURE SENSORS BASED ON FIBER BRAGG GRATING**

Tran Thi Tam, Tran Thanh Cong, Vu Doan Mien, Tran Anh Vu, Đo Ngoc Chung, Đang Quoc Trung (College of Technology, VNUH, Hanoi, Vietnam)

(*C-32)*

13: 50 - 14: 10 **STRAIN SENSORS USING FIBER BRAGG GRATING TECHNOLOGY**

Tran Anh Vu, Dang Quoc Trung, Le Huu Minh, Do Ngoc Chung, Tran Thi Tam (IMS, VAST, Vietnam)

(*C-33)*

14: 10 - 14: 30 **IMPROVEMENT OF TEMPERATURE SENSITIVITY OF FIBER-BRAGG-GRATING SENSORS USING LARGE THERMAL EXPANSION COEFFICIENT MATERIAL SUBSTRATES**

Nguyen Thu Trang, Do Thanh Huu, Pham Van Hoi, Pham Thanh Binh, Ha Xuan Vinh, Chu Thị Thu Ha (College of Technology, VNUH, Hanoi, Vietnam)

(*C-34)*

14: 30 - 14: 50 **COATINGS FOR PLASTIC LENSES**

Pham Hong Tuan, Dang Xuan Cu, Nguyen Tuan Vu (Nacentech, MST, Vietnam)

(*C-35)*

14: 50 - 15: 10 **CROSSTALK EFFECT ON THE BASIC OF THREE WAVE GUIDES**

Mai Hong Hanh and Dinh Van Hoang (College of Natural Scienecs, Hanoi, Vietnam)

(*C-36)*

15: 10 - 15: 30 **COSMETIC LASER SURGERY AT THE MILITARY CENTRAL HOSPITAL 108: RECENT RESULTS AND PROSPECTS**

Nguyen The Hung, Pham Huu Nghi, Do Thien Dan, Le Huy Tuan, Le Huu Minh, Pham Long

(*C-37)*

15: 30 - 15: 50 **CACULATING EMISSION EFFICIENCY OF COMPACT FLUORESCENT LAMP**

Tran Thi Thanh Van, Le Van Hieu, Vu Hoang Nam (Physics Falcuty, Natural Science University HoChiMinh City)

(*C-38)*

15: 30 - 15: 50 **KHẢO SÁT THÀNH PHẦN HÓA HỌC 413 SỎI NIỆU NGƯỜI VIỆT NAM BẰNG PHỔ RAMAN**

Trần Thanh Nhãn, Nguyễn Quý Đạo

15: 30 - **Coffee Break**

Closing meeting at the Plenary Session

TÍNH CHẤT QUANG HUỲNH QUANG CỦA VẬT LIỆU ZnO CẤU TRÚC NANO-TETRAPOD

Ngô Xuân Đại, Nguyễn Ngọc Long*, Nguyễn Thị Thục Hiền

Trung tâm Khoa học Vật liệu - Khoa Vật lý,
Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội
334 - Nguyễn Trãi - Hà Nội

Tóm tắt: Cấu trúc nano dạng tetrapod của vật liệu ZnO đã được tạo ra trên đế silic bằng phương pháp bốc bay nhiệt từ vật liệu nguồn là bột kẽm kim loại. Các hình ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy mỗi cấu trúc ZnO nanotetrapod có bốn chân (thanh) với đường kính 80 ÷ 300 nm và chiều dài hơn 10 micromét. Các phép đo nhiễu xạ tia X, phổ tán sắc năng lượng (EDS) cho kết quả chứng tỏ sự kết tinh tốt và độ tinh khiết cao của vật liệu ZnO cấu trúc nano chế tạo được. Phổ quang huỳnh quang đo ở 14K cho thấy có một vạch phát xạ hẹp và chiếm ưu thế tại 3.366 eV với bán độ rộng phổ là 14 meV, các đỉnh tử ngoại còn lại nằm tại vị trí 3.312, 3.238, 3.167, 3.095 eV, và một đỉnh rộng, yếu ở xung quanh 2.5 eV. Để có thể lý giải được nguồn gốc của các đỉnh phát xạ của vật liệu cấu trúc nano ZnO, các phổ quang huỳnh quang và kích thích huỳnh quang đã được đo trong khoảng nhiệt độ từ 14K đến nhiệt độ phòng.

Từ khoá: *kẽm oxit, nanotetrapod, quang huỳnh quang*

1. Mở đầu

ZnO (kẽm oxit) là vật liệu bán dẫn có nhiều đặc tính quí giá như vùng cấm thẳng (độ rộng 3.3 eV tại nhiệt độ phòng), xác suất chuyển mức quang học cao, bền vững trong môi trường hiđrô, nhiệt độ nóng chảy cao (1750 ^{o}C), không độc và giá thành rẻ. Chính vì vậy, ZnO đã được quan tâm nghiên cứu từ rất sớm và đã tìm được nhiều ứng dụng như làm vật liệu hấp thụ tia tử ngoại trong kem mỹ phẩm, thuốc sát trùng, vật liệu xúc tác trong hoá học để điều chế methanol… Thời gian gần đây, các nghiên cứu về vật liệu ZnO, đặc biệt là ZnO ở dạng cấu trúc nano (hạt nano, dây nano, thanh nano, nanotetrapod …) lại càng trở nên sôi nổi và hấp dẫn hơn do nó hứa hẹn nhiều tính chất mới và khả năng ứng dụng to lớn trong các lĩnh vực quang điện tử, hoá học, sinh học. Các hiệu ứng phát laser và các linh kiện phát quang (LEDs) ở vùng tử ngoại đã được tạo ra trên cơ sở vật liệu ZnO cấu trúc nano [1,2,3]. Tuy nhiên, cho đến nay, các tính chất phát quang của vật liệu ZnO vẫn chưa được hiểu đầy đủ, còn là chủ đề của nhiều tranh luận và sẽ tiếp tục thu hút sự tập trung nghiên cứu tỉ mỉ của các nhà khoa học trên toàn thế giới [4-7].

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày về việc chế tạo, tính chất cấu trúc, thành phần, hình thái, các phổ quang huỳnh quang của vật liệu ZnO có cấu trúc nano dạng

* E-mail: longnn@vnu.edu.vn

tetrapod. Kết quả đo quang huỳnh quang trong dải nhiệt độ 14K÷300K được tập trung phân tích và thảo luận một cách chi tiết để từ đó có thể đưa ra nguồn gốc của các đỉnh phát quang ở vùng tử ngoại của vật liệu ZnO cấu trúc nanotetrapod.

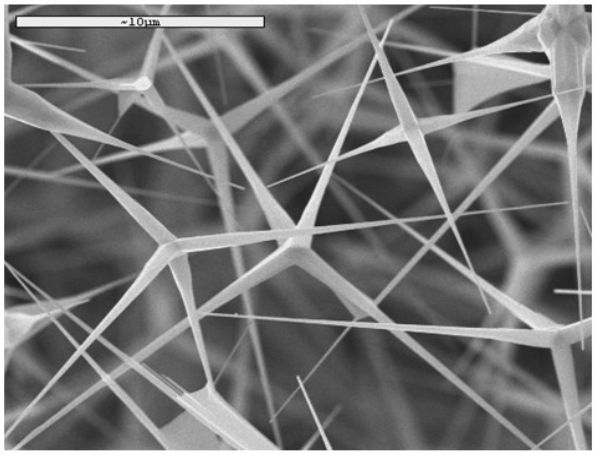
2. Thực nghiệm

Vật liệu ZnO trong báo cáo này được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong không khí với vật liệu nguồn là bột kẽm (Zn) kim loại đặt ở 900 ^{o}C. Sản phẩm vật liệu thu được là một lớp bột màu trắng tinh khiết chiều dày khoảng 0,5 mm bám đều trên bề mặt đế silic (SiO_2/Si). Chi tiết của quá trình chế tạo đã được báo cáo ở tài liệu tham khảo [8]. Chúng tôi lưu ý một điều là vật liệu ZnO trong bài báo này được tạo thành trong môi trường giàu hơi kẽm kim loại, vì vậy khả năng hình thành các vị trí kẽm điền kẽ, hoặc các nút khuyết ôxi sẽ là lớn. Các loại khuyết tật này có thể đóng vai trò là dono và làm cho ZnO là bán dẫn loại n.

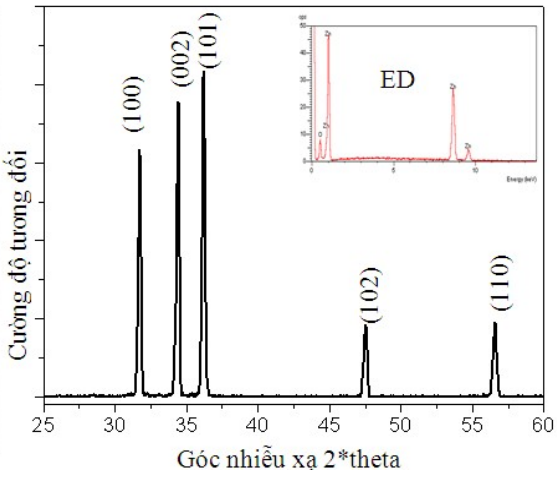
Sản phẩm vật liệu chế tạo ra được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (JEOL JMS-5410LV, có kèm chức năng đo phổ phân giải năng lượng EDS), nhiễu xạ kế tia X (Brucker D5005). Các phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang đo tại các nhiệt độ khác nhau từ nhiệt độ phòng (300K) xuống 14 K được thu nhận bởi phổ kế huỳnh quang FL3-22 Jobin-Yvon gồm hai hệ đơn sắc cách tử kép 1200 vạch/mm, ánh sáng kích thích đơn sắc bước sóng 335 nm (≈ 3.7 eV) được lấy từ một đèn xenon công suất 450 W. Mẫu vật liệu trên đế silic, ở phép đo huỳnh quang, được gắn trong một cryotstat cửa sổ thạch anh, nhiệt độ được hạ thấp và điều khiển bởi một hệ máy nén khí Heli chu trình kín và bộ điều khiển nhiệt độ LakeShore 330-Autotuning.

3. Kết quả và thảo luận

Ảnh SEM trên hình 1 cho thấy mẫu vật liệu chế tạo ra có hình thái cấu trúc dạng tetrapod, mỗi tetrapod có 4 chân hướng cân xứng ra 4 phía không gian, đường kính đầu của mỗi chân trong khoảng 80 nm đến 300 nm, chiều dài mỗi chân là trên 10 micromet. Toàn bộ lớp vật liệu màu trắng bám trên bề mặt đế Si/SiO_2 đều có hình thái đồng nhất dạng tetrapod như trên hình 1. Lớp vật liệu này được tiếp tục



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu ZnO cấu trúc nano-tetrapod



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ EDS của mẫu ZnO nano-tetrapod (hình nhỏ).

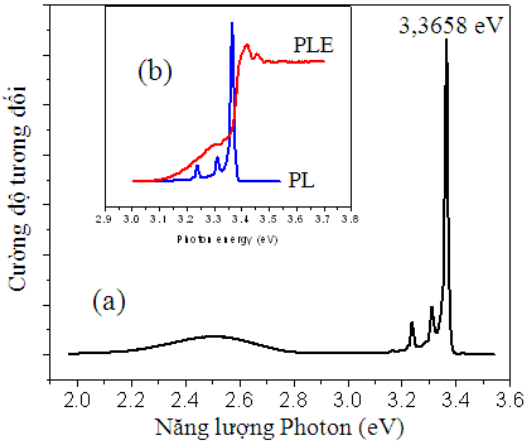
mang đi phân tích về cấu trúc tinh thể và thành phần nguyên tố.

Kết quả đo về cấu trúc tinh thể được chỉ ra trên giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 2 cho thấy mẫu vật liệu là tinh thể ZnO với cấu trúc lục giác wurzite, ngoài ra không có pha tinh thể nào khác. Các hằng số mạng xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X có giá trị phù hợp với các thông số của tinh thể ZnO chuẩn. Độ tinh khiết cao của mẫu ZnO nanotetrapod còn được chứng tỏ hơn qua phổ phân giải năng lượng EDS trên hình 2 (hình nhỏ): không phát hiện thấy nguyên tố lạ nào khác xuất hiện trong mẫu ngoài 2 nguyên tố Zn và O. Kết quả của các phép đo trên là những đảm bảo mang tính cơ sở cho việc phân tích các phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) của mẫu vật liệu ZnO cấu trúc nanotetrapod.

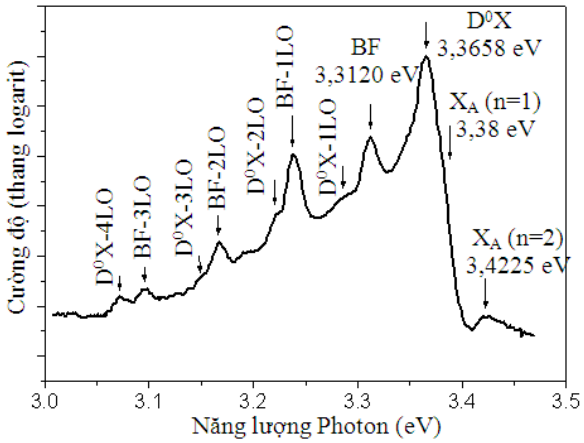
Phổ PL đo tại 14K của mẫu ZnO nanotetrapod được chỉ ra trên hình 3 cho thấy có một đỉnh phát xạ hẹp tại 3,3658 eV, bán độ rộng của đỉnh là 14 meV. Đỉnh phát xạ mạnh và độ rộng hẹp chứng tỏ mẫu ZnO nanotetrapod có chất lượng quang học tương đối tốt. Phổ PL và PLE của đỉnh phát xạ vùng xanh lá cây đo tại 14K được vẽ cùng trên đồ thị (b) của hình 3 cho thấy các đỉnh phát xạ ở vùng tử ngoại (UV) có nguồn gốc từ các tái hợp bờ vùng trong tinh thể ZnO.

Để có thể quan sát rõ hơn của các đỉnh phát xạ bờ vùng, phổ PL ở 14K được vẽ theo thang logarit cơ số 10 của trục cường độ tương đối (trục dọc) như trên hình 4. Các ký hiệu trên hình 4 tương ứng với các dự đoán ban đầu về nguồn gốc của các đỉnh phát xạ: X_A (n=1 hoặc n=2) là exciton tự do ở mức cơ bản (n=1) hoặc mức kích thích thứ nhất (n=2), D^0X là exciton liên kết với donor trung hoà, BF ứng với tái hợp của điện tử liên kết trên donor với lỗ trống ở vùng hoá trị, LO là ký hiệu của phonon quang dọc có năng lượng xấp xỉ 72 meV [9]. Các đỉnh cách đều nhau và nằm thấp dần về phía năng lượng thấp được cho là các lặp lại 1, 2, 3 hay 4 phonon (LO) của các đỉnh D^0X và BF, ký hiệu tương ứng là D^0X-1LO, D^0X-2LO,…, BF-1LO, BF-2LO,…(hình 4).

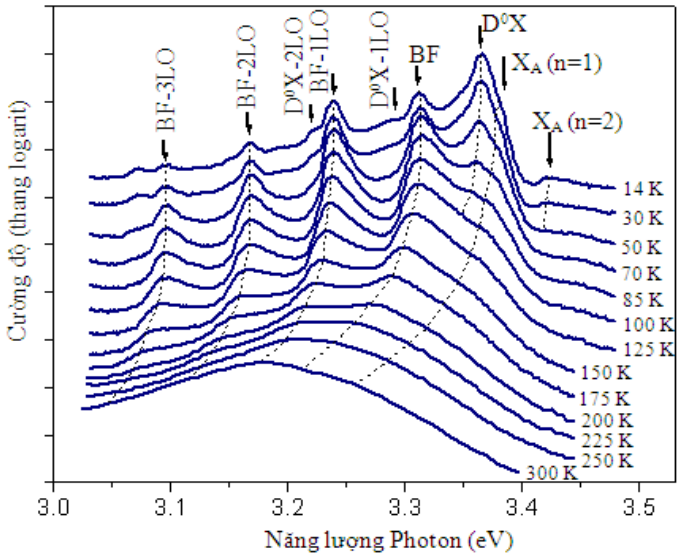
Để chứng minh cho các dự đoán về nguồn gốc các đỉnh phát xạ vùng UV, sự tiến triển theo nhiệt độ từ 14K đến 300K của phổ PL đã được quan sát và minh hoạ trên hình 5.



Hình 3. (a)Phổ PL trong vùng UV và vùng nhìn thấy tại 14 K, (b) Phổ PL vùng UV và phổ PLE của đỉnh phát xạ màu xanh (≈2,5 eV)tại 14 K.



Hình 4. Phổ PL ở 14K trong vùng UV, trục cường độ được lấy theo thang logarit cơ số 10 của cường độ phát xạ để dễ quan sát.



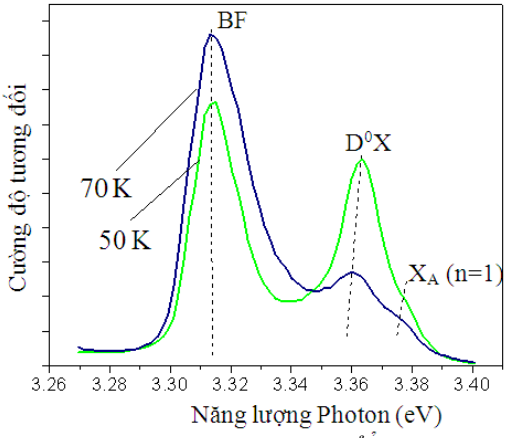
Hình 5. Sự tiến triển theo nhiệt độ từ 14 K đến 300 K của phổ PL vùng UV của mẫu ZnO nano-tetrapod. Các phổ được lấy ở thang logarit cơ số 10 và được sắp xếp chồng lên nhau theo chiều thẳng đứng để thuận tiện theo dõi.

Khả năng tồn tại các trạng thái exciton ở nhiệt độ thấp và cả ở nhiệt độ phòng trong bán dẫn ZnO là rất cao do đây là bán dẫn $A_{II}B_{VI}$ vùng cấm rộng có năng lượng liên kết excition tự do là 60 meV (ứng với nhiệt độ dập tắt xấp xỉ 700K). Các exciton tự do rất "nhạy cảm" với sự hoàn hảo của tinh thể, nó có xu hướng bị liên kết xung quanh các tạp chất hoặc các sai hỏng trong bán dẫn. Trong trường hợp ZnO nano-tetrapod hình thành trong điều kiện giàu hơi kẽm, như đã đề cập ở phần trước, sẽ là có cơ sở khi cho rằng trong số các exciton tự do được hình thành (X_A) có nhiều exciton liên kết với donor trung hoà (D^0X) và tạo ra đỉnh phát xạ hẹp ở nhiệt độ thấp. Năng lượng liên kết của các exiton liên kết thường không lớn (cỡ từ vài meV đến 20 meV), nhỏ hơn năng lượng liên kết của exciton tự do trong ZnO (60 meV), vì vậy đỉnh D^0X sẽ giảm nhanh khi nhiệt độ tăng, như được thể hiện trên hình 5. Đến nhiệt độ 100 K hầu như không còn nhận thấy dấu vết của D^0X trên phổ PL. Đồng thời với sự giảm của đỉnh D^0X là sự xuất hiện rõ hơn của đỉnh exciton tự do X_A (n=1) ở bờ vai phía năng lượng cao của D^0X trên phổ PL. Hiện tượng này là kết quả của việc D^0X khi bị phân rã do kích thích nhiệt sẽ chuyển thành exciton tự do và dono. Có thể nhìn thấy khá rõ vị trí đỉnh phát xạ của exciton X_A (bờ vai) trên các phổ PL tại nhiệt độ 50, 70K (hình 5,6). Đỉnh phát xạ X_A (n=2) với năng lượng lớn hơn X_A (n=1) là ~ 42 meV ở phổ PL đo tại 14K trên hình 4 được qui cho tái hợp của exciton tự do A trong trạng thái kích thích đầu tiên. Nếu thừa nhận mô hình nguyên tử hiđrô cho exciton tự do, từ hiệu năng lượng của mức kích thích thứ nhất và mức cơ bản ta có thể suy ra năng lượng liên kết của exciton A là 56 meV. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của nhóm tác giả ở [10]. Từ hình 5 có thể thấy rằng đỉnh X_A (n=1) dịch dần về phía năng lượng thấp khi tăng nhiệt độ và vẫn còn tồn tại đến nhiệt độ phòng. Ở nhiệt độ cao, đỉnh X_A trộn lẫn với đỉnh BF trình bày dưới đây.

Theo những thông tin tốt nhất của chúng tôi, cho đến nay vẫn còn những kết luận khác nhau xung quanh nguồn gốc của đỉnh phát xạ mà được chúng tôi ký hiệu là BF trong các phổ PL (hình 4, 5, 6). Có hai nguồn gốc khác nhau chính được qui cho đỉnh BF là: (1) do lặp lại phonon của tái hợp phát xạ exciton tự do X_A (một số

tác giả cho là lặp lại phonon TO, số khác cho là lặp lại phonon LO) [4,5], (2) do tái hợp điện tử-lỗ trống từ một mức liên kết (là mức dono hoặc accepto) với lỗ trống hoặc điện tử tự do [6,7]. Chúng tôi nghiêng về cách lý giải thứ hai. So sánh phổ PL tại hai nhiệt độ 50K và 70K trên hình 6 thấy rằng cường độ đỉnh X_A giảm trong khi cường độ đỉnh BF lại tăng. Thông thường thì đỉnh phát xạ lặp lại phonon phải giảm theo đỉnh phát xạ không phonon.

Vật liệu ZnO nanotetrapod trong trường hợp của chúng tôi được dự đoán là có nồng độ khuyết tật dono tương đối cao năng điện tử bị bắt bởi các tâm dono nông sau đó tái hợp phát xạ với lỗ trống ở vùng hoá trị là lớn. Vì vậy đỉnh phát xạ bờ vùng BF (Bound-to-Free) dần chiếm ưu thế trong phổ PL khi nhiệt độ tăng và tiếp tục tồn tại ở nhiệt độ phòng cùng các lặp lại phonon của nó. Chính điều này góp phần làm cho đỉnh phát huỳnh quang ở vùng tử ngoại tại nhiệt độ phòng của vật liệu ZnO có sự mở rộng bất đối xứng về phía năng lượng thấp (hình 5). Tuy không thật rõ nhưng chúng tôi đã có thể quan sát thấy dấu hiệu của đỉnh hấp thụ tương ứng với chuyển mức BF trên các phổ PLE, điều này cũng ủng hộ thêm giả thiết của chúng tôi về nguồn gốc của đỉnh BF.



Hình 6. So sánh sự thay đổi cường độ của các đỉnh X_A, D^0X và BF trong phổ PL đo tại 50 K và 70 K.

4. Kết luận

Vật liệu ZnO cấu trúc nanotetrapod được chế tạo bằng phương pháp bốc bay bột kẽm kim loại trong không khí thể hiện tính kết tinh tốt, độ sạch cao, khả năng phát huỳnh quang mạnh. Phổ huỳnh quang của vật liệu đã được phân tích và từ đó rút ra nguồn gốc của đỉnh phát xạ tử ngoại tại nhiệt độ phòng là sự tổng hợp của tái hợp exciton tự do, tái hợp của điện tử liên kết với tâm dono với lỗ trống tự do ở vùng hoá trị và các lặp lại phonon của chúng. Một số tính chất huỳnh quang của vật liệu ZnO cấu trúc nano vẫn còn là vấn đề mở và cần được quan tâm nghiên tỉ mỉ hơn.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn PGS. TS. Lê Văn Vũ về phép đo nhiễu xạ tia X, cảm ơn CN. Hoàng Đức Anh về phép chụp ảnh SEM. Công trình này được hỗ trợ bởi đề tài nghiên cứu cơ bản cấp nhà nước mã số 811304.

Tài liệu tham khảo

1. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, Science 292, 1897 (2001)
2. H. Cao, Y.G. Zhao, S.T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang, Phys. Rev. Lett. 82 No. 11, 2278 (1999)
3. R. Konenkamp, R. C. Word, and M. Godinez, Nanoletters, 5 (10), 10.1021, (2005)

4. Hsu-Cheng Hsu, Wen-Feng Hsieh, Solid State Comm., 131, 371 (2004)
5. Chun Li, Guojia Fang, Fuhai Su, Guohua Li, Xiao Guang Wu and Xing Zhong Zhao, Nanotech. 17, 3740 (2006)
6. Q. X. Zhao, M. Willander, R. E. Morjan, Q-H. Hu,and E. E. B. Campbell, Appl. Phys. Lett., 83 No.1, 165 (2003)
7. Dean P.G., Faulkner R.A., Appl. Phys. Lett. 14, 210, (1969)
8. N. X. Dai, N. T. T. Hien, and N. N. Long, VNU. Journal of Science, Math.-Phys., T.XX, No 3AP, 38 (2004)
9. R. P. Wang, G. Xu and P. Jin, Phys. Rev. B 69, 113303 (2004)
10. Shan W., Walukiewicz W., Ager III J.W., Yu K.M., Yuan H.B., Xin H.P., Cantwell G., and Song J.J., Appl. Phys. Lett. 86, 191911, (2005).

PHOTOLUMINESCENCE OF ZnO TETRAPOD-LIKE NANOSTRUCTURE

Ngo Xuan Dai, Nguyen Ngoc Long, Nguyen Thi Thuc Hien

Center for Materials Science, Faculty of Physics,
Hanoi University of Science, Vietnam National University
334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi

Abstract: Tetrapod-like nanostructure of zinc oxide material has been grown on silicon substrates by thermal evaporation method from zinc metal powder as the source material. Scanning electron microscopy (SEM) clearly showed each of the ZnO tetrapod-like structure composed of four legs (rods) with diameter in range of 80 ÷ 300 nm and length of more than ten micrometers. X-ray diffraction, and energy dispersive spectrum (EDS) measurements gave the results indicated the good crystallinity and high purity of the fabricated ZnO nanostructure. The photoluminescence spectrum measured at 14 K showed a sharp and dominant emission line at 3.365 eV with full-with at half maximum of 14 meV, other ultraviolet peaks at 3.312, 3.238, 3.167, 3.095 eV and a broad, weak peak at around 2.5 eV. In order to interpret the origin of the emission peaks of the ZnO nanostructured material, the photoluminescence and photoluminescence excitation spectra were measured in the temperature range from 14 K to the room temperature.

TÍNH CHẤT QUANG CỦA $Zn_{1-x}Co_xO$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT

Trịnh Thị Loan, Nguyễn Ngọc Long, Lê Hồng Hà, Phùng Thị Hương

Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN - ĐHQG - Hà Nội
334 - Nguyễn Trãi - Hà Nội

Tóm tắt: Các mẫu ôxít kẽm pha tạp coban $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = 0,01 và 0,10) đã được tổng hợp bằng quá trình thuỷ nhiệt ở 150°C và 200°C trong 1 giờ. Cấu trúc tinh thể, kích thước, hình dạng mẫu tổng hợp được xác định qua giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh SEM. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của các mẫu tổng hợp đã được khảo sát ở các nhiệt độ khác nhau. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang cho thấy ion Co^{2+} định xứ ở vị trí tứ diện trong tinh thể.

Từ khoá: *Phương pháp thuỷ nhiệt, phổ huỳnh quang, $Zn_{1-x}Co_xO$.*

1. Mở đầu

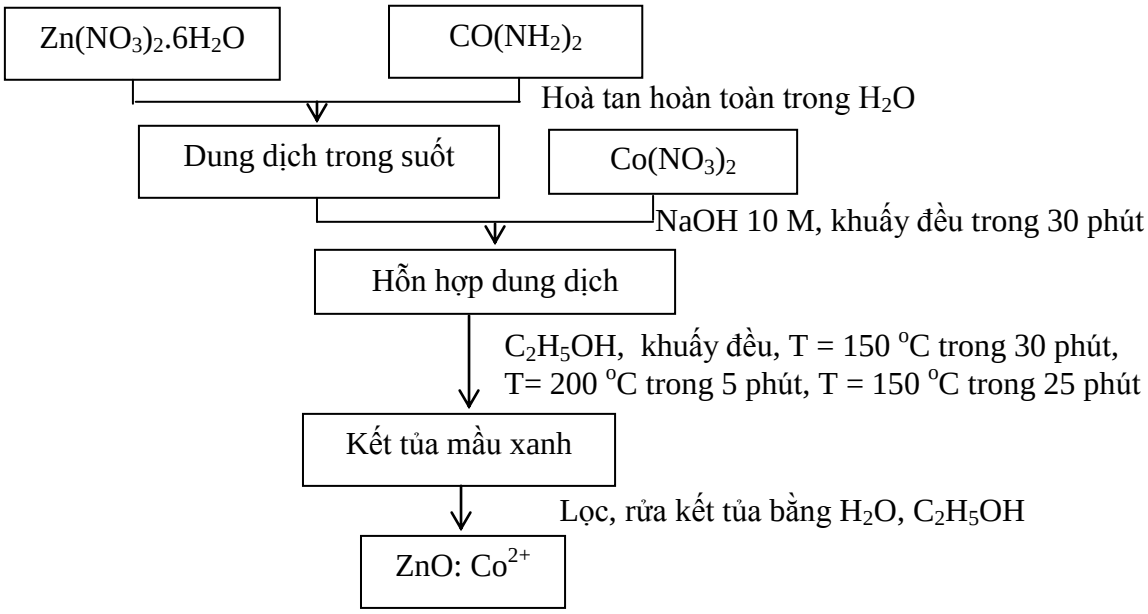
Trong những năm gần đây, vật liệu ZnO đã thu hút sự chú ý của nhiều nhóm nghiên cứu bởi các tính chất quý báu cũng như khả năng ứng dụng của nó [1, 2]. Đặc biệt khi được pha tạp kim loại chuyển tiếp như Mn, Co, Fe…, do tương tác trao đổi giữa các hạt tải điện tự do với các ion kim loai chuyển tiếp thay thế Zn^{2+}, ngoài các tính chất của chất bán dẫn, ZnO còn có tính chất từ và được gọi là vật liệu bán dẫn từ pha loãng. Loại vật liệu này hứa hẹn nhiều khả năng ứng dụng, chúng có thể sử dụng làm vật liệu spintronics như các linh kiện phát ánh sáng phân cực, các chíp tích hợp bộ nhớ và chức năng vi xử lý, các linh kiện từ [3, 4]…

Trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu $Zn_{1-x}Co_xO$ bằng phương pháp thuỷ nhiệt (x = 0,01 và 0,10), các tính chất cấu trúc, hình thái học và huỳnh quang cũng như kích thích huỳnh quang của chúng.

2. Thực nghiệm

Các mẫu $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = 0,01 và 0,10) được tổng hợp từ $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ theo tỷ lệ mol Zn^{2+} : Co^{2+} = (1-x) : x. Quy trình tổng hợp của các mẫu được mô tả theo sơ đồ hình 1. Lấy 3,00 g $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ và 0,65 g $CO(NH_2)_2$ hoà tan hoàn toàn vào 175 ml nước cất hai lần. Cho vào hỗn hợp dung dịch đó 5,09 ml $Co(NO_3)_2$ 0,02M với mẫu x = 0,01 hoặc 5,56 ml $Co(NO_3)_2$ 0,2M với mẫu x = 0,10, khuấy đều trong 30 phút. Bổ sung một lượng dung dịch NaOH 10M, C_2H_5OH, khuấy đều và nâng nhiệt độ hỗn hợp dung dịch lên 150°C. Giữ ở nhiệt độ đó trong 30 phút, tiếp tục nâng nhiệt độ hỗn hợp dung dịch lên 200°C. Sau khi đặt ổn định ở nhiệt độ đó trong 5 phút, lại hạ nhiệt độ hỗn hợp dung dịch xuống 150°C và giữ trong 25 phút. Sau quá trình này thu được sản phẩm kết tủa màu xanh. Mẫu x = 0,10 có màu xanh đậm hơn so với mẫu x = 0,01.

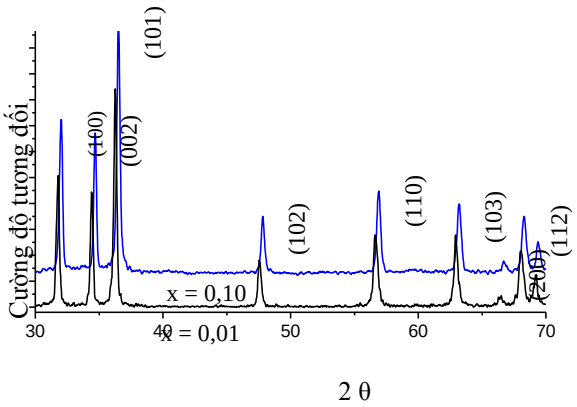
Cấu trúc tinh thể của mẫu tổng hợp được xác định qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD Brucker – AXS D5005). Hình dạng và kích thước của các mẫu được xác định qua ảnh SEM (SEM JEOL 5410 LV). Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của các mẫu được khảo sát tại các nhiệt độ khác nhau trong dải 15K ÷ 300K (FL3 – 22 Jobin Yvon Spex), nguồn kích thích là đèn xenon 450W.



Hình 1. Sơ đồ quy trình tổng hợp mẫu ZnO: Co^{2+}

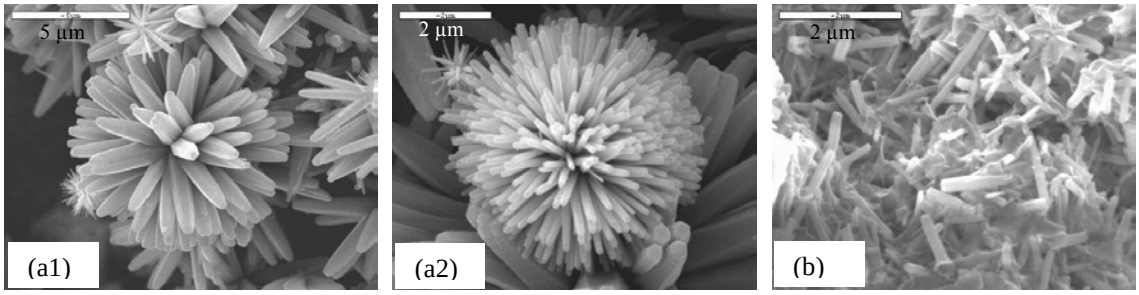
3. Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $Zn_{1-x}Co_xO$ với x = 0,01 và 0,10 đưa ra trên hình 2 đã chứng tỏ các mẫu tổng hợp có cấu trúc tinh thể lục giác loại wurtzite, đồng thời cho thấy rất rõ vị trí các đỉnh nhiễu xạ của mẫu x = 0,10 bị dịch về phía góc 2θ lớn hơn so với mẫu x = 0,01. Căn cứ vào giản đồ nhiễu xạ tia X đã tính được hằng số mạng ứng với mẫu x = 0,01 là a_1 = 3,2476 Å, c_1 = 5,2072 Å và ứng với mẫu x = 0,10 là a_2 = 3,2247 Å, c_2 = 5,1664 Å. So sánh với các giá trị hằng số mạng a = 3,2498 Å, c = 5,2066 Å của tinh thể khối ZnO [5] ta thấy các giá trị hằng số mạng của mẫu x = 0,01 sai lệch không đáng kể, trong khi đó với mẫu x = 0,10 thì sự sai khác là đáng kể (a – a_2 = 0,0251 Å, b – b_2 = 0,0402 Å). Sự sai khác này chứng tỏ ion tạp Co^{2+} đã gây ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể nền ZnO. Điều đó có thể lý giải trong phối trí tứ diện, bán kính ion của Zn^{2+} là 0,60 Å và ion Co^{2+} là 0,58 Å, nên khi ion tạp Co^{2+} thay thế Zn^{2+} trong nền ZnO sẽ làm cho mạng tinh thể co lại, tức hằng số mạng của tinh thể giảm đi.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $Zn_{1-x}Co_xO$ với x = 0,01 và 0,10

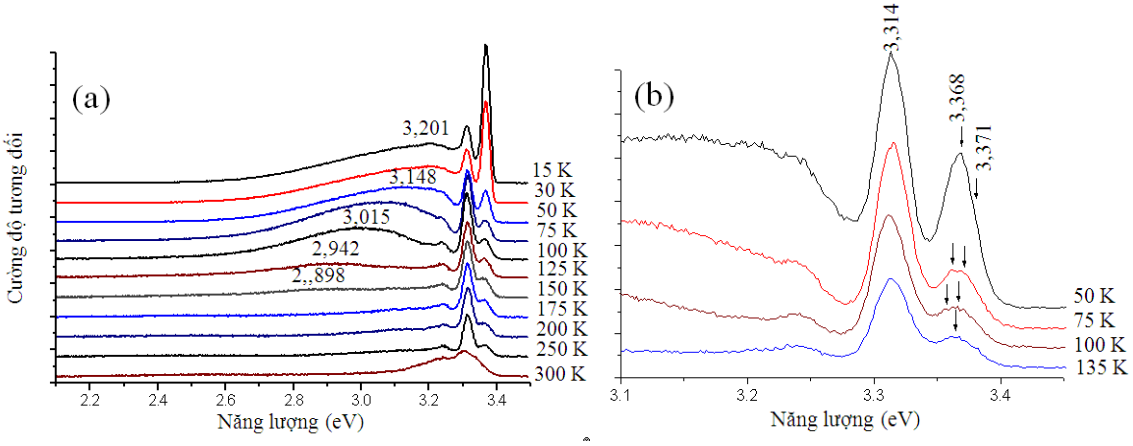
Ảnh SEM của các mẫu $Zn_{1-x}Co_xO$ với x = 0,01 và 0,10 được đưa ra trên hình 3. Với x = 0,01, mẫu tổng hợp là các thanh mọc ra từ một điểm trông như những bông hoa. Trong mẫu này bao gồm hai loại hoa, đặc trưng bởi hai loại cánh có hình dạng và kích thước khác nhau. Một loại dài khoảng 5 µm, đường kính trung bình cỡ 800 nm (hình 3a1). Loại còn lại dài khoảng 3 µm, đường kính cỡ 170 nm (hình 3a2). Với x = 0,10, mẫu tổng hợp bao gồm các thanh rời rạc, dài khoảng 2 µm với đường kính cỡ 170 nm (hình 3b).



Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu. (a1, a2): x = 0,01 và (b): x = 0,10

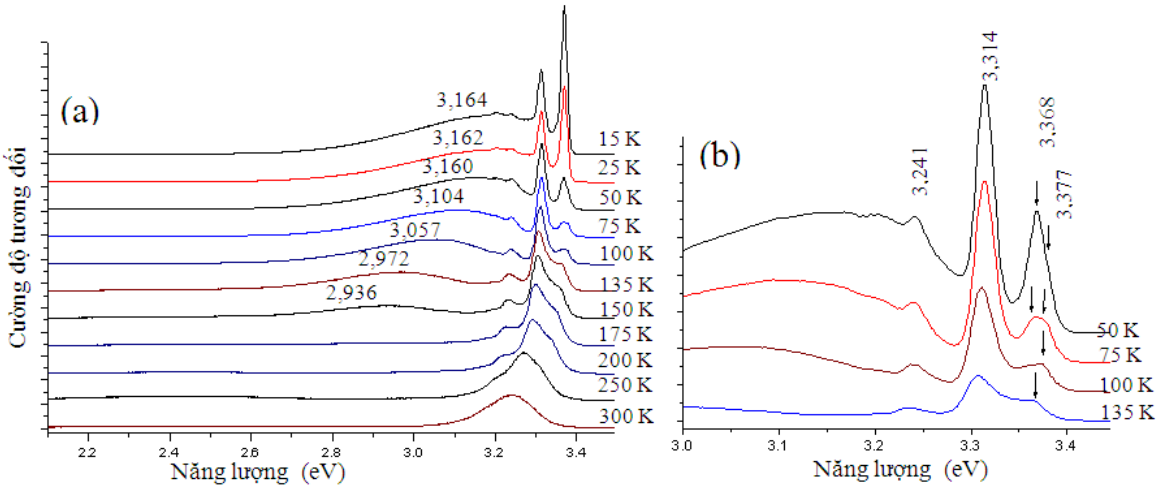
Phổ huỳnh quang của mẫu $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = 0,01 và 0,10) tổng hợp đã được khảo sát trong dải nhiệt độ 15K ÷ 300K với các năng lượng kích thích khác nhau. Tín hiệu huỳnh quang thu được nằm trong hai vùng, vùng một thuộc dải 2,10 eV ÷ 3,45 eV, vùng hai thuộc dải 1,65 eV ÷ 2,00 eV. Trước tiên, tập trung nghiên cứu tín hiệu huỳnh quang thu được trong vùng một. Hình 4a đưa ra các phổ huỳnh quang của mẫu ứng với x = 0,01, kích thích tại 3,815 eV, đo ở các nhiệt độ khác nhau. Tại nhiệt độ 15K, trên phổ huỳnh quang quan sát thấy 2 đỉnh phát xạ hẹp 3,368 eV, 3,312 eV và một đỉnh phát xạ dải rộng có cực đại ở 3,201 eV. Khi nhiệt độ tăng, cường độ của các đỉnh huỳnh quang giảm và vị trí đỉnh dịch về phía năng lượng thấp. Ở nhiệt độ 50K, trên phổ huỳnh quang xuất hiện một đỉnh mới 3,242 eV. Tăng nhiệt độ lên 75K lại xuất hiện thêm một đỉnh mới khác 3,371 eV. Khi nhiệt độ đo mẫu càng tăng thì sự thể hiện của hai đỉnh mới này càng rõ nét (hình 4b).

Đỉnh phát xạ hẹp 3,368 eV (15 K) bị dập tắt rất nhanh theo sự tăng của nhiệt độ. Đến nhiệt độ 135K, nó hầu như không còn được quan sát thấy (hình 4b). Đỉnh phát xạ này gây bởi sự tái hợp bức xạ của các exciton liên kết với dono trung hoà (D^oX) [2,6]. Đỉnh phát xạ hẹp 3,312 eV (15 K) bị dập tắt chậm hơn rất nhiều so với đỉnh



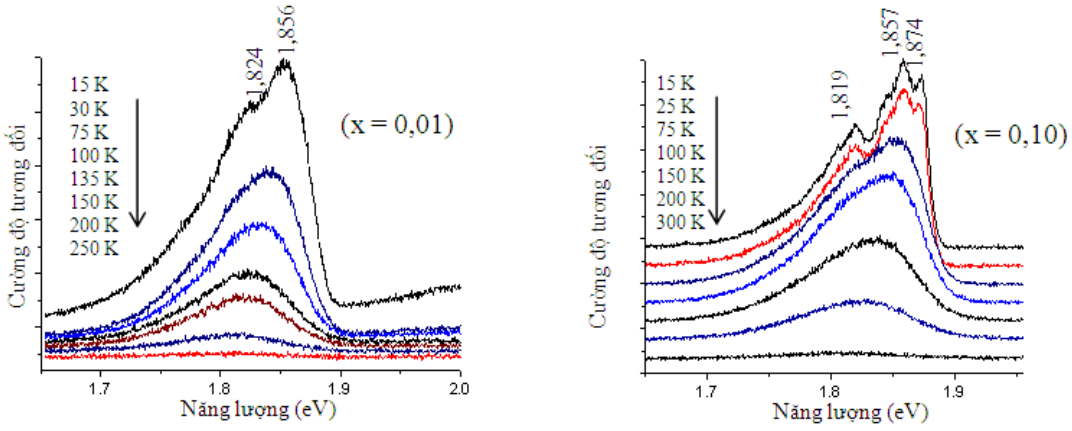
Hình 4. Phổ huỳnh quang của mẫu x = 0,01 đo ở các nhiệt độ khác nhau, E_{ex}= 3,815 eV

3,368 eV (15 K) theo sự tăng của nhiệt độ và tồn tại cho đến nhiệt độ phòng. Đỉnh này có nguồn gốc từ sự tái hợp bức xạ của một hạt tải điện liên kết trên một sai hỏng và một hạt tải điện tự do (BF) [6]. Khi nhiệt độ tăng, dải rộng 3,201 eV (15 K) bị dịch mạnh về phía năng lượng thấp và tồn tại cho đến nhiệt độ 150 K (hình 4a). Đỉnh này do sự tái hợp bức xạ của các cặp dono – aceptor (DAP) tạo ra [6]. Tương tự như các đỉnh phát xạ khác, khi nhiệt độ tăng, đỉnh 3,242 eV (50 K) cũng bị dịch về phía năng lượng thấp. Đáng lưu ý, ở cùng một nhiệt độ đo khoảng cách giữa đỉnh này và BF luôn không đổi, cỡ 71 meV xấp xỉ bằng năng lượng của phonon quang dọc học, nên có thể gắn đỉnh 3,242 eV (50 K) với lặp lại phonon LO của BF [6]. Đỉnh phát xạ ở năng lượng cao nhất 3,371 eV (75 K), quan sát thấy khi đỉnh D^oX bị suy yếu và tồn tại cho đến nhiệt độ phòng, được giải thích là do sự tái hợp bức xạ của các exciton tự do (X_A) [2].



Hình 5. Phổ huỳnh quang của mẫu x = 0,10 đo tại các nhiệt độ khác nhau, E_{ex} = 3,815 eV

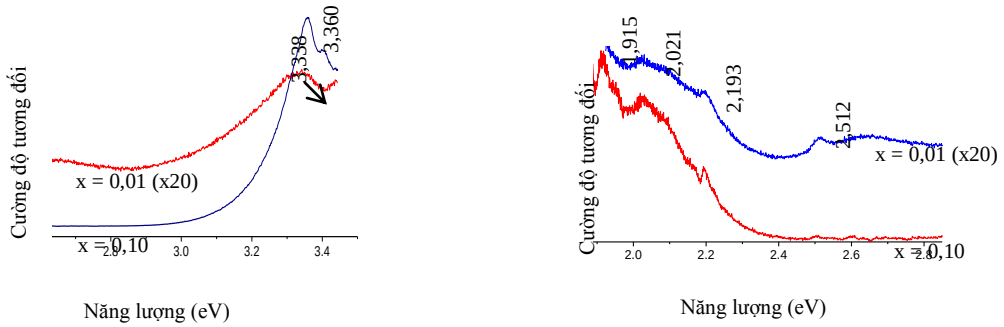
Hình 5a đưa ra phổ huỳnh quang của mẫu ứng với x = 0,10 đo tại các nhiệt độ khác nhau. Tương tự như mẫu x = 0,01, khi nhiệt độ đo mẫu tăng, cường độ của các đỉnh huỳnh quang giảm và vị trí đỉnh dịch về phía năng lượng thấp.Tại cùng một nhiệt độ đo, ta thấy vị trí các đỉnh phát xạ hẹp của mẫu x = 0,10 trùng với mẫu x = 0,01, nhưng vị trí đỉnh phát xạ dải rộng của chúng lại lệch nhau một lượng đáng kể. Vị trí đỉnh phát xạ dải rộng của mẫu x = 0,10 luôn ở phía năng lượng cao hơn so với mẫu x = 0,01 (hình 4a và 5a), nguyên nhân của hiện tượng này còn là vấn đề mở.



Hình 6. Phổ huỳnh quang đo tại các nhiệt độ khác nhau, E_{ex}= 2,194 eV

Ngoài ra, trong phổ huỳnh quang của mẫu x = 0,10 đỉnh phát xạ của exciton tự do X_A thể hiện rõ nét hơn so với mẫu x = 0,01 (hình 5b).

Các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, tín hiệu huỳnh quang thu được trong vùng một chỉ liên quan đến các quá trình tái hợp bức xạ của các hạt tải quanh bờ vùng của tinh thể nền ZnO. Tiếp theo, nghiên cứu tín hiệu huỳnh quang thu được trong vùng hai. Hình 6 đưa ra phổ huỳnh quang của mẫu x = 0,01 và 0,10 đo ở các nhiệt độ khác nhau, kích thích tại năng lượng 2,194 eV. Trên phổ huỳnh quang tại 15 K, đối với mẫu x = 0,01 quan sát thấy hai đỉnh phát xạ 1,856 và 1,824 eV. Trong khi đó với mẫu x = 0,10 quan sát thấy ba đỉnh phát xạ 1,874, 1,857 và 1,819 eV. Tại nhiệt độ 75K, các đỉnh huỳnh quang này chồng chập với nhau tạo thành một dải rộng có cực đại ở 1,842 eV đối với mẫu x = 0,01 và 1,855 eV đối với mẫu x = 0,10. Khi nhiệt độ đo tăng, cường độ của đỉnh huỳnh quang này giảm và vị trí đỉnh dịch về phía sóng dài. Các đỉnh phát xạ này được giải thích là do sự tái hợp phát xạ tổng hợp của các điện tử từ các mức kích thích $^4T_1(^4P)$, $^2T_1(^2G)$ và $^2E(^2G)$ xuống mức cơ bản $^4A_2(^4F)$ của ion Co^{2+} nằm trong trường tứ diện [7].



Hình 7. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu x = 0,01 và 0,10 đo tại 15 K, E_{em}= 1,842 eV

Hình 7 đưa ra phổ kích thích huỳnh quang lấy tại 1,824 eV, đo ở 15K của mẫu x = 0,01 và 0,10. Tương tự như phổ huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang cũng bao gồm hai vùng. Vùng một, nằm trong dải 2,6 eV ÷ 3,5 eV, có một đỉnh kích thích ở 3,360 eV đối với mẫu x = 0,10 và 3,338 eV đối với mẫu x = 0,01. Đỉnh kích thích này có nguồn gốc từ quá trình hấp thụ tạo thành các exciton tự do trong tinh thể nền ZnO [6]. Vùng hai của phổ kích thích, nằm trong dải năng lượng thấp hơn 2,15 eV ÷ 2,60 eV, bao gồm một loạt các đỉnh 1,915 eV, 2,021 eV, 2,193 eV và 2,512 eV đối với cả hai mẫu x = 0,01 và 0,10. Các đỉnh này được giải thích lần lượt là do sự chuyển dời của các hạt tải từ trạng thái cơ bản $^4A_2$ (^4F) lên các trang thái kích thích tương ứng ^2E (^2G), $^4T_1$ (^4P), $^2A_1$ (^2G) và $^2T_1$ (^2P) của ion Co^{2+} nằm trong trường tứ diện, phù hợp với các công bố [8, 9].

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự tài trợ của Hội đồng Khoa học Tự nhiên, Bộ Khoa học và Công nghệ (Chương trình Khoa học và Công nghệ nano, Đề tài 811304).

Tài liệu tham khảo

1. Y.N. Xia, P.D. Yang, Y.G. Sun, Y.Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y.D. Yin, F. Kim and H.Q. Yan, Adv. Marter. 15 (2003) 353.

2. B.P. Zhang, N.T. Binh and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1635.
3. Y.B. Zhang, S. Li, T.T. Tan, H.S. Park, Solid State Commun. 137 (2006) 142.
4. H. Ndilimabaka, S. Colis, G. Schmerber, D. Müller, J.J. Grob, L. Gravier, C. Jan, E. Beaurepaire, A. Dinia, Chem. Phys. Lett. 421 (2006) 184.
5. A.N. Baranov, G.N. Panin, Tae Wong Kang, Young - Jeioh, Nanotechnology 16 (2005) 1918.
6. N.N. Long, T.T. Loan, L.H. Hà, N.A. Bang, Báo cáo hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI, (2006) 142.
7. P. Lommens, P.F. Smet, C.M. Donega, A. Meijerink, L. Piraux, S. Michotte, S. Mátéfi - Tempfli, D. Poelman, Z. Hens, J. Lumin 118 (2006) 245.
8. P. Koidl, Phys. Rev. 15 (1977) 2493.
9. J. Ferguson, D.L. Wood and L.G. Van Unitert, J. Chem. Phys. 51 (1969) 2004.

OPTICAL PROPERTIES OF $Zn_{1-x}Co_xO$ SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL METHOD

Trinh Thi Loan, Nguyen Ngoc Long, Le Hong Ha, Phung Thi Huong

Faculty of Physics, Ha Noi University of Science
334 Nguyen Trai Str., Thanh Xuan, Ha Noi, Viet Nam

Abstract: Cobalt doped zinc oxide samples $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = 0.01, 0.10) have been synthesized by a hydrothermal process with $Zn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, NH_4OH, $CO(NH_2)_2$ and C_2H_5OH at 150 ^oC for 1h. Powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize crystalline structure, size and morphology of the samples. Photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectra of synthesized samples were investigated at different temperatures. The observed PL and PLE spectra are characterized of tetrahedral Co^{2+} in crystals.

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF $Zn_{1-x}M_xO$ (M=Cr, Mn, Ni)

Nguyen Minh Thuy*, Do Thi Sam, Trinh Duc Thien, Phan Thanh Cong, Tran Minh Thi and Nguyen The Khoi.

Faculty of Physics, Hanoi University of Education, Vietnam

Abstract: In this paper we report our study on optical properties of $Zn_{1-x}M_xO$ (M=Cr, Mn, Ni; x=0÷15%), prepared by forced hydrolysis method. Annealing process strongly affects on the properties of the sample. With low annealing temperature (less than 450°C), all obtained samples are single phase with hexagonal crystal structure. The dopant concentration (x) affects the value of the lattice constants. This shows that intermetalic ions had substituted for the site of semiconductor ZnO. The X ray diffraction patterns and the SEM figures show that the particle's size is about 30÷70 nm. Raman patterns (with exciting wave length of 6328 Å) show the shift of 383 cm^{-1} peak (correspond to the A1 oscillation mode) to lower frequencies when the dopant concentration increases.

Keywords: *Semiconductors, transition metal, photoluminescence emission,Raman*

1. Introduction

ZnO is a direct band gap (Eg=3,35 eV) semiconductor which is piezoelectric and has been used for gas sensing, surface acoustic wave devices, varistors, and transparent thin film transistors. Diluted magnetic semiconductors (DMSs) are formed by partial substitution of the cations of the host semiconductors with small amount of magnetic transition-metal (TM) ions. With charge and spin degrees of freedom in a single substance, DMSs have attracted a great deal of attention in recent years as enabling materials in the emerging field of "spintronics" [1,2].

DMSs have extensively been studied for over two decades as a kind of important materials for the development of spintronics. Adding the spin degrees of freedom to charge-based electronics will introduce more capabilities and performance in devices.

Most of the hosts for DMS materials have been non-oxide AII-BVI semiconductors, however, Mn-doped ZnO thin film has recently been reported as a new class of DMS materials [3,4]. ZnO-based DMS materials are currently of great interest since it has recently been predicted that Mn-doped ZnO can be ferromagnetic with high Curie temperature over 300K if doped into p-type [5].

In this report we present details on the optical properties of $Zn_{1-x}M_xO$ (M=Cr, Mn, Ni; x=0÷15%), prepared by forced hydrolysis method.

* E-mail: congthuymaithu@yahoo.com

2. Experiment and discussion

2.1. Preparation of samples.

ZnO and $Zn_{1-x}(TM)_xO$ powders were synthesized by forced hydrolysis method. Used chemicals were $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ and $Cr(NO_3)_3$. All of them were of analytical grad purity. Catalyst and other chemicals were propandiol $C_2H_4(OH)_2$, ammoniac NH_4OH 80%, pure water, alcohol 99.5% and silicon. After separately washing process, obtained solution was annealed for about 2h at different temperatures: 300, 450, 800, 1000^oC.

The microstructure and crystallization of the products were further examined by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). Optical properties of samples were investigated using Raman spectrum (RS) and photoluminescence measurements (PL).

2.2. Structure characters of samples.

Figure 1 shows SEM images of ZnO powder annealed at 300^0C (in the left) and at 500^0C (in the right). One can see that the grains in sample are not uniform. The diameters of the grains are mainly distributed in the range of 40-70 nm. The average value of grains diameters does not clearly depend on annealing temperatures.

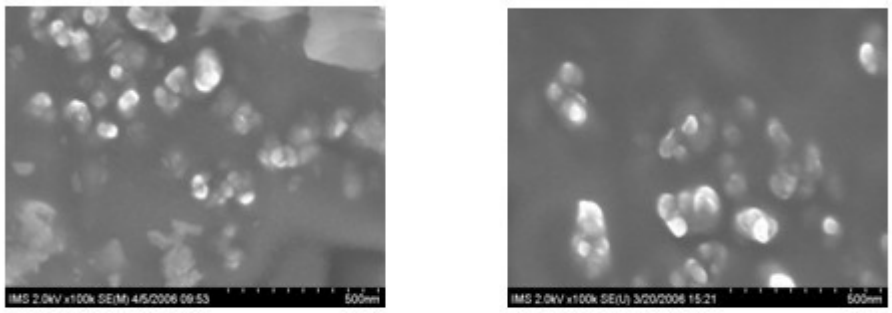


Figure 1. SEM images of ZnO annealed at 300^0C (left) and 500^0C (right)

Figure 2 shows the XRD patterns of nanocrystalline ZnO powders annealed at 500^0C (in the left) and at 1000^0C (in the right). They indicate that these ZnO powder are highly crystallized in wurtzite structure. An analysis showed that the spacing between adjacent lattice planes is slightly smaller than that of conventional ZnO powder. This decrease of lattice parameters of nanocrystalline ZnO powder may be due to a compressing effect related to a surface energy increase as the grain surface increases.

From the relationship between crystal grain size and X-ray line broadening, described by Scherrer's equation, the average grain size of the ZnO was evaluated to be about 35 nm (using the diffraction line 002, at $34{,}48^0$). This value is slightly increased with the increasing of annealing temperature.

After partial substitution of Zn by Cr, the XRD patterns (see figure 3) show that the samples annealed at 800^0C (in the left) contain also a small amount of $ZnCr_2O_4$ spinel phase. XRD patterns of samples annealed at 400^0C show no $ZnCr_2O_4$ spinel phase, in other word, the material is in pure wurtzite phase.

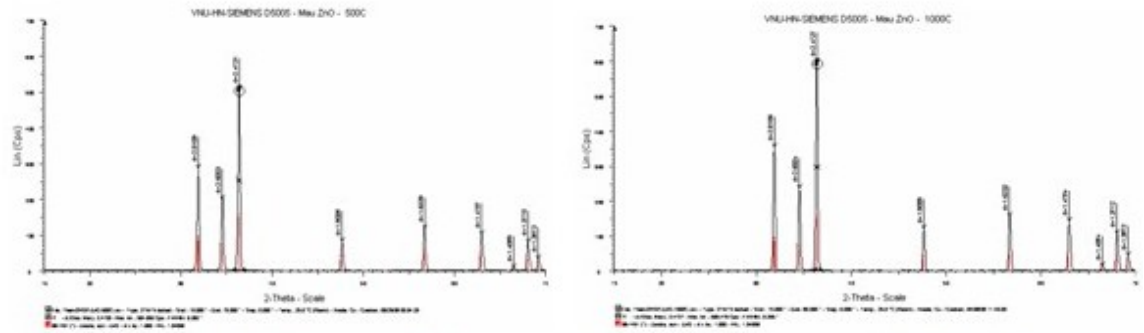


Figure 2. XRD pattern of ZnO annealed at 500^{0}C (left) and 1000^{0}C (right)

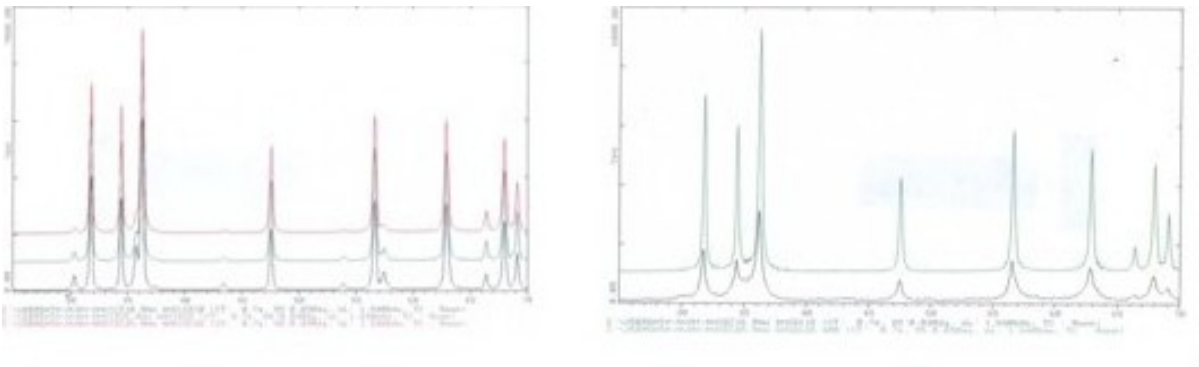


Figure 3. XRD pattern of $Zn_{1-x}Cr_xO$ annealed at 800^{0}C (left, top down x= 0.025; 0.05; 0.10) and at 400^{0}C (right, x = 0.025; 0.15)

Figure 4 shows XRD pattern of $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x=0,10) annealed at 450^{0}C, which confirms that the wurtzite structure is not distorted by 10% Ni substitution. XRD patterns of samples with different amounts of Cr or Ni show that the lattice parameters of $Zn_{1-x}(TM)_xO$ slightly increased with x. This change is in correspondence with the fact that ionic radii of Ni^{2+} (0,69 Å) and Cr^{2+} (0,62 Å) are larger than that of Zn^{2+} (0,60 Å), This allows us to deduce that Ni^{2+} or Cr^{2+} has been substituted for Zn^{2+} in the cell.

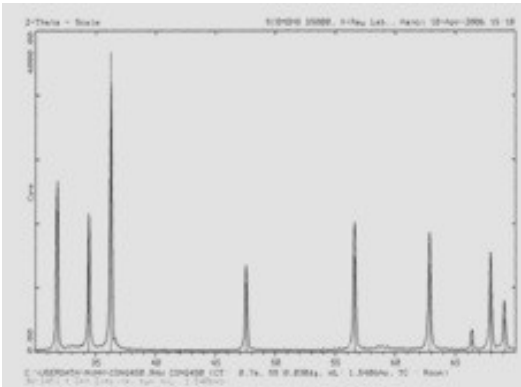


Fig. 4. XRD pattern of $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$ annealed at 450^{0}C

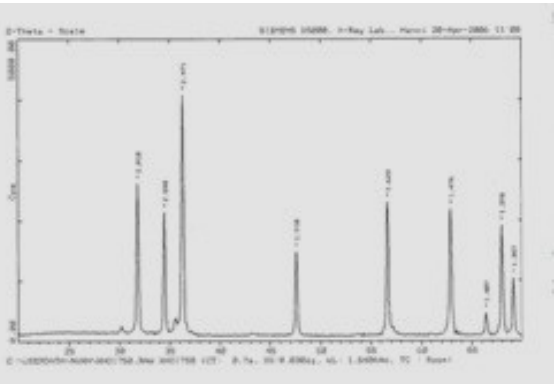


Fig. 5. XRD pattern of $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ annealed at 750^{0}C

The relative intensities of XRD peak 100, 002, 101, 102 in $Zn_{1-x}Cr_xO$ samples (see fig.3) suggests that the Cr substitution up to x=0,15 does not deform the crystalline lattice.

2.3. Raman spectrum measurement.

The space group of the hexagonal wurtzite ZnO belongs to C_{6v}^4, with two formula units per primitive cell. According to the group theory, single crystalline ZnO has eight sets of optical phonon modes, classified as $A_1+E_1+2E_2$ modes (Raman active), $2B_1$ modes (Raman silent), and A_1+E_1 modes (infrared active). Moreover, the A_1 and E_1 modes split into LO and TO components.

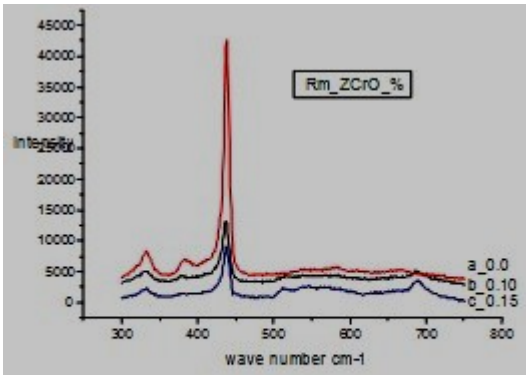


Figure 6. Raman spectra of ZnO: Cr annealed at 800^{0}C

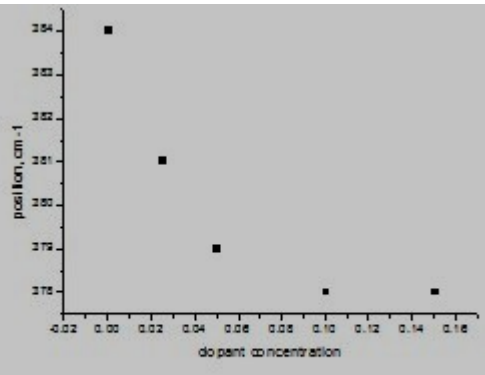


Figure 7. Position of RS-peak A1-TO depend on dopant concentration Cr

Figure 6 presents Raman spectra (RS) of $Zn_{1-x}Cr_xO$ samples annealed at 800^{0}C. It shows that the RS of pure ZnO exhibits A_1 (LO) mode at 332 cm^{-1}; A_1 (TO) mode at 383 cm^{-1}; E_2 mode at 536 cm^{-1}, E_1 (LO) mode at 666 cm^{-1}. The RS of ZnO:Cr consists all above modes and a new peak at 689 cm^{-1}, which can be related to an oscillation mode of spinel $ZnCr_2O_4$ phase. All these spectra show an absence of the E_1 mode at 580 cm^{-1}, which corresponds with the mode of oxygen deficiency [6, 7]. This indicates that samples have a good crystal quality with few oxygen vacancies.

Figure 7 shows a position of the RS peak of A_1 (TO) mode at 383 cm^{-1} with different amounts of Cr. We can see that this peak shifts to a lower frequency when

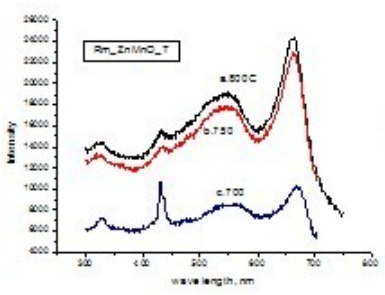
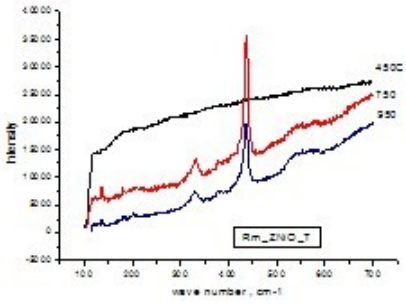
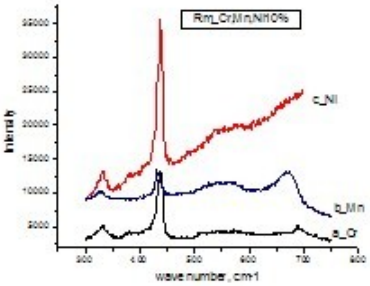


Fig.8. RS of $Zn_{1-x}Mn_xO$ x=0,1



Hình 9a. RS of $Zn_{1-x}Ni_xO$ x=0,1



Hình 9b. RS of $Zn_{1-x}M_xO$ (x=0,1 M= Cr, Mn, Ni).

x increases, the so-called redshift. This redshift has a saturated character when x=0,15, that means the substitution of Cr into ZnO lattice gets saturation when x=0,15.

The RS of $Zn_{0,9}Cr_{0,1}O$ in figure 8 shows also the redshift of A_1 (TO) mode, the shift is more visible when the annealing temperature increases. This result agrees with the XRD results and confirms that the transition metal ion has been substituted for Zn ion in the cell.

Figure 9b illustrates the RS of ZnO doped 10% Cr, Ni, Mn samples annealed at 800^0C. The RS peaks of different dopants are of the same value of wave number, however the Mn-doping makes a remarkable redshift of peak at 423 cm^{-1}. The RS was not observed in the ZnO:Cr and ZnO:Ni samples annealed at 450^0C (see figure 9a). It can be explained by an existence of photoluminescence emission in these samples.

2.4. Photoluminescence measurement.

PL spectra of $Zn_{1-x}Cr_xO$ powder excited by 337,1 Å laser beam at room temperature are presented in figure 10. There are two UV emission peaks around 3802 Å (3,27 eV) and 3947 Å (3,15 eV). They are related to a near-band edge transition of ZnO, namely, the recombination of free excitons through an exciton-exciton collision process [8] or of bounded exciton.

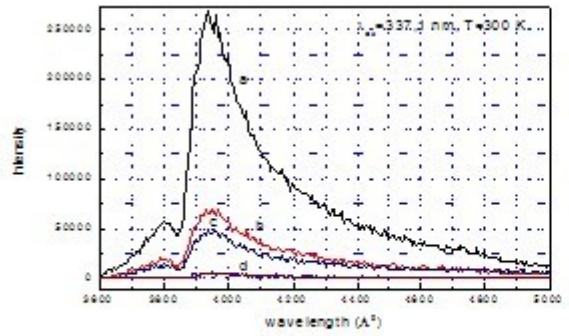


Fig.10. PLS of $Zn_{1-x}Cr_xO$ annealed at 400^oC(x=0-15%~ a-d)

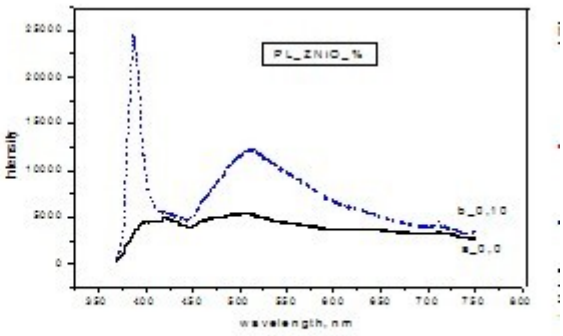


Fig.11. PLS of $Zn_{1-x}Ni_xO$ annealed at 450^oC(x=0,0-a; 0,1- b)

The strong UV emission and the weak green band in the PL spectra of ZnO:Ni samples (see figure 11) indicate that the $Zn_{1-x}(TM)_xO$ powder grown at low temperature have a good crystal quality with few oxygen vacancies. This result is in good agreement with the result of Raman spectrum.

Figure 11 shows that the UV emission peak at 384nm significantly increases with the Ni doping effect. The ultrahigh UV-PL intensities of such ZnO:Ni would make them very important in applications, e.g., as UV luminescent materials. A broad green emission around 520nm is described as arising from defects in the doping samples or from oxygen vacancies [9].

3. Conclussion

We have successfully prepared $Zn_{1-x}M_xO$ powder (M=Cr, Mn, Ni; x=0÷15%) by forced hydrolysis method. With low annealing temperature (less than 450^oC), all

obtained samples are single phase with hexagonal crystal structure and with few oxygen vacancies.

The particle sizes in these samples are about 30÷70 nm. Raman patterns (with exciting wave length of 6328 Å) show the shift of 383 cm^{-1} peak (corresponding to the A1 oscillation mode) to the lower frequencies when the dopant concentration increases.

The UV emission peak at 384nm considerably increases with the Ni doping. The ultrahigh UV-PL intensities of ZnO:Ni would make it very important in use as UV luminescent materials.

Acknowledgements

The authors would like to thank Hanoi University of Education. This work was supported by the Natural Science Council of Vietnam.

References

1. J.K.Furdyna, J.Appl.Phys., 64,R29(1988)
2. S.W.Yoon et al., J.of App. Phys., 93,10,7879-7881 (2003)
3. K. Sato et al., Jpn. J.Appl.Phys.,P.2, 39, L555 (2000)
4. T. Fukumura et.al., App. Phys. Lett., Vol.78, 7, 958-960 (2001)
5. T.Dietl et.al., Science 287, 1019 (2000).
6. X.L.Xu et al., J.Cryst.Growth 223,201 (2001).
7. J.J.Wu and S.C.Liu, J.Phys.Chem. B106, 9546 (2002).
8. Y.C.Kong et al. Appl. Phys.Lett. 78, 407, (2001).
9. Qiu et al., Applied Surface Science 222, 263-268, (2004).

ẢNH HƯỞNG CỦA NANO TINH THỂ BÁN DẪN LÊN TÍNH CHẤT PHÁT QUANG, TÍNH CHẤT ĐIỆN TRONG VẬT LIỆU TỔ HỢP PVK/TiO_2

Phạm Duy Long[a], Đỗ Xuân Mai[a], Đặng Văn Thành[a], Phan Việt Phong[a], Nguyễn Năng Định[b]

[a)]Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam
[b)]Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Tóm tắt: Vật liệu polymer đã và đang nhận được rất nhiều sự quan tâm bởi khả năng ứng dụng to lớn trong chế tạo các linh kiện phát quang và pin mặt trời. Tuy nhiên các vật liệu này còn có một vài hạn chế như độ linh động của các hạt tải điện, đặc biệt là độ linh động của điện tử là rất thấp. Gần đây bằng việc kết hợp các vật liệu polymer này với các tinh thể nano của các vật liệu bán dẫn, các tính chất điện, quang của vật liệu được nâng cao rõ rệt. Trong bài này chúng tôi trình bày về việc chế tạo vật liệu tổ hợp polyme poly(N-vinylcarbazon) (PVK) kết hợp với các hạt nano tinh thể TiO_2 và khảo sát các tính chất phát quang và tính chất điện của chúng. Các kết quả chỉ cho thấy phổ huỳnh quang của màng vật liệu tổ hợp tăng lên khoảng 3 lần so với vật liệu polymer ban đầu. Ngoài ra các tính chất điện cũng có những cải thiện đáng kể.

1. Mở đầu

Trong thời gian gần đây vật liệu tổ hợp trên cơ sở các polymer kết hợp với các tinh thể bán dẫn có kích thước nano đang nhận được sự quan tâm hết sức to lớn trong nghiên cứu chế tạo các loại linh kiên quang điện tử. Nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc đưa thêm các hạt tinh thể nano bán dẫn vào trong vật liệu polymer đã làm tăng hiệu suất phát quang của vật liệu lên nhiều lần [1-5]. Điều này có ý nghĩa rất lớn trong việc chế tạo các loại linh kiện điôt phát quang hữu cơ (OLEDs) có hiệu suất phát quang cao, mặt khác việc sử dụng vật liệu tổ hợp còn cho phép dễ dàng thay đổi bước sóng ánh sáng phát ra của linh kiện thông qua việc thay đổi vật liệu cũng như kích thước của các hạt nano tinh thể bán dẫn. Một đặc điểm hết sức quan trọng khác cũng đã được nhiều tác giả [6-8] chỉ ra, đó là sự có mặt của các nano tinh thể bán dẫn

đã làm tăng đáng kể độ linh động của các hạt tải điên trong các vật liệu polyme. Đây là một yếu tố rất quan trọng trong việc nghiên cứu chế tạo các loại linh kiên quang điện tử trên cơ sở các vật liệu tổ hợp polymer và các nano tinh thể bán dẫn. Trong bài này chúng tôi trình bày một số các kết quả về nghiên cứu chế tạo màng mỏng vật liệu tổ hợp polyme PVK với các hạt TiO_2 nano tinh thể (PVK + nc-TiO_2) và khảo sát các tính chất quang, điện của chúng.

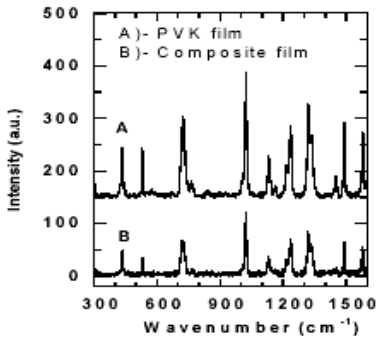
2. Thực nghiệm chế tạo mẫu

Các nano tinh thể bán dẫn được sử dụng trong trường hợp này là các hạt TiO_2 anatate có kích thước từ 50 ÷ 60 nm (sản phẩm thương mại của Degussa). Tỷ lệ pha trộn giữa nc-TiO_2 với PVK được xác định theo khối lượng có giá trị lần lượt là: 0; 1:10 và 2:3. Dung môi dung để hòa tan PVK trong trường hợp này là C_6H_5Cl (chloroform) có độ sạch cao của Pháp. Các hạt nano tinh thể TiO_2 và bột PVK được cho vào dung môi C_6H_5Cl khuấy đều bằng thiết bị rung siêu âm trong khoảng 1 giờ. Hỗn hợp dung dịch này sau đó được sử dụng để chế vật liệu dưới dạng màng mỏng bằng kỹ thuật "spin coating". Đế được sử dụng ở đây là thủy tinh và thủy tinh có phủ lớp dẫn điện trong suốt (ITO). Tốc độ quay đế trong quá trình tạo màng là 1500 vòng/phút. Màng được sấy khô trong buồng chân không và được giữ tại 120°C trong thời gian 2 giờ và sau đó được dùng để khảo sát các tính quang cũng như đặc điểm cấu trúc và hình thái học. Để khảo sát tính chất điện của vật liệu các mẫu sau đó được phủ một lớp màng MEH-PPV trước khi bốc bay tạo điện cực Au.

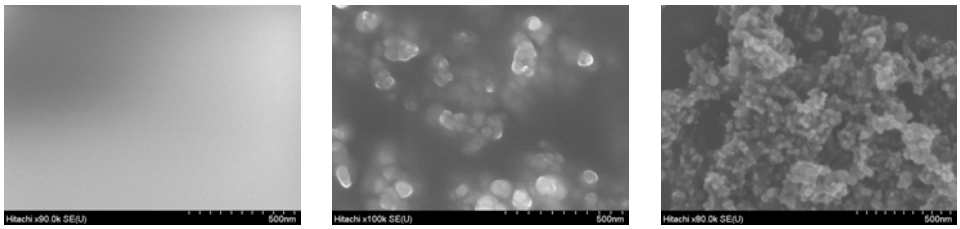
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc điểm cấu trúc và hình thái học

Trên hình 1 là phổ tán xạ Raman của các PVK và màng vật liệu tổ hợp PVK + nc-TiO_2. Kết quả chỉ ra cho thấy không có sự khác biệt đáng kể nào của các vạch phổ đối với các mẫu PVK và PVK + nc-TiO_2. Điều này chứng tỏ rằng, các hạt tinh thể TiO_2 không làm phá vỡ đặc tính cấu trúc của vật liệu polyme. Hay nói một cách khác chỉ có sự pha trộn một cách cơ học giữa các hạt nano tinh thể bán dẫn với các vật liệu polyme. Điều này cũng phù hợp với các kết quả nhận



Hình 1. Phổ Raman của màng PVK và PVK+ nc-TiO_2



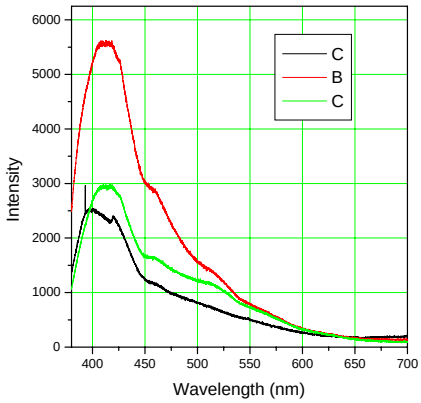
(a) (b) (c)

Hình 2. ảnh FSEM của các mẫu PVK (a); PVK + nc-TiO_2 tỷ lệ 1:10(b) và PVK +TiO_2 tỷ lệ nc-TiO_2 tỷ lệ2:3(c)

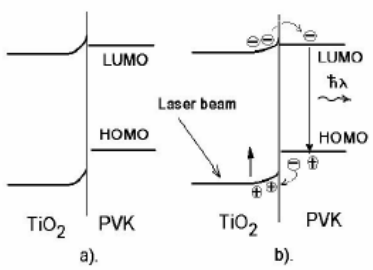
được trong các phép phân tích ảnh hiển vi điện tử quét như được chỉ ra trên hình 2. Ta có thể thấy rất rõ rằng các hạt nano tinh thể TiO_2 đã có sự phân tán khá đồng đều trong màng và dường như chúng được bao bọc bởi lớp vật liệu polyme PVK.

3.2. Tính chất quang

Tính chất quang của vật liệu được đo trên hệ quang phổ HP 340 với bước sóng kích thích tại 325 nm. Phổ huỳnh quang của các mẫu được trình bày trên hình 3. Có thể thấy rất rõ rằng tất cả các phổ huỳnh quang đều có dạng đặc trưng cho vật liệu polyme PVK. Tuy nhiên đối với các mẫu vật liệu tổ hợp cường độ huỳnh quang lớn hơn và có sự dịch về bước sóng dài so với vật liệu PVK thuần. Ở màng có tỉ lệ pha trộn 1:10 cường độ huỳnh quang là lớn nhất và có giá trị gấp khoảng 3 lần so với mẫu PVK thuần. Kết quả này cho thấy sự có mặt của các hạt nano tinh thể bán dẫn đã làm tăng hiệu suất phát quang của các vật liệu tổ hợp. Cơ chế của quá trình tăng cường độ huỳnh quang trong các vật liệu tổ hợp có thể được giải thích bởi quá trình dịch chuyển cặp điện tử và lỗ trống trên mặt biên tiếp xúc giữa nano tinh thể bán dẫn và vật liệu polyme [9], như được minh họa trên hình 4. Ta đã biết rằng TiO_2 là bán dẫn vùng cấm rộng loại (n), dưới tác dụng của ánh sáng laser kích thích sẽ sinh ra cặp điện tử và lỗ trống. Ở các hạt có kích thước nano cặp hạt tải này có xu hướng phân ly ra ngoài bề mặt. Khi đó điện tử từ TiO_2 có thể nhảy lên mức LUMO trong vật liệu polyme và nó trở nên bị ôxy hóa. Vì vậy ngay lập tức lỗ trống trong vùng hóa trị của TiO_2 sẽ bắt một điện tử ở mức HOMO từ vật liệu polyme hay nói một cách khác lỗ trống từ TiO_2 sẽ dịch chuyển sang mức



Hình 3. Phổ PL của các mẫu PVK và các mẫu vật liệu tổ hợp

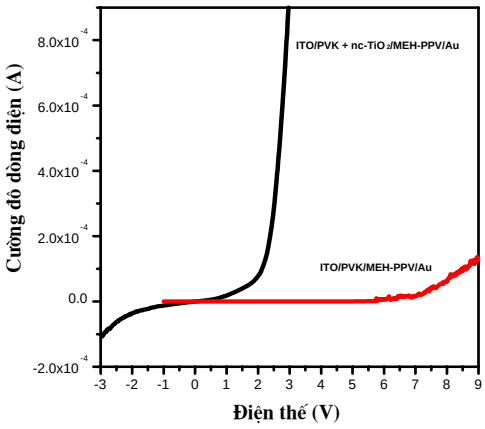


Hình 4. giản đồ cho biên tiếp xúc giữa PVK/TiO_2

HOMO của vật liệu polyme. Quá trình này làm tăng số lượng cặp exiton trong vật liệu polyme, và vì vậy làm tăng hiệu xuất phát quang của chúng. Khi hàm lượng TiO_2 tăng lên quá cao như trong mẫu có tỷ lệ là 2:3 dẫn đến sự hình thành các tâm bắt không phát quang và vì vậy cường độ huỳnh quang giảm đi. Đối với sự dịch của phổ huỳnh quang của các vật liệu tổ hợp về bước sóng dài, chúng tôi cho rằng sự có mặt của các hạt TiO_2 đã làm tăng chiều dài của các chuỗi polyme. Sự dịch chuyển này cũng đã được quan sát thấy trong một số hệ vật liệu khác, ví dụ: PPV + nc-TiO2 [2].

3.3. Tính chất điện

Trên hình 5 là đường đặc trưng I-V của các mẫu với cấu trúc ITO/PVK/MEH-PPV/Au và ITO/PVK+TiO_2/MEH-PPV/Au. Có thể thấy rất rõ, ở trường hợp thứ nhất thế mở là rất lớn, khoảng 6.5 V và dòng đi qua là rất nhỏ. Trong trường hợp thứ hai thế mở mạch nhỏ, khoảng 2.5 V và dòng lớn hơn. Điều này là do đối với PVK thuần độ dẫn điện tử là rất thấp vì vậy khi sử dụng điện cực ITO như là nguồn tiêm điện tử dòng qua cấu trúc là rất nhỏ và thế mở mạch cao. Ngược lại trong trường hợp thứ hai, chính sự có mặt của các nano tinh thể TiO_2 đóng vai trò như cầu nối làm cho vật liệu có khả năng dẫn điện tử và khi đó thế mở mạch giảm và dòng đi qua tăng lên.



Hình 5. Đặc trưng I-V của cấu trúc ITO/PVK/MEH-PPV/Au và ITO/PVK+nc-TiO2/MEH-PPV/Au

4. Kết luận

Màng mỏng vật liệu tổ hợp PVK + nc-TiO_2 đã được chế tạo có độ đồng đều cao. Việc đưa các hạt nano tinh thể bán dẫn TiO_2 không làm phá vỡ các đặc trưng của vật liệu polymer PVK trong khi cường độ huỳnh quang tăng lên hơn 3 lần. Các khảo sát về tính chất điện cũng cho thấy các hạt nano tinh thể TiO_2 chính là tác nhân làm tăng độ dẫn điện tử của vật liệu tổ hợp.

Lời cám ơn

Công trình được thực hiện bởi sự tài trợ kinh phí từ trương trình nghiên cứu cấp cơ sở Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam. Các tác giả chân thành cám ơn tiến sĩ Phạm Hồng Dương, thạc sĩ Nguyễn Thị Thanh Ngân đã giúp đỡ chúng tôi trong việc thực hiện các phép đo quang.

Tài liệu tham khảo

1. S. Coe, Wing-Keung Woo, M. Bawendi and V. Bulovic, Nature, Vol. 420 (2002) 800-803.
2. D. Yang, K. H. Yoon, Synthetic Metals, Vol. 142 (2004) 21-24.
3. R. A. M. Hikmet, D. V. Talapin and H. Weller, J. App. Phys. Vol. 93 (2005) 3509-3514.
4. Young-Geun Ha, Eun-Ah You, Byung-Jin Kim and Jong-Ho Choi, Synthetic Metal, Vol. 135 (2005) 205-208.
5. J. Zhao, J. Zhang, C. Jiang, J. Bohnenberger, T. Basche, J. App. Phys. Vol. 96 No 6 (2004)
6. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Cater and P. J. Brock, Physcal Revew B, Vol. 64 (2001) 125205.
7. N. C. Greeham, X. Peng, A. P. Alivisatos, Physical Revew B, Vol. 54, No 24 (1996) 17628.
8. J. S. Salafsky, Physical Revew B, Vol. 59 No 16 (1999) 10885.
9. N. N. Dinh, D. V. Thanh, T. Q. Trung, T. P. Nguyen, Proc. of 9th APPC, (2004)

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG SnO_2 : Sb ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Nguyễn Thanh Bình, Lê Duy Khánh, Lê Thị Thanh Bình, Nguyễn Ngọc Long

Khoa Vật lý – Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN
334 Nguyễn Trãi – Thanh Xuân – Hà Nội

Tóm tắt: Màng SnO_2:Sb được chế tạo bằng phương pháp solgel từ muối clorua thiếc $SnCl_2.2H_2O$, rượu ethanol và muối $SbCl_3$. Nồng độ tạp chất Sb đưa vào trong màng thay đổi từ 0 ÷ 18 % at. Tất cả các màng đều được xử lý nhiệt ở 500^0C trong 2 giờ. Màng thu được là đa tinh thể có cấu trúc mạng tứ giác. Tính chất quang của màng đã được nghiên cứu thông qua phép đo phổ truyền qua và phổ hấp thụ. Độ truyền qua của màng phụ thuộc vào nồng độ tạp chất và độ dày của màng. Độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến là khoảng 95% đối với màng không pha tạp và 80% đối với màng pha tạp 18% Sb. Phổ hấp thụ của màng được đo ở nhiệt độ phòng và phụ thuộc vào nồng độ tạp chất Sb. Từ phổ hấp thụ, ta có thể xác định được năng lượng vùng cấm của màng không pha tạp là 4,07 eV và 3.72 eV đối với màng pha tạp 18% Sb.

1. Mở đầu

Màng bán dẫn SnO_2 trong suốt dẫn điện có rất nhiều ứng dụng trong công nghệ chế tạo linh kiện quang điện tử, làm các cửa sổ quang học trong các LED, làm điện cực trong suốt của các pin mặt trời, sensor khí, sensor độ ẩm…[1,2]. Việc chế tạo màng SnO_2 được thực hiện bằng các phương pháp khác nhau như bốc bay nhiệt trong chân không, phún xạ catốt, phủ hơi hóa học, phun tĩnh điện [2,10,11, 13,14].….Chính vì vậy rất nhiều công trình đã nghiên cứu vật liệu bán dẫn oxyt SnO_2. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu về tính chất quang của các màng SnO_2 và SnO_2 pha tạp antimoan (Sb) được chế tạo bằng phương pháp Sol-gel.

2. Thực nghiệm

Bột $SnCl_2.2H_2O$ được hòa tan trong rượu Ethanol absolute C_2H_5OH theo một tỷ lệ thích hợp. Dung dịch được cho vào trong cốc thủy tinh bịt kín và ủ ở 100^oC trong vòng 20 phút. Quá trình tạo Sol được thực hiện tại 50^oC, trong khoảng thời gian từ 120 phút đến 140 phút trên máy khuấy từ. Sol được để nguội trong không khí đến nhiệt độ phòng. Phương trình hóa học của quá trình tạo ra Sol xảy ra như sau:

$$SnCl_2 2H_2O + 6\ C_2H_5OH \rightarrow\ Sn(OC_2H_5)_4 2C_2H_5OH +\ 2HCl + H_2\uparrow + 2H_2O.$$

Sol nhận được trong suốt và có khả năng bám dính tốt.

Tạp chất antimoan Sb được đưa vào bằng cách pha muốI clorua antimoan $SbCl_3$ vào trong C_2H_5OH và trộn với dung dịch đã hòa tan muối clorua thiếc trên.

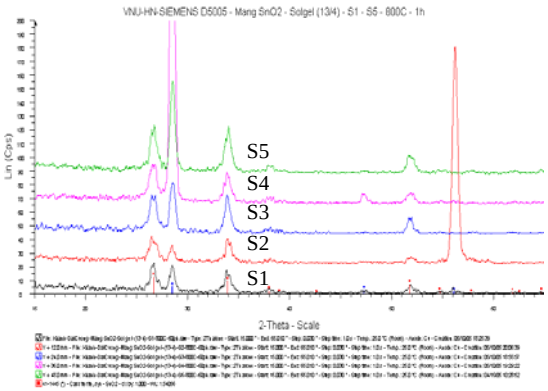
Màng được tạo bằng phương pháp nhúng. Các tấm Lamen thuỷ tinh được dùng làm đế. Tốc độ kéo từ 1 đến 2 cm/phút. Quá trình sấy khô ở 100ºC, ủ sơ bộ ở 300ºC làm bay hơi một số hợp chất hữu cơ, vô cơ, màng thu được ở dạng Gel khô hay màng vô định hình. Để nhận được các màng nhiều lớp, quy trình nhúng được lặp lại từ 1 đến 10 lần sau bước ủ sơ bộ. Chế độ ủ nhiệt đối với màng trên đế lamen là T_u = 500ºC, trong thời gian 2 giờ.

Các màng SnO_2 thu được trong suốt, không màu. Các màng SnO_2 : Sb chuyển sang màu nâu đục hơn khi nồng độ tạp chất Sb tăng.

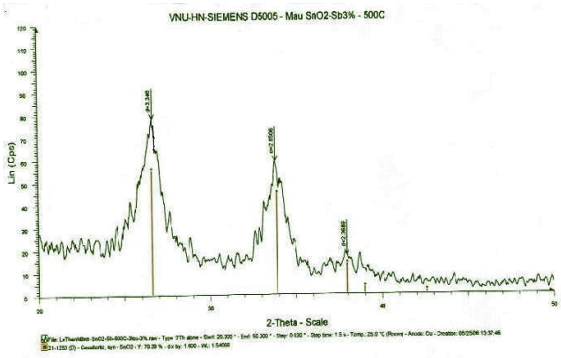
Cấu trúc tinh thể của các màng được khảo sát bằng nhiễu xạ kế tia X (Siemens D5005). Để xác định thành phần nguyên tố hóa học trong màng, phổ tán sắc năng lượng được đo trên thiết bị JEOL 5410VL. Các phổ truyền qua và phổ hấp thụ của các màng được đo bằng thiết bị UV-VIS 4501 Shimazu của Nhật.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất tinh thể

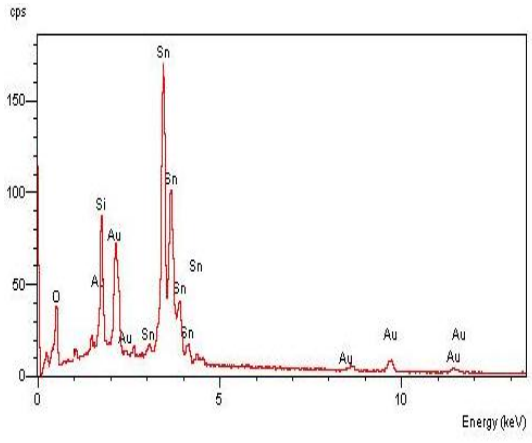


Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của các màng SnO_2 với số lớp từ 1 đến 5



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của màng SnO_2 pha tạp 3% Sb

Trên hình 1 và hình 2 là các phô nhiễu xạ tia X điển hình của màng SnO_2 và SnO_2:Sb chế tạo bằng phương pháp Sol-gel. Cường độ đỉnh phổ nhiễu xạ tăng dần theo số lớp. Các kết quả tính toán từ phổ nhiễu xạ tia X cho thấy cấu trúc không phụ thuộc vào số lớp, tất cả các màng đều là đa tinh thể có cấu trúc mạng tứ giác với hằng số mạng a = b = 4,72 Å, c = 3,18 Å khá phù hợp so với các vạch chuẩn của SnO_2 tinh thể [3,4,8,10]. Kích thước trung bình hạt tinh thể được tính theo công thức Scherrer [8] cỡ 20 nm phụ thuộc vào số lớp nhúng và nhiệt độ ủ mẫu.



Hình 3. Phổ tán sắc năng lượng (EDS) Của màng SnO_2:Sb

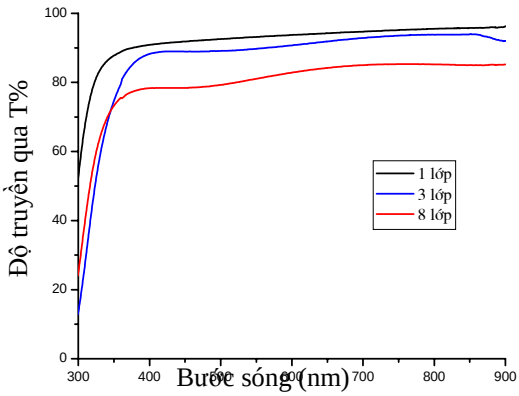
Trên hình 3 là phổ tán sắc năng lượng EDS của màng bán dẫn SnO_2 có

pha tạp Sb3%, chúng ta có thể quan sát thấy các đỉnh Sn và Oxi, đó là các thành phần của màng SnO_2. Ngoài ra cũng quan sát thấy các đỉnh của vàng Au do trên các màng có phủ vàng làm điện cực tiếp xúc. Do nồng độ tạp chất nhỏ, năng lượng của Sb nhỏ hơn Sn và O nên không thấy xuất hiện thành phần Sb trên phổ EDS.

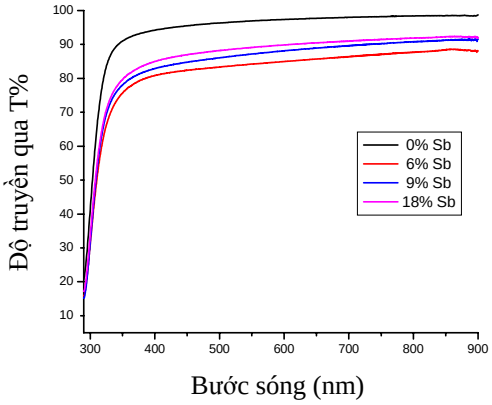
3.2. Tính chất quang

Vật liệu SnO_2 có khả năng ứng dụng làm các điện cực trong suốt, làm các lớp phản xạ nhiệt trong suốt, làm catốt quang trong pin hóa học….nên chúng tôi đã khảo sát tính chất quang của màng thông qua đo phổ truyền qua và phổ hấp thụ của mẫu với các nồng độ tạp chất Sb khác nhau.

3.2.1. Tính chất truyền qua



Hình 4. Phổ truyền qua của màng SnO_2 phụ thuộc vào số lớp



Hình 5. Phổ truyền qua của màng SnO_2: Sb phụ thuộc vào nồng độ tạp

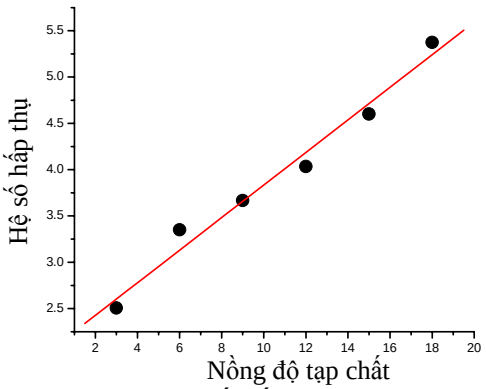
Hầu hết các màng thu được đều có độ truyền qua rất cao. Từ hình 4 và hình 5 cho thấy độ truyền qua của màng đạt trên 80% trong vùng khả kiến. Độ truyền qua của màng phụ thuộc vào số lớp và nồng độ tạp chất. Khi số lớp nhúng tăng thì độ dày d của màng tăng mà độ truyền qua T tỷ lệ với hàm $e^{-\alpha d}$ tuân theo công thức Bouger – Lambert:

$$T = \exp(-\alpha d)$$

với d là độ dày của màng

α là hệ số hấp thụ

Khi pha tạp Sb thì màng chuyển dần sang màu nâu vàng mà nguyên nhân chính là do trong muối $SbCl_3$ tồn tại hai trạng thái $[Sb^{3+}]$ và $[Sb^{5+}]$. Theo [4,5]: ban đầu nồng độ tạp chất thấp thì trạng thái $[Sb^{5+}]$ chiếm ưu thế. Khi nồng độ tạp chất Sb tăng từ 0 ÷ 18 % thì tỷ lệ $[Sb^{3+}]$ / $[Sb^{5+}]$ cũng tăng theo dẫn đến độ truyền qua giảm. Để làm rõ vấn đề này các tác giả [3,7] đã khảo sát phổ truyền qua ở miền hồng ngoại xa và cho thấy cực đại của phổ thay đổi theo nồng độ tạp chất. Tuy nhiên điều mà chúng tôi quan tâm tới ở đây là độ

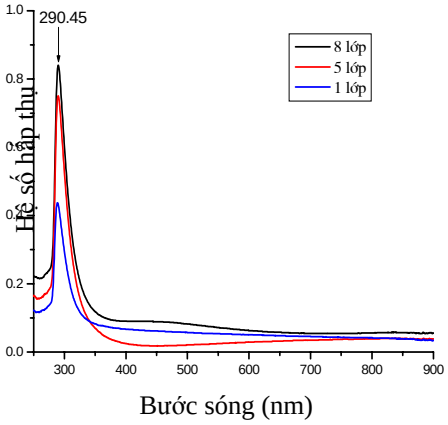


Hình 6. Hệ số hấp thụ phụ thuộc vào nồng độ tạp chất tại bước sóng 300 nm

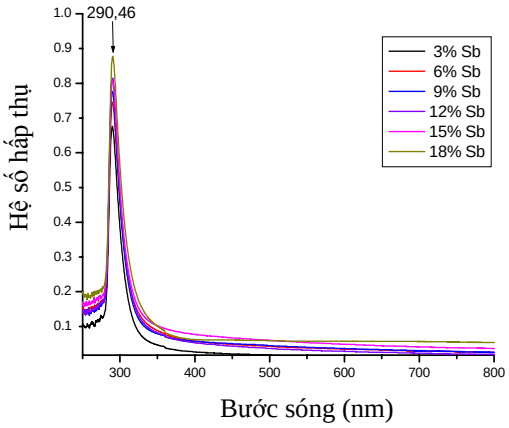
truyền qua của màng cả khi pha tạp và không pha tạp được chế tạo bằng phương pháp solgel là trên 80% trong vùng khả kiến lớn hơn nhiều so với việc chế tạo bằng các phương pháp khác [10,11,12,13,14].

3.2.2. Tính chất hấp thụ

Trên hình 7 là phổ hấp thụ của màng SnO_2 phụ thuộc vào số lớp và hình 8 là phổ hấp thụ của màng SnO_2: Sb phụ thuộc vào nồng độ tạp chất. Hệ số hấp thụ α phụ thuộc vào độ dày của màng và nồng độ tạp chất. Hệ số hấp thụ gần bằng không khi ở bước sóng trong vùng khả kiến. Khi độ dày và nồng độ tạp chất tăng thì hệ số hấp thụ α tăng (hình 6). Trên phổ hấp thụ xuất hiện một đỉnh tại bước sóng 290,46 nm chính là do sự hấp thụ rất mạnh tại vùng tử ngoại của thủy tinh lamen dùng làm đế, không những vậy ở bước sóng này còn có sự hấp thụ của màng SnO_2, điều đó được thể hiện trên phổ hấp thụ của màng theo số lớp nhúng khác nhau hoặc khi nồng độ tạp chất thay đổi.



Hình 7. Phổ hấp thụ của màng SnO_2 phụ thuộc vào số lớp



Hình 8. Phổ hấp thụ của màng SnO_2: Sb phụ thuộc vào nồng độ tạp

Vật liệu SnO_2 có chuyển mức thẳng được phép do đó đối với tất cả các mẫu, hệ số hấp thụ $\alpha(h\nu)$ tuân theo công thức

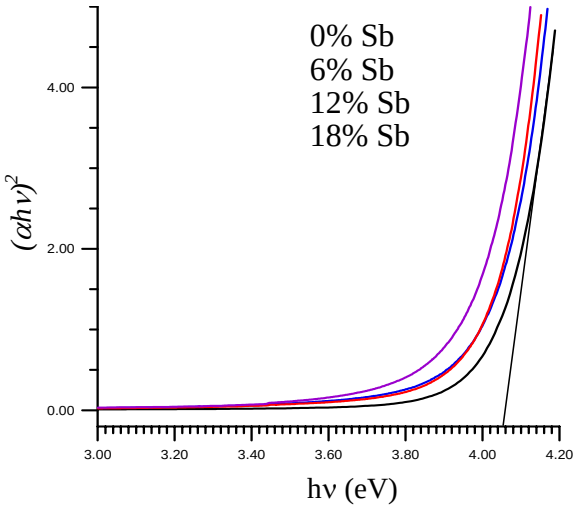
$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

với α là hệ số hấp thụ

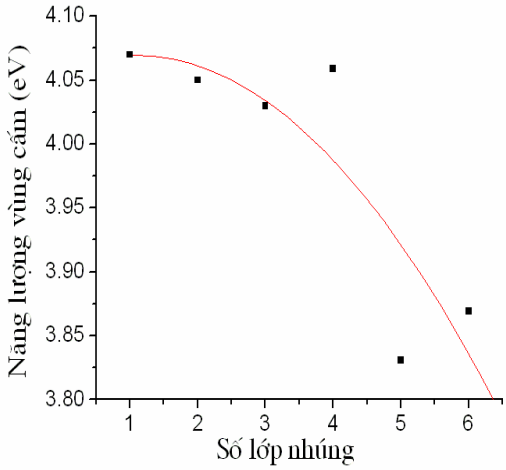
E_g là năng lượng vùng cấm

(hν) là năng lượng phôtôn

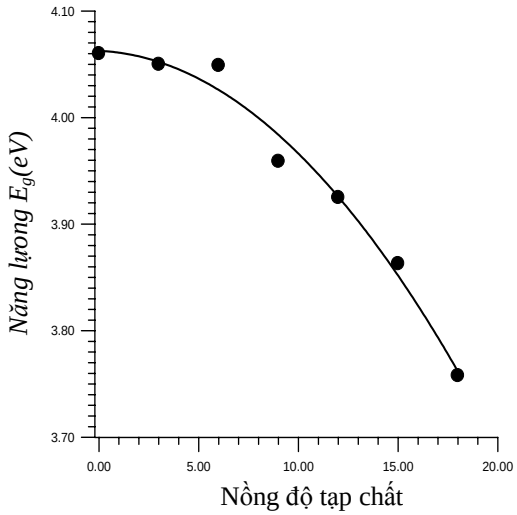
Từ phổ hấp thụ của màng có thể xác định được độ rộng vùng cấm bằng cách ngoại suy đồ thị sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon (hν) (hình 9). Quy luật phụ thuộc này phù hợp với cơ chế chuyển mức thẳng cho phép trong SnO_2. Độ rộng vùng cấm E_g có giá trị cỡ 4,07 (eV) với màng SnO_2 1 lớp và 3,72



Hình 9. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$



Hình10. Sự phụ thuộc năng lượng vùng cấm E_g của màng SnO_2 phụ thuộc vào số lớp



Hình 11. Sự phụ thuộc năng lượng vùng cấm E_g phụ thuộc vào nồng độ tạp chất Sb

eV đối với màng pha tạp Sb 18%.

Đồ thị hình 10 biểu diễn sự thay đổi năng lượng vùng cấm của màng SnO_2 theo số lớp nhúng. Điều này được giải thích là sự xuất hiện các mức năng lượng bề mặt có vai trò lớn trong cấu trúc màng mỏng, làm cho đỉnh hấp thụ cao hơn so với cấu trúc tinh thể, việc tính E_g thông qua phổ hấp thụ làm cho E_g lớn hơn, việc năng lượng vùng cấm giảm khi số lớp tăng là do màng càng dày thì càng gần với cấu trúc tinh thể do đó E_g giảm.

Khi pha tạp Sb thì năng lượng vùng cấm E_g xác định từ phổ hấp thụ giảm đi rất nhiều so với khi không pha tạp. Nồng độ tạp chất antimoan tăng thì năng lượng vùng cấm E_g giảm (hình 11). Sự giảm độ rộng vùng cấm có thể được giải thích do khi pha tạp Sb vào SnO_2 sẽ dẫn đến sự hình thành các mức đô no ở gần vùng dẫn. Mặt khác, khi nồng độ tạp chất Sb tăng thì tỷ lệ giữa $[Sb^{3+}]$ và $[Sb^{5+}]$ cũng tăng theo. Vì vậy nó sẽ làm nhòe vùng dẫn hay đồng nghĩa với sự giảm độ rộng vùng cấm [3,4,13,14].

4. Kết luận

Màng SnO_2:Sb được chế tạo bằng phương pháp solgel từ muối clorua thiếc $SnCl_2.2H_2O$, rượu ethanol và muối $SbCl_3$. Nồng độ tạp chất Sb đưa vào trong màng thay đổi từ 0 ÷ 18 % at. Hằng số mạng được tính từ phổ nhiễu xạ tia X là a = b = 4,72 Å, c = 3,18 Å khá phù hợp so với các vạch chuẩn. Độ truyền qua của màng giảm khi nồng độ tạp chất, độ dày của màng tăng là do tuân theo Bouger – Lambert và sự tăng tỷ lệ giữa $[Sb^{3+}]$ và $[Sb^{5+}]$. Độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến là khoảng 95% đối với màng không pha tạp và 80% đối với màng pha tạp 18% Sb. Phổ hấp thụ của màng được đo ở nhiệt độ phòng, phụ thuộc vào nồng độ tạp chất Sb. Từ phổ hấp thụ, ta có thể xác định được năng lượng vùng cấm của màng không pha tạp là 4,07 eV và 3.72 eV đối với màng pha tạp 18% Sb. Năng lượng vùng cấm E_g giảm khi nồng độ tạp chất Sb và số lớp tăng được giải thích là do sự làm nhòe vùng dẫn.

Tài liệu tham khảo

1. S. A. Hooker, The nanoparticle 2002 Conference proceedings 1- 4.
2. T. M. Racheva, G. W. Critchlow, Thin Solid films 292 (1997)299 - 302
3. C.Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, Thin Solid films, 295 (1997)95 - 100
4. C.Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan, J. A. Roger, Thin Solid films, 263 (1995)37 - 41
5. C.Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, R. Berjoan, C. Dubois, Journal of Sol-gel Science and Technology, 10 (1997)75 - 81
6. J. Santos – Pena, T. Brousse, L. Sánchez, J. Morales, D. M. Schleich, Journal of Power Sources, 97-98 (2001)232 - 234
7. V. Geraldo, L. V. A. Scalvi, E. A. Morais, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Materials Research, Vol. 6, No. 4, 451 – 456, 2003
8. M. Epifani, M. Alvisi, L. Mirenghi, G. Leo, P. Siciliano, L. Vasanelli, J. Am. Ceram. Soc., 84, 2001, 48-54
9. F. C. Sentanin, A. Pawlicka, C. O. Avellaneda, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 447, (2006)243-250.
10. L.D.Khánh, L.T.T.Bình, N.T.Bình, N.N.Long, 2004. REV'04, (2004) 391-395.
11. M. Kojima, H. Kato and m. Gatto, Philos. Mag. B, 68 (1993)215 – 222
12. E. Shanti, V. Dutta, A. Banerjee and K. L. Chopra, J. Appl. Phys., 51 (1980)6243-6251
13. I. S. Mulla, H. S. Soni, V. J. Rao and A. P. B. Sinha, J. Mater. Sci., 21, (1986)1280 - 1288
14. Y. Nakanishi, Y. Suzuki, T. Nakamura, Y. Hatanaka, Y. Fukuda, A. Fujisowa and G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci., 48-49, (1991)55-58

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF Sb: SnO_2 THIN FILMS OBTAINED BY THE SOL-GEL

Nguyen Thanh Binh, Le Thi Thanh Binh, Le Duy Khanh, Nguyen Ngoc Long

Faculty of Physics, Ha Noi University of Science
334 Nguyen Trai Str., Thanh Xuan, Ha Noi, Viet Nam

Abstract: The SnO_2:Sb films was obtained by sol-gel method from $SnCl_2.2H_2O$, absolute ethanol and $SbCl_3$. The Sb doping ratio for the film was Sb/ SnO_2 = 0 ÷ 18 % at. All the films are annealed at 500^0C for 2 hour. The films are polycrystalline in nature with tetragonal crystal structure. Optical properties are investigated the spectral transmission and absorption of the layer. The transmittance of the films has been studied as functions of antimony doping and thickness films. The average transmittance in the visible range was found to be 95% and 80% for undoped and dope films respectively. The absorption spectra of the films were investigated in the room temperature and dependence on antimony doping concentration and thickness films. The energy gap of the SnO_2 films evaluated from the absorption spectra are 4,07 eV and 3.71 eV for SnO_2: Sb films with 18% Sb.

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ZnS:Cu, Al

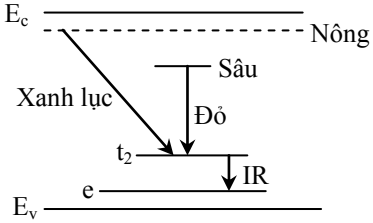
Đỗ Thị Sâm*, Nguyễn Minh Thủy và Nguyễn Thế Khôi

Khoa Vật lý, trường Đại học Sư phạm Hà Nội,
136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

Tóm tắt: Mẫu bột ZnS pha Cu,Al được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa từ vật liệu ban đầu là các muối clorua. Màng mỏng ZnS và ZnS:Cu,Al được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện trên đế thủy tinh. Các mẫu bột và màng được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X, bằng hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và huỳnh quang. Mẫu bột cho dải phát quang rộng trong vùng khả kiến (410 – 590 nm) và bị ảnh hưởng nhiều bởi nhiệt độ ủ. Màng có kích thước hạt cỡ 80 nm và có dải phát quang hẹp tập trung vào vùng xanh da trời (510 nm). Ảnh hưởng của nhiệt độ đế lên tính chất huỳnh quang của màng cũng được nghiên cứu đến trong báo cáo này.

1. Mở đầu

ZnS là một trong các vật liệu bán dẫn II-VI điển hình có độ rộng vùng cấm rộng (≈ 3,7 eV),có khả năng tự kích hoạt và có khả năng phát quang trong dải rộng từ vùng gần cực tím (UV) đến vùng gần hồng ngoại (IR) [1]. Đặc biệt khi ZnS được pha lượng nhỏ tạp kim loại nó có thể phát ra ánh sáng đặc trưng cho ion tạp pha vào. Những tính chất huỳnh quang rất tốt của ZnS:Cu được phát hiện từ thế kỉ trước đã đưa vật liệu này vào các ứng dụng rộng rãi như làm màn hiển thị hay các thiết bị điện huỳnh quang. Theo [1], các mẫu khối ZnS:Cu phát ra 5 dải ánh sáng: UV, xanh da trời, xanh lục, đỏ và hồng ngoại. Người ta cho rằng trong trường tinh thể của 4 ion S^{2-}, Cu^{2+} ($3d^9$) thế vào Zn^{2+} ở trạng thái cơ bản bị tách thành 2 mức t_2 (cao) và mức e (thấp). Bức xạ hồng ngoại (IR) tương ứng với dịch chuyển từ t_2 xuống e. Dải xanh lục có nguồn gốc sự tái hợp của điện tử bị bẫy tại mức dono nông với lỗ khuyết Cu^{2+} tại mức t_2 còn dải đỏ là sự tái hợp của điện tử ở mức dono định xứ sâu với lỗ khuyết ở t_2. Dải UV/xanh da trời liên quan đến sự tự kích hoạt (vùng-vùng) trong ZnS không pha và khuyết tật gây nên (xem sơ đồ). Tạp Al được coi như là chất cộng kích hoat được pha vào với mục đích làm tăng cường các tâm phát quang.



Sơ đồ mức năng lượng của ZnS:Cu

* E-mail: dothisamsp@yahoo.com

Gần đây, công nghệ nano cho ta các vật liệu ZnS nano tinh thể với nhiều tính chất mới mẻ như hiệu suất phát quang cao gấp nhiều lần và các dải phát quang cũng có những quy luật khác với mẫu khối truyền thống [2,3], mở ra các khả năng ứng dụng tinh tế hợn nên ZnS lại tiếp tục được quan tâm nghiên cứu.

Trong thông báo này chúng tôi trình bày ảnh hưởng của môi trường, nhiệt độ ủ lên cấu trúc, hạt và tính chất quang của vật liệu khối ZnS và ZnS:Cu, Al chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và ảnh hưởng của nhiệt độ đế lên các tính chất của các mẫu màng được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện. Mục đích tạo màng là để tạo các kính huỳnh quang có độ phát quang tốt và dải phát quang hẹp, có độ bền tốt và giá thành không cao.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu bột

Bột ZnS, ZnS:Cu và ZnS:Cu,Al được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa từ các muối ban đầu là $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_2$, và $(NH_4)_2S$ có độ sạch phân tích. Nồng độ tạp đồng là 0,025% và tạp nhôm là 0,05%. Dùng cồn tuyệt đối hòa các muối trên theo tỷ phần mol đã tính toán rồi trộn đều bằng máy khuấy từ trong nhiều giờ. Sau khi các tủa đã hình thành, tiến hành lọc và rửa các tủa ra khỏi dung dịch bằng máy quay li tâm. Sau đó sấy tủa trong tủ chân không ở nhiệt độ 800 ^oC trong khoảng 3h. Để khảo sát ảnh hưởng của môi trường nung ủ chúng tôi đã tiến hành nung bột trong các môi trường khác nhau (không khí, chân không và trong Nitơ) khoảng 30 phút ở các nhiệt độ khác nhau từ 550 đến 800 ^oC.

2.2. Chế tạo màng

Màng được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện trên đế thủy tinh có thể xuất phát từ i) bột mẹ được chế tạo ở mục a) sau đó hòa trong dung môi một cách hợp lí để tạo ra dung dịch phun hay ii) dùng ngay các dung dịch pha trộn các muối kết tủa làm dung dịch phun. Cường độ điện trường giữa kim phun và đế cỡ 10 ÷ 17 kV. Thời gian phun từ 5 ÷7 phút, nhiệt độ đế khảo sát trong khoảng 100 ÷350 ^oC .

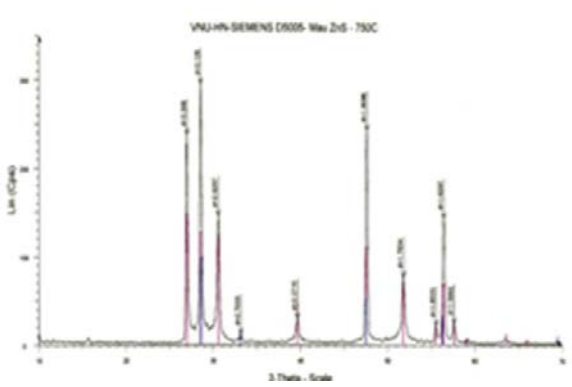
2.3. Các phương pháp khảo sát mẫu

Các mẫu bột và màng tạo thành được khảo sát cấu trúc bằng phổ nhiễu xạ tia X trên máy SIEMEN D5005, khảo sát hình thái bề mặt bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các tính chất phát quang được khảo sát từ các phép đo phổ huỳnh quang, huỳnh quang kích thích và thời gian sống.

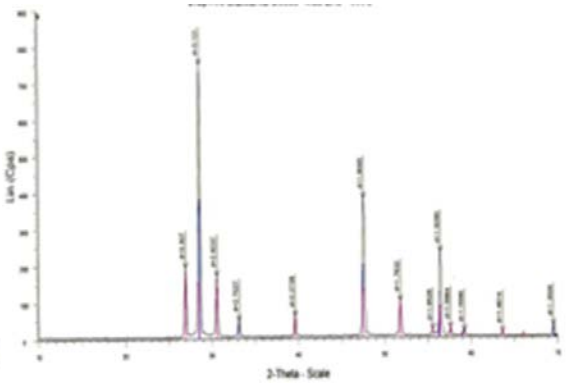
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả chế tạo bột ZnS, ZnS:Cu và ZnS:Cu,Al

Trên phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột ZnS:Cu,Al (hình 1a) ủ trong chân không ở nhiệt độ 750 ^oC thấy rõ cấu trúc lục giác wurtzite và cấu trúc lập phương giả kẽm sphalerite cùng tồn tại, ngoài ra không có pha lạ khác kể cả pha ZnO vẫn thường có mặt khi nung ở nhiệt độ cao cũng không thấy xuất hiện. Chứng tỏ môi trường yếm



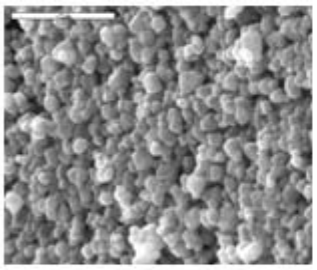
Hình 1a. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột ZnS: Cu, Al ủ tại 750^{oC}



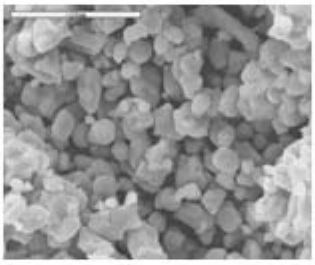
Hình 1b. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột ZnS: Cu, Al ủ tại 800^{oC}

khí ô xy là môi trường tốt để tạo mẫu sạch pha. Điều này còn được kiểm nghiệm cả ở mẫu nung tại nhiệt độ cao hơn (800 ^{o}C) (hình 1b).

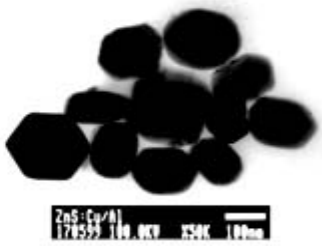
Từ phổ tia X cũng có thể đánh giá đường kính trung bình của hạt bằng sử dụng công thức Debye-Scherrer. Với mẫu nung ở 750 ^{o}C $d_{tb} \approx 100$ nm còn với mẫu nung ở 800 ^{o}C $d_{tb} \approx 120$ nm. Ảnh SEM (2a, 2b) của 2 mẫu trên cho ta hình ảnh các hạt khá đồng đều và nhiệt độ tăng kích thước hạt cũng tăng theo phù hợp với công thức tính toán trên. Hình ảnh TEM của mẫu nung ở 750 ^{o}C cho hình thù rõ nét hơn về hình dạng hạt và kích thước hạt. Đặc biệt các dạng hạt có hình thù đặc trưng cho cấu trúc lục giác và gần với lục giác được thấy rất rõ (hình 2c). Kích thước hạt trung bình theo ảnh TEM nằm trong khoảng < 100 nm.



Hình 2a. Ảnh SEM của mẫu bộ ZnS:Cu,Al ủ tại 750 °C

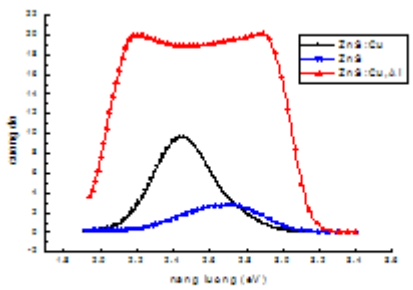


Hình 2b. Ảnh SEM của mẫu bộ ZnS:Cu,Al ủ tại 800 °C

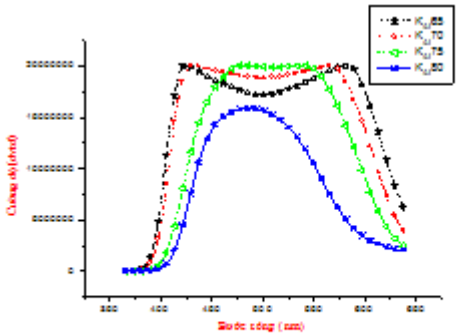


Hình 2c. Ảnh TEM của mẫu bộ ZnS:Cu,Al ủ tại 750 °C

Hình 3a là phổ huỳnh quang được kích thích bằng bước sóng 325 nm của mẫu bột ZnS, ZnS:Cu và ZnS:Cu,Al ủ ở cùng nhiệt độ (700 ^{o}C) đo tại nhiệt độ phòng. Với mẫu không pha tạp cường độ phát quang yếu và chỉ tập trung ở một dải có đỉnh nằm trong khoảng 2,6 ÷2,8 eV ứng với ánh sáng xanh da trời. Nguồn gốc của dải huỳnh quang này có thể là do sự tái hợp của các nút khuyết [1]. Mẫu chỉ pha Cu cũng thấy một dải huỳnh quang có cường độ lớn hơn nhiều so với mẫu không pha trong vùng ánh sáng xanh lục có đỉnh nằm ở khoảng 2,4÷2,5 eV, dải này được cho là có nguồn gốc của sự chuyển mức từ tâm nông tới mức tạp t_2 của donor Cu^{2+}. Khi pha cả Cu và Al phổ của mẫu là một dải rộng bao trùm cả hai dải trên. Đây là kết quả của sự có mặt của cả 2 loại tạp (kích hoạt axepto và kích hoạt dono) làm tăng



Hình 3a. Phổ huỳnh quang của ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Cu,Al



Hình 3a. Phổ huỳnh quang của ZnS:Cu,Al với các nhiệt độ đế khác nhau

cường các quá trình tái hợp bức xạ và cường độ huỳnh quang trở nên mạnh hơn.

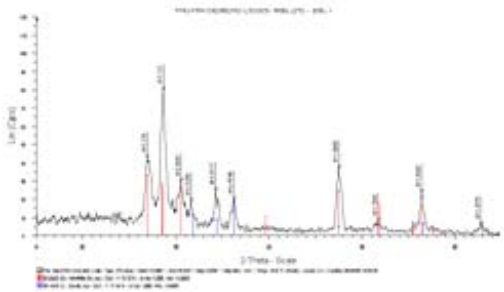
Hình 3b là phổ huỳnh quang của bột ZnS:Cu,Al được ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Ở nhiệt độ ủ 650 ^{o}C phổ phát quang nằm trong dải rộng trong vùng khả kiến từ 410 đến 590 nm với hai dải bức xạ chính từ xanh da trời (2,92 eV) đến da cam (2,13 eV). Cùng với sự tăng nhiệt độ ủ, đỉnh dải da trời dịch về phía năng lượng thấp còn đỉnh dải da cam lại dịch về phía năng lượng cao và hòa thành một dải khi nhiệt độ ủ tăng đến 800 ^{o}C.

3.2. Các kết quả khảo sát mẫu màng ZnS:Cu,Al chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện.

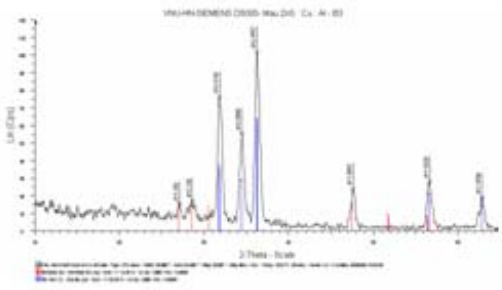
3.2.1. Kết quả khảo sát vật liệu bằng nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X của các màng *phun và ủ trong không khí* với nhiệt độ đế khác nhau trong khoảng từ 123 đến 382 ^{o}C, dung dịch phun là bột mẹ ZnS:Cu,Al hòa với dung môi cho thấy khi nhiệt độ đế thấp (123 ^{o}C) ngoài các pha chính đặc trưng cho ZnS không xuất hiện pha đặc trưng cho cấu trúc ZnO. Còn khi nhiệt độ đế lên đến trên 170 ^{o}C thì thấy rõ sự hình thành của pha ZnO (hình 4a) và khi $T_{đế}$ > 350 ^{o}C các pha ZnO chiếm ưu thế (h.4b). Điều này được lí giải là dưới tác dụng của điện trường mạnh cấu trúc sphalerite của ZnS kém bền vững dễ bị ô xy hóa trong môi trường không khí thành ZnO ngay cả nhiệt độ ủ không cao lắm.

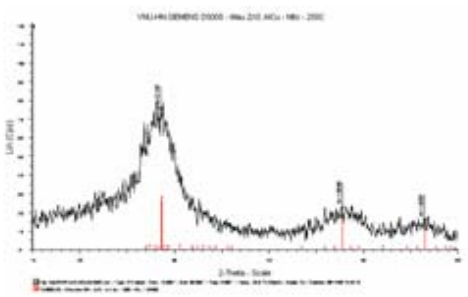
Đối với các màng phun từ nguồn dung dịch pha trộn các muối cho kết quả khác hơn. Màng phun và ủ trong không khí nhiệt độ đế lên đến 250 ^{o}C (h.5a) vẫn chưa hình thành pha ZnO, chỉ khi nhiệt độ đế lên đến 300 ^{o}C (h.5b) mới thấy rõ rệt sự hình thành pha ZnO. Cũng cùng chế độ phun như vậy nhưng các màng được ủ trong khí nitơ thì khi $T_{đế}$ đến 300 ^{o}C vẫn chưa xuất hiện pha ZnS. (h.5c). Như vậy cả mẫu bột lẫn mẫu màng ủ trong nitơ đều cho kết quả tốt hơn so với ủ trong không khí.



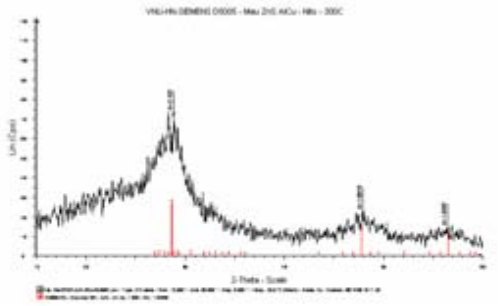
Hình 4a. Phổ tia X của màng ZnS:Cu,Al ủ trong không khí ($T_{Đế}$ = 170 °C)



Hình 4b. Phổ tia X của màng ZnS:Cu,Al ủ trong không khí ($T_{Đế}$ = 350 °C)



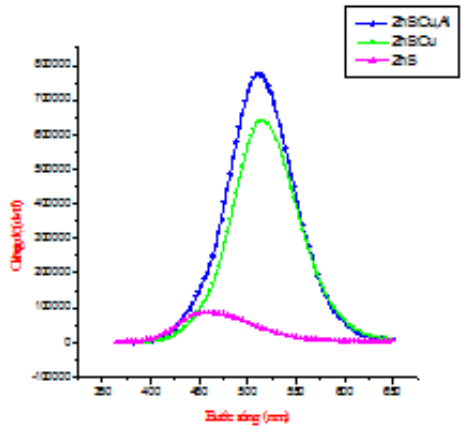
Hình 5. Phổ tia X của màng ZnS:Cu,Al ủ trong khí Nitơ ($T_{Đế}$ = 250 °C)



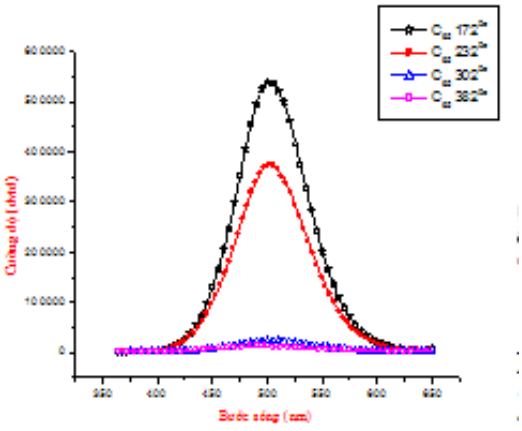
Hình 5. Phổ tia X của màng ZnS:Cu,Al ủ trong khí Nitơ ($T_{Đế}$ = 300 °C)

3.2.2. Phổ huỳnh quang.

Hình 6a trình bày phổ huỳnh quang của các mẫu màng ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Cu,Al với cùng điều kiện chế tạo và cùng nhiệt độ đế. Nhìn chung dải huỳnh quang của các màng này tập chung thành một dải. Màng không pha tạp có cường độ huỳnh quang yếu nhất, đỉnh huỳnh quang ứng với bước sóng 454 nm, nguồn gốc là do sự chuyển dời trên các mức năng lượng của các mức khuyết tật S^{2-} (đóng vai trò tâm dono) và Zn^{2+} tâm tự kích hoạt. Màng pha tạp Cu và Cu,Al có cường độ huỳnh quang mạnh hơn màng không pha tạp nhiều, trong đó màng pha tạp Cu,Al có cường độ huỳnh quang mạnh nhất. Đỉnh huỳnh quang dịch về vùng xanh lục (508 đến 516 nm) có thể là do sự tái hợp của của điện tử bị bẫy ở mức dono định xứ nông với một lỗ trống ở mức tạp chất của Cu^{2+} [1].



Hình 6a. Phổ huỳnh quang của màng ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Cu,Al



Hình 6b. Phổ huỳnh quang của màng ZnS:Cu,Al ở các nhiệt độ đế khác nhau

Hình 6b trình bày phổ huỳnh quang của các mẫu màng ZnS:Cu,Al được chế tạo cùng một điều kiện công nghệ nhưng nhiệt độ đế của các mẫu khác nhau. Cường độ huỳnh quang giảm dần khi nhiệt độ đế tăng từ 172 đến 230 ^{o}C và khi nhiệt độ tăng lên đến >300 ^{o}C thì sự phát quang giảm mạnh. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X là khi nhiệt độ đế cao trên 250 ^{o}C thì màng nung trong không khí, ZnS dễ dàng bị phân hủy và bị ô xy hóa để trở thành ZnO, tỷ phần ZnO tăng dần theo nhiệt độ vì vậy sự phát quang càng kém dần.

4. Kết luận

Bột huỳnh quang ZnS:Cu,Al đã được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Mẫu cho pha cấu trúc và cường độ phát quang tốt nhất là mẫu ủ trong môi trường yếm khí ôxy tại nhiệt độ 700 ^{o}C. Màng được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện tốt nhất ứng với nhiệt độ đế < 200 ^{o}C cho dải phát quang hẹp và cường độ mạnh phù hợp với mục đích ứng dụng làm kính huỳnh quang.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của trường ĐHSP Hà nội và đề tài cấp nhà nước .

Tài liệu tham khảo

1. Ageeth A.Bol, et. al., Journal of Luminescence 99(2002) 325-334
2. Atsushi I., et.al., Applied physics letters, V.84,No 13, March 2004
3. Hao-Ying Lu et.al., Journal Crystal Growth 269(2004) 385-391
4. Nguyen Quang Liem et.al, App.Phys.Lett,V.75, No 25 (1999) 3974-3976

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZnS AND ZnS:Cu, Al MATERIAL

Do Thi Sam, Nguyen Minh Thuy and Nguyen The Khoi.

Faculty of Physics, Hanoi University of Education,
136 Xuan Thuy Road, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

Abstract: ZnS and ZnS:Cu,Al powders were prepared by a co-precipitation method. The thin films ZnS and ZnS:Cu,Al were deposited on a glass substrates by a the high voltage spray pyrolysis technique. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photo-luminescence.

The powders show broad photoluminescence spectra (410 – 590 nm) and were affected by annealing process. Thin films doped with Cu and Al exhibit sharp photoluminescence line around 500 nm. The particles size of the film is about 80 nm. The effect of the spraying time and the substrate's temperature on the optical properties of the film has been studies

ẢNH HƯỞNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO LÊN TÍNH CHẤT CỦA MÀNG ZnO:Al

Nguyễn Văn Hùng, Lục Huy Hoàng, Đỗ Danh Bích, Nguyễn Đình Lãm, Nguyễn Sỹ Phượng, Nguyễn Thị Thanh Hà và Nguyễn Thế Khôi

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
136 Đường Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội

Tóm tắt: Trong báo cáo, các màng ZnO pha Al được chế tạo từ hai phương pháp. Loại màng thứ nhất, màng kẽm và nhôm được lắng đọng bằng phương pháp phún xạ catốt một chiều, sau đó được ôxy hoá trong không khí ở nhiệt độ 450^0C. Loại màng thứ hai, ZnO pha Al được tạo thành từ quá trình phun tĩnh điện điện thế cao trên đế thuỷ tinh. Dung dịch phun là hỗn hợp của kẽm acetate $Zn(CH_3COO)_3.2H_2O$ và nhôm nitrate $Al(NO_3)_3.9H_2O$ trong dung môi methanol. Các thiết bị nhiễu xạ kế tia X, hiển vi điện tử quét, phổ kế truyền qua, đo điện trở được dùng để nghiên cứu tính chất của hai loại màng trên. Kết quả thực nghiệm cho thấy, cả hai loại màng có cấu trúc tinh thể phù hợp với cấu trúc của đa tinh thể ZnO. Độ truyền qua và điện trở suất của hai loại màng này tương ứng là 92%, $8{,}27x10^{-4}$ Ωm và 80%, $1{,}44x10^{-3}$ Ωm. Như vậy, phương pháp chế tạo loại màng ZnO:Al thứ nhất phù hợp với việc chế tạo điện cực dẫn điện trong suốt.

1. Mở đầu

ZnO là bán dẫn hợp chất $A_{II}B_{VI}$ có vùng cấm thẳng và độ rộng vùng cấm khá lớn (3,2- 3,4 eV ở nhiệt độ phòng) nên có khả năng ứng dụng làm vật liệu chế tạo các linh kiện quang học ở dạng màng mỏng. Màng mỏng ZnO:Al có độ truyền qua cao, độ dẫn điện tốt, giá thành rẻ. Trong tương lai nó là vật liệu thay thế cho màng ITO để chế tạo điện cực trong suốt sử dụng trong các linh kiện pin mặt trời, điện cực của màn hình tinh thể lỏng, gương phản xạ nhiệt [1,2]. Để có phương pháp chế tạo màng ZnO:Al thích hợp cho từng mục đích ứng dụng khác nhau, việc nghiên cứu tính chất của màng ZnO phụ thuộc vào phương pháp chế tạo và chế độ công nghệ là hết sức cần thiết.

Màng ZnO có độ truyền qua cao trong vùng ánh sáng khả kiến. Để tăng độ dẫn điện, các tạp chất nhóm III như Al, Ga, As, In được pha vào trong màng. Trong số các tạp chất trên, Al là tạp chất được quan tâm nhiều nhất cho mục đích này [3]. Khi đưa vào trong mạng tinh thể ZnO, ion Al^{+3} có bán kính 0.39Å dễ thế vào vị trí của Zn^{+2} với bán kính ion 0.6Å để màng ZnO trở thành bán dẫn loại n, điện tử dẫn trong màng được tăng lên [4]. Các màng ZnO:Al được chế tạo bằng hai phương pháp phún xạ catốt một chiều sau đó ôxy hoá nhiệt và phun tĩnh điện từ dung dịch. Các tính chất cấu trúc, tính chất quang, tính chất điện của hai loại màng được khảo sát.

Từ các kết quả thực nghiệm cho phép chúng ta lựa chọn phương pháp chế tạo phù hợp với mục đích, nhiệm vụ yêu cầu.

2. Thực nghiệm

Phương pháp phún xạ catốt: màng Zn:Al được lắng đọng trên đế thuỷ tinh với nồng độ Al khác nhau phụ thuộc vào tỷ số của diện tích Al và bề mặt bia. Quá trình phún xạ thực hiện trên thiết bị Auto 306 EDWARD với các thông số: áp suất khí Ar $6.5x10^{-3}$ mBar, công suất phún xạ 100 W, thời gian phún xạ 8 phút. Màng Zn:Al sau phún xạ được ôxy hoá nhiệt trong không khí ở nhiệt độ 450^0C, kéo dài 3 giờ. Quá trình xử lý nhiệt làm cho nguyên tử Al trở nên linh động hơn, dễ thế vào một số vị trí nút mạng mà nguyên tử Zn chiếm chỗ. Đồng thời nó cũng tạo điều kiện cho kẽm phản ứng với ôxy trong môi trường để trở thành ZnO.

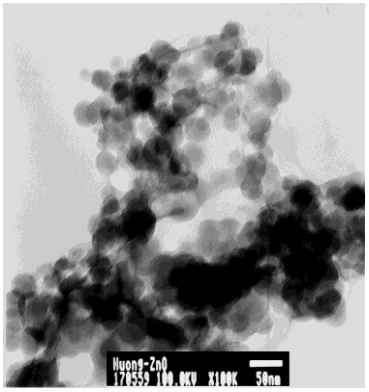
Phương pháp phun tĩnh điện: dung dịch phun được chuẩn bị sao cho tỷ lệ thành phần phù hợp, các hạt sol có kích thước nhỏ và được phân bố đều. Dung dịch ZnO được tạo thành từ $Zn(CH_3COO)_3.2H_2O$ hoà tan trong methanol, dung dịch nhôm cũng được tạo thành từ $Al(NO_3)_3.9H_2O$ hoà tan trong methanol sao cho các dung dịch có nồng độ 0.2M. Dung dịch ZnO:Al dùng để phun tạo màng là hỗn hợp của hai dung dịch trên với tỷ lệ thích hợp tương ứng với tỷ lệ phần trăm nguyên tử tạp chất Al. Quá trình phun dung dịch tạo màng trên đế thuỷ tinh giữ ở 300^0C để làm bay dung môi. Dung dịch phun được khảo sát trên hiển vi điện tử truyền qua (TEM) để xem xét kích thước và sự phân bố các hạt sol trong dung dịch. Ngoài ra quá trình phân tích nhiệt để xác định các hiệu ứng nhiệt xảy ra trong dung dịch.

Các màng ZnO:Al sau chế tạo được khảo sát cấu trúc tinh thể trên nhiễu xạ kế tia X SIEMENS D5005 dùng bức xạ kích thích $Cu_{K\alpha}$ =1.546 Å. Trạng thái bề mặt màng, kích thước hạt và chiều dày màng được xác định từ ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Phổ truyền qua được đo trên máy quang phổ hai chùm tia và điện trở của màng được xác định qua phép đo I-V ở nhiệt độ phòng.

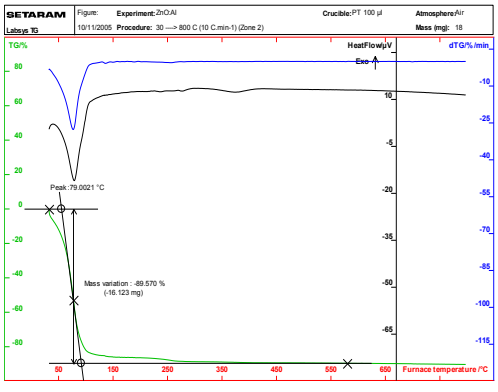
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích dung dịch phun

Phân tích hiển vi điện tử truyền qua của dung dịch ZnO: Ảnh TEM cho thấy các hạt sol ZnO liên kết với nhau thành từng đám lơ lửng trong dung dịch. Các hạt có



Hình 1. Ảnh TEM của dung dịch ZnO

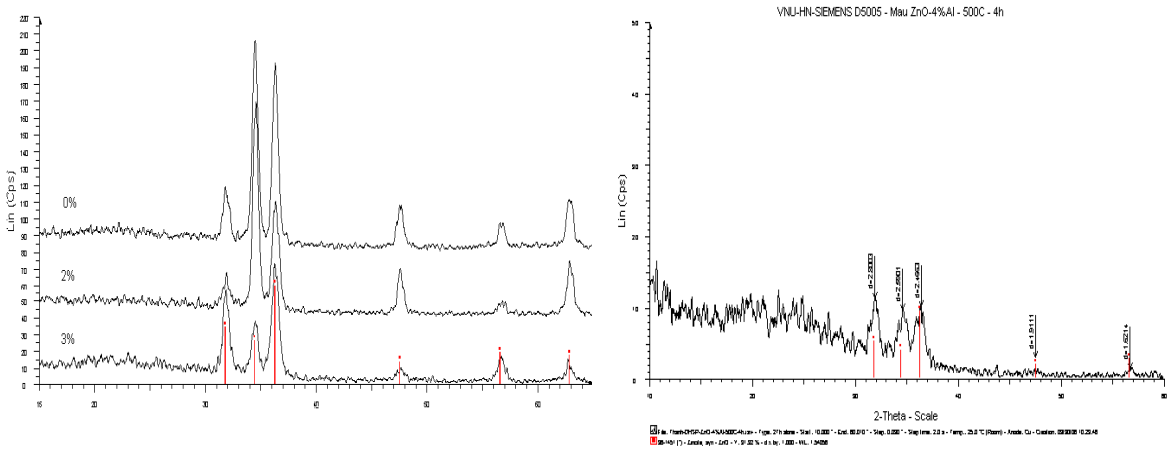


Hình 2. Đường cong phân tích nhiệt của gel ZnO:Al

dạng hình cầu, kích thước vào khoảng 25 nm (hình 1).

Đường cong phân tích nhiệt gel ZnO:Al (hình 2) cho thấy khoảng nhiệt độ 79^{0}C có hiệu ứng thu nhiệt do dung môi bị bay hơi làm cho khối lượng giảm khoảng 89%.

3.2. Phân tích cấu trúc



(a) (b)

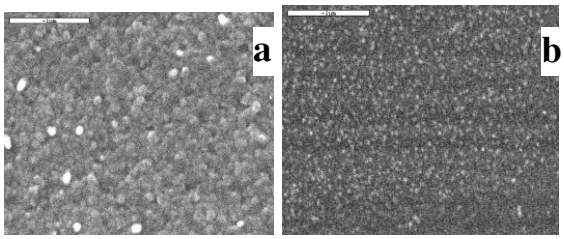
Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng ZnO:Al phún xạ (a) và phun tĩnh điện (b)

Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng phún xạ (hình 3a) cho thấy màng có cấu trúc lục giác Wurtzite, các đỉnh nhiễu xạ (100), (002), (101) trùng với các đỉnh của đa tinh thể ZnO. Nồng độ Al trong màng tăng lên, cường độ của đỉnh nhiễu xạ (002) tăng lên rõ rệt. Sự định hướng ưu tiên có thể do năng lượng liên kết bề mặt theo hướng (002) là nhỏ nhất nên các biên hạt sẽ ưu tiên phát triển theo hướng này. Sự thay thế của Al vào vị trí Zn không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của màng mà chỉ gây ra một sự thay đổi nhỏ của hằng số mạng.

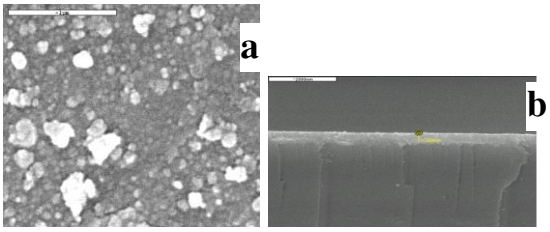
Màng ZnO:Al sau khi phun được ủ nhiệt. Ở nhiệt độ 350^{0}C màng chưa kết tinh, giản đồ nhiễu xạ chưa xuất hiện đỉnh nhiễu xạ nào. Khi ủ ở nhiệt độ 450^{0}C, các đỉnh nhiễu xạ (100), (002), (101) trùng với các đỉnh của ZnO đã xuất hiện (hình 3b). So với các đỉnh nhiễu xạ tương ứng của màng chế tạo bằng phún xạ thì cường độ của các đỉnh yếu hơn, độ rộng vạch phổ lớn hơn và đỉnh (200) không thể hiện định hướng ưu tiên. Như vậy, màng phún xạ kết tinh tinh thể tốt hơn, định hướng ưu tiên rõ rệt theo phương (002) và kích thước các hạt trong màng lớn hơn so với màng chế tạo bằng phương pháp phun điện.

3.3. Khảo sát trạng thái bề mặt của màng

Bề mặt màng chế tạo bằng phún xạ (6% Al) tương đối mịn với các hạt hình cầu phân bố đều. Nồng độ tạp chất nhôm trong màng tăng từ 0 – 6% thì kích thước hạt lại giảm. Chiều dày màng 737, 577, 489, 399 nm tương ứng với các màng có nồng độ Al 0%, 2%, 4% và 6%. Màng chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện (5% Al) mặc dù hạt sol trong dung dịch phun có kích thước nhỏ (khoảng 25 nm) song kích thước của các hạt liên kết tạo thành màng lại lớn (~ 100 nm) và không đồng đều.



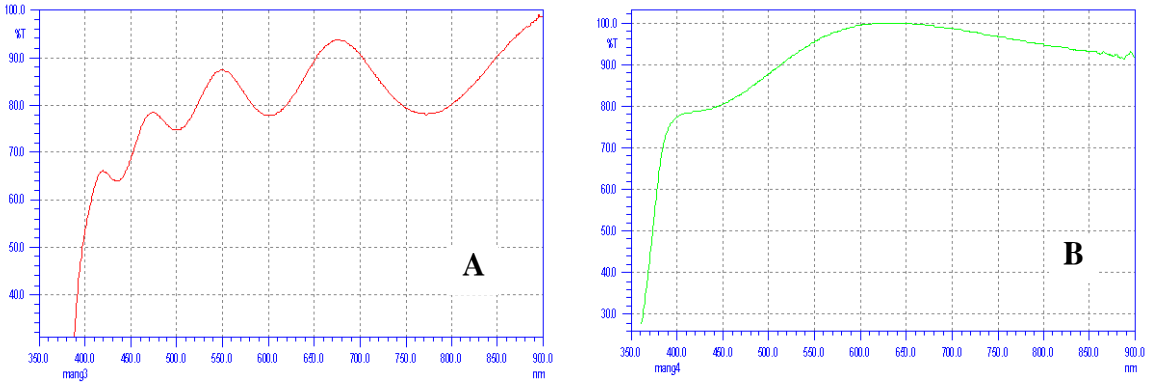
Hình 4. Ảnh SEM của màng phún xạ ZnO (a) và ZnO:Al (b)



Hình 5. Ảnh SEM của màng ZnO:Al phun tĩnh điện (a) và đo chiều dày (b)

Cùng dung dịch này, nếu chế tạo màng bằng phương pháp quay phủ lại nhận được màng có kích thước hạt nhỏ (15-20 nm), phân bố đồng đều.

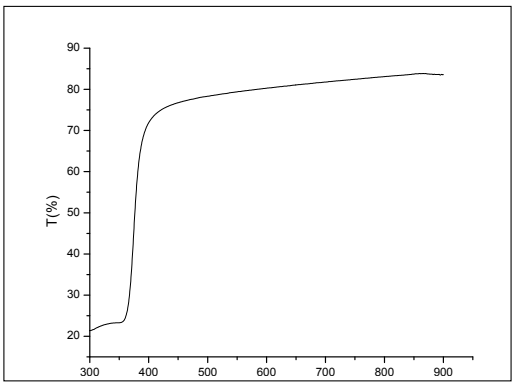
3.4. Phổ truyền qua



Hình 6. Phổ truyền qua của màng phún xạ ZnO:Al 2% (A) và ZnO:Al 6% (B)

Phổ truyền qua của các màng phún xạ cho thấy trong vùng khả kiến độ truyền qua trung bình của ZnO là 80%, màng pha tạp chất Al 6% là 92%. Các kết quả này phù hợp với các tài liệu đã công bố [9, 12].

Màng ZnO:Al (5%) chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện có độ truyền qua (khoảng 80%) thấp hơn so với màng phún xạ. Kết quả này cũng phù hợp với kích thước và sự phân bố hạt của hai loại màng được quan sát trên ảnh SEM.



Hình 7. Phổ truyền qua của màng phun tĩnh điện ZnO:Al 5%

3. 5. Độ dẫn điện

Kết quả thực nghiệm cho thấy màng ZnO:Al chế tạo bằng cả hai phương pháp có điện trở suất nhỏ nhất với nồng độ Al vào khoảng 4%. Điện trở suất của hai loại màng tương ứng là $8{,}27\text{x}10^{-4}$ Ωm và $1{,}44\text{x}10^{-3}$ Ωm. Từ đồ thị điện trở suất - nồng độ Al có thể giải thích như sau: khi bắt đầu pha tạp chất Al vào mạng tinh thể, Al thế vị trí của Zn sinh ra thêm điện tử tự do. Số nguyên tử Al thế chỗ tăng làm tăng điện tử tự do, màng có độ dẫn điện tăng. Khi nồng độ Al tăng quá giới hạn, nhiều nguyên tử Al trung hoà xuất hiện trong mạng tinh thể trở thành các tâm tán xạ cản trở chuyển động của điện tử dẫn tới điện

trở suất của màng tăng. Trong báo cáo [5], kết quả thực nghiệm cũng cho thấy màng ZnO:Al có điện trở suất thấp nhất ứng với nồng độ Al vào khoảng 4%.

4. Kết luận

Các kết quả thực nghiệm khảo sát tính chất cấu trúc, quang, điện của hai loại màng cho thấy rằng màng ZnO pha Al chế tạo bằng phương pháp phún xạ catot DC có cấu trúc tinh thể và độ mịn hạt tốt hơn màng phun điện. Hai thông số quan trọng đối với màng làm điện cực trong suốt là độ truyền qua và điện trở suất, màng phún xạ cũng tốt hơn hẳn. Các giá trị tương ứng là 92%, $8{,}27 \times 10^{-4}$ Ωm so với 80%, $1{,}44 \times 10^{-3}$ Ωm. Nhược điểm của phương pháp phún xạ là thiết bị đắt tiền, các bước tiến hành chế tạo màng phức tạp. Để nhận được màng ZnO:Al chất lượng cao, phương pháp quay phủ được sử dụng, sau đó ủ màng trong môi trường Ar để tăng độ dẫn điện.

Lời cám ơn

Bài báo hoàn thành với sự trợ giúp kinh phí của đề tài nghiên cứu cơ bản cấp Nhà nước và đề tài cấp Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

1. M.J. Brett, R.W. McMahom, J.Affinito, R.R.Parsons, J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983) 352.
2. T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Thin Solid Films 124 (1985) 43.
3. S.W. Xue, X.T. Zu, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, Physica B 318 (2006) 209-213.
4. S.J.Pearton, D.P.Norton, K.Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Superlattices and Microstructures (2003).
5. W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Hoche, H.H. Afily, S.E. Demian, Materials Science in Semiconductor Processing 2 (1999) 45-55.

CHẾ TẠO MÀNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT SnO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON PHẢN ỨNG

Lê Văn Ngọc*, Trần Tuấn, Huỳnh Thành Đạt, Lê Tài Huấn, Trần Hữu Hùng, Phạm Ngọc Hiền.

Khoa Vật Lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM, 227 Nguyễn Văn Cừ, Q.5, TP HCM..

Tóm tắt: Màng điện cực trong suốt SnO_2 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ megnetron phản ứng. Quá trình tạo màng được thực hiện trong hệ chân không 10^{-5} torr với vật liệu bia kim loại Sn và hợp kim Sn (95% w) Sb (5% w) trong hỗn hợp khí Ar (99.99%) và O_2 (99.999%). Một số tính chất quang điện và cấu trúc màng cũng được khảo sát.

Keyword: *màng mỏng dẫn điện trong suốt, SnO_2, SnO_2:Sb.*

1. Giới thiệu

Với mục đích chế tạo màng điện cực trong suốt có tính trơ với các môi trường axít và kiềm đồng thời có giá thành thấp hơn nhiều so với ITO, bước đầu công trình này thử nghiệm chế tạo màng dẫn điện trong suốt SnO_2 và SnO_2:Sb bằng phương pháp phún xạ magnetron DC phản ứng từ bia kim loại Sn và hợp kim Sn(95%w)Sb(5%w). Kim loại Sn dùng để chế tạo bia có độ tinh khiết 99.5% với tất cả các tạp kim loại khác đều dưới 0,1%. Hỗn hợp khí làm việc là Argon và oxy. Trong quá trình phún xạ, các thông số như áp suất, hiệu điện thế và dòng phóng điện, thời gian phún có thể thay đổi để tìm điều kiện phù hợp cho việc tạo màng. Phổ truyền qua trong vùng UV-Vis được ghi nhận nhờ máy đo V500. Trên cơ sở phổ truyền qua trên kết hợp với phương pháp tình toán Swannepole, các thông số của màng cũng được xác định như chiết suất n, độ dày d[1]. Điện trở mặt của màng cũng được xác định nhờ phương pháp bốn mũi dò [2].

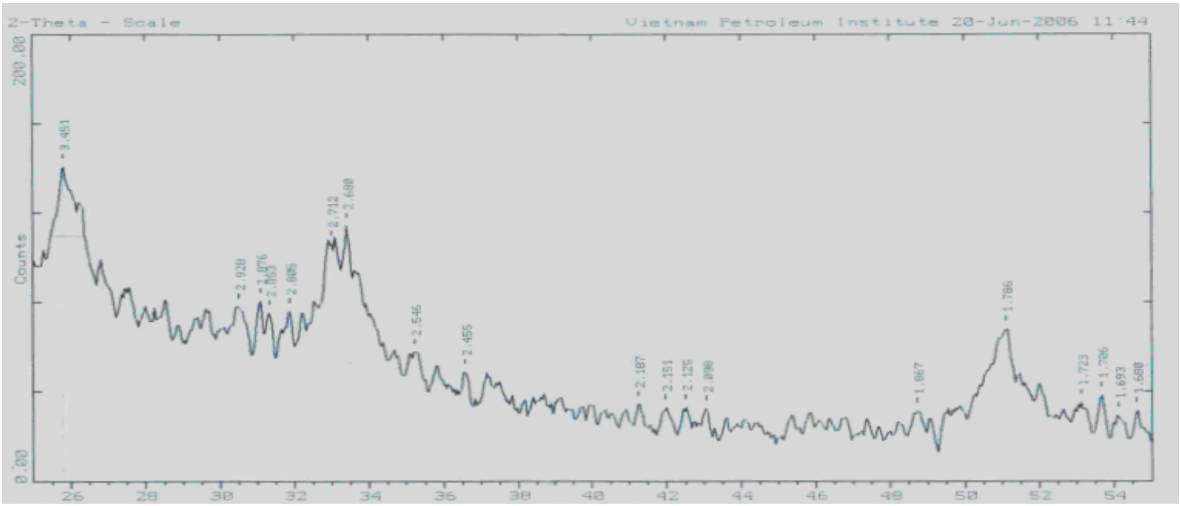
2. Các thông số tạo màng

Màng được lắng đọng trên đế thuỷ tinh đặt cách bia khoảng cách 6 cm. Để tránh ứng suất nén xảy ra trong màng [3], công trình này thực hiện phún xạ lắng đọng màng ở áp suất cao với áp suất phún xạ của hỗn hợp khí O_2 + Ar (tỷ lệ mol P_{o2}:P_{Ar} = 1:1 hoặc 4:6) là $1,5.10^{-2}$ torr. Cường độ dòng phún xạ có thể thay đổi từ 0,4÷1A ứng với hiệu điện thế phún xạ thay đổi trong khoảng 270÷320V. Thời gian phún xạ trong khoảng 45 giây đến 4 phút đối với SnO_2 và 30 phút đối với SnO_2:Sb.

* E-mail: lvngoc@phys.hcmuns.edu.vn

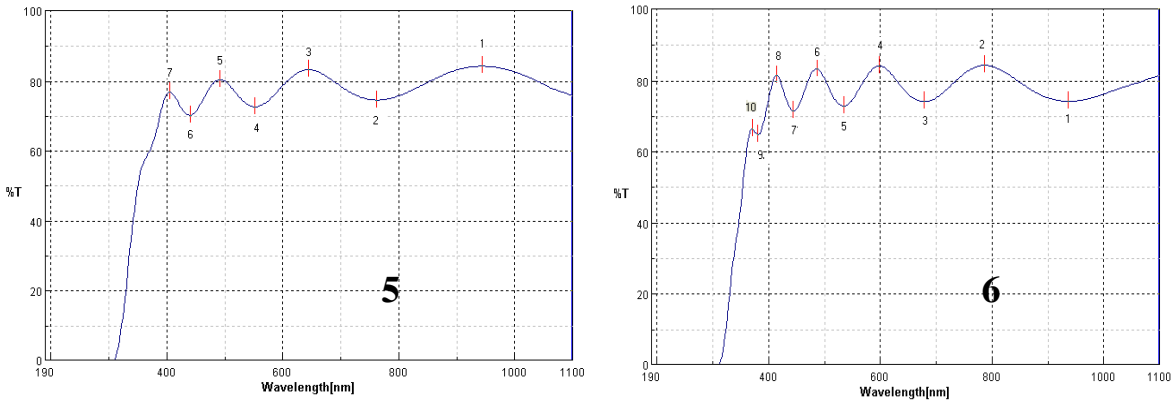
3. Kết quả và bàn luận

3.1 Xác định cấu trúc và các thông số của màng



Hình 1: Phổ XRD của màng SnO_2 được phún xạ trên đế ở nhiệt độ phòng.

Từ phổ nhiễu xạ tia X (hình 1) cho thấy một đặc trưng khá lý thú của vật liệu màng SnO_2 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron là mặc dù được lắng đọng trên đế thủy tinh có nhiệt độ ban đầu rất thấp (nhiệt độ phòng) nhưng màng vẫn cho cấu trúc tinh thể định hướng khá tốt theo các mặt mạng (100) và (110) như trên. Điều này cũng phù hợp với công trình [4] và có thể giải thích do nhiệt nóng chảy của kim loại Sn thấp.



Hình 2: phổ truyền qua của các mẫu 5 và 6.

Từ phổ truyền qua (hình 2) cho thấy độ truyền qua trung bình của các màng đều trên 75%. Kết hợp với phương pháp tính toán Swanepoel, công trình này xác định được độ dày màng, chiết suất và độ truyền qua của màng ở bước sóng 550nm. Các thông số tạo màng và các kết quả tính toán tương ứng được trình bày trên bảng 1.

3.2 Xác định điện trở suất của màng

Màng sau khi được chế tạo cũng được khảo sát điện trở mặt bằng phương pháp bốn mũi dò [2] từ đó suy ra điện trở suất của màng. Kết quả tính toán các giá trị điện trở mặt và điện trở suất được trình bày trên bảng 2.

Bảng 1 : Các thông số tạo màng SnO_2 và kết quả tính toán độ dày và chiết suất n, d.

Mẫu	U (V)	t(s)	T(%)	n	d (nm)
1	320	60	86,9697	1,85	365
2	320	90	75,9516	1,82	560
3	310	60	80,2416	1,85	250
4	300	120	70,0725	1,88	462
5	290	130	72,6283	1,79	398
6	280	220	75,7708	1,89	618

Bảng 2 : Bảng kết quả tính toán tốc độ lắng đọng màng C; điện trở suất ρ; chiết suất n; độ dày d; điện trở mặt R

Mẫu	C(nm/s)	ρ(.cm)	n	d(nm)	R(Ω/□)
1	6,1	$4.1\ 10^{-2}$	1.85	365	1123
2	6.2	$2.2\ 10^{-2}$	1.82	560	394
3	4.2	$7.3\ 10^{-2}$	1.85	250	2917
4	3.9	$8.5\ 10^{-2}$	1.88	462	1835
5	3.1	$39.1\ 10^{-2}$	1.79	398	9812
6	2.9	$66.9\ 10^{-2}$	1.89	618	10816

Từ kết quả trên bảng 2 cho thấy màng SnO_2 được phún xạ ở tốc độ thấp (khoảng 3nm/s) cho độ dẫn điện kém và thực nghiệm của công trình này cũng cho thấy độ truyền qua của màng khá cao (khoảng gần 90%). Khi tốc độ phún xạ cao hơn (khoảng 4÷6nm/s) điện trở suất của màng giảm đáng kể. Tuy nhiên nếu tăng tốc độ phún xạ bằng cách tăng dòng phún xạ hoặc giảm tỷ lệ áp suất riêng phần của oxy thì thực nghiệm của công trình này cho thấy màng cho độ truyền qua kém và diện trở suất của màng tăng mạnh, thậm chí màng không dẫn điện.

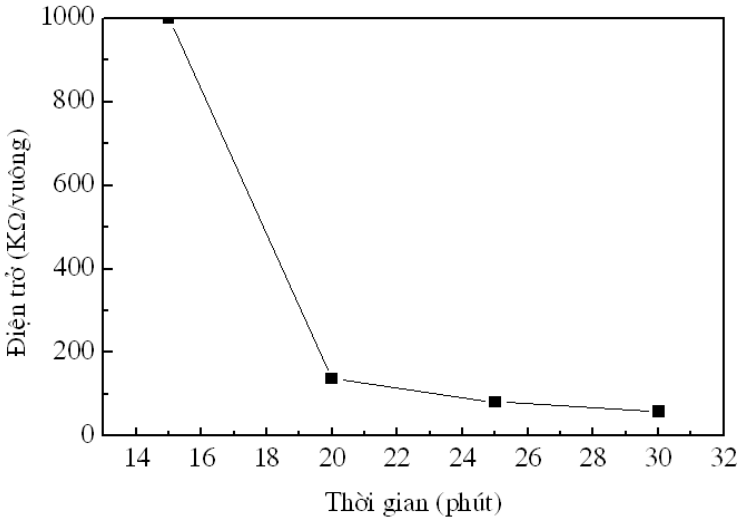
Điều này có thể giải thích do ảnh hưởng của sự thiếu hụt oxy trong cấu trúc màng. Khi tốc độ phún xạ thấp phản ứng tạo SnO_2 trên đế tạo ra ít vị trí khuyết oxy nên màng có độ dẫn điện kém và thậm chí không dẫn điện. Tuy nhiên nếu tăng tốc độ phún xạ quá cao hoặc áp suất riêng phần oxy thấp thì sự thiếu hụt lớn oxy sẽ tạo pha SnO (có màu đen). Màng trở nên "đậm màu" hơn và độ dẫn điện cũng giảm rất nhanh theo độ truyền qua.

Ngoài ra công trình này cũng tiến hành chế tạo màng SnO_2:Sb bằng phương pháp phún xạ magnetron phản ứng từ bia hợp kim với tỷ lệ 95% khối lượng Sn và 5% khối lượng Sb. Kết quả thu được cho trên bảng 3.

Bảng 3: Thông số tạo màng SnO_2:Sb và điện trở mặt của màng

Mẫu	P (Torr)	U (V)	t(phút)	Tỷ lệ mol O_2/Ar	R(Ω/□)
1	$1,5.10^{-2}$	260	30	4:6	58.10^3
2	$1,5.10^{-2}$	270	30	4:6	9.10^3
3	$1,5.10^{-2}$	280	30	4:6	284
4	$1,5.10^{-2}$	270	30	1:1	1314

Đối với màng SnO_2:Sb công trình này cũng đã tạo được màng có điện trở mặt dưới 300Ω/□ (bảng 3). Tuy nhiên độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến của các màng này chỉ khoảng gần 70% do màng phải dày. Thực nghiệm từ công trình này cho thấy màng SnO_2:Sb có điện trở suất không ổn định khi độ dày màng nhỏ và chỉ thực sự ổn định khi độ dày lớn (khoảng hơn 1μm). kết quả này cũng có thể nhận thấy trên hình 3 và cũng khá phù hợp với công trình [5].



Hình 3: Sự phụ thuộc của điện trở mặt của màng SnO_2:Sb theo thời gian phún xạ.

4. Kết luận

Công trình này đã chế tạo thành công màng dẫn điện trong suốt SnO_2 và SnO_2:Sb bằng phương pháp phún xạ magnetron phản ứng. Cấu trúc mạng tinh thể SnO_2 có định hướng tốt theo các mặt mạng (100) và (110). Độ truyền qua trung bình trong vùng khả kiến và điện trở mặt của màng là trên 75% và 394Ω/□ đối với màng SnO_2 hay trên 65% và 284Ω/□ đối với màng SnO_2:Sb. Kết quả này cho thấy màng sản phẩm đã có thể ứng dụng được để làm màng điện cực trong suốt cho các thí nghiệm chế tạo linh kiện điện sắc.

Thực nghiệm của công trình này cũng tạo được màng SnO_2 có thể đạt được điện trở suất khá bé ở độ dày nhỏ (khoảng 10^{-2}Ω.cm ở độ dày 250nm). Tuy nhiên trong khoảng độ dày trên đối với màng SnO_2:Sb điện trở suất của vật liệu màng biến đổi khá nhạy.

Tài liệu tham khảo

1. R.Swanepoel, J. phys. E, vol19, 1983, p. 1214-1222.
2. Donald L.Smith. Thin film deposition. Mc Graw – Hill. Inc, 1995, p.249
3. Đỗ Quốc Huy, luận văn thạc sỹ chuyên ngành vật lý Quang- Quang phổ, ĐHKHTN Tp HCM, 2001
4. Thornton, J.Vac. Sci. Technol 11,1974 P. 1695
5. Cox,D.F, Fryberger, T.B, and Semancik, S, Oxygen-vacancy-derived defect electronic states on the SnO_2 (110) surface, J.Vac. Sci. Technol, A6(3),1988, p. 828-829.

PREPARING TRANSPARENT CONDUCTIVE SnO_2 THIN FILM BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD REACTIVE

Le Van Ngoc, Tran Tuan, Huynh Thanh Dat , Le Tai Huan, Tran Huu Hung, Pham Ngoc Hien.

Department of Physics, College of Natural Sciences – VNU-HCM.
227 Nguyen Van Cu Street, 5 District, HCMC.

Abstract: The transparent electrode SnO_2 thin films was prepared by magnetron reactive sputtering method. The depositing process is carried out in vacuum system, which can get 10^{-5}torr, with the metallic and alloy Sn(95%w)Sb(5%w) targets in gas mixture of Ar (99,99%) and O_2 (99,99%). Some of optical, electrical properties and structure of film are studied.

HUỲNH QUANG CỦA DÂY NANO SnO_2 ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY NHIỆT ĐƠN GIẢN

Nguyễn Thanh Bình, Lê Duy Khánh, Lê Thị Thanh Bình, Nguyễn Ngọc Long

Khoa Vật lý – Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN
334 Nguyễn Trãi - Thanh Xuân - Hà Nội

Tóm tắt: Màng SnO_2 có cấu trúc nano được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt đơn giản ở nhiệt độ 1000ºC ÷ 1400ºC từ vật liệu nguồn bột SnO_2 và thiếc hạt Sn trộn với than các bon hoạt tính với tỷ lệ thay đổi từ 1:12 đến 1:5 tương ứng. Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy màng thu được có cấu trúc đa tinh thể. Ảnh SEM bề mặt màng cho thấy trên đế hình thành các thanh, các dây và băng nano SnO_2. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của màng SnO_2 có cấu trúc nano đã được nghiên cứu trong dải nhiệt độ từ 14 K ÷ 300 K. Trên phổ huỳnh quang xuất hiện các đỉnh phát xạ tại vị trí 370 nm, 375 nm và 478 nm. Các đỉnh tại bước sóng 275 nm and 365 nm đã xuất hiện tại phổ kích thích huỳnh quang.

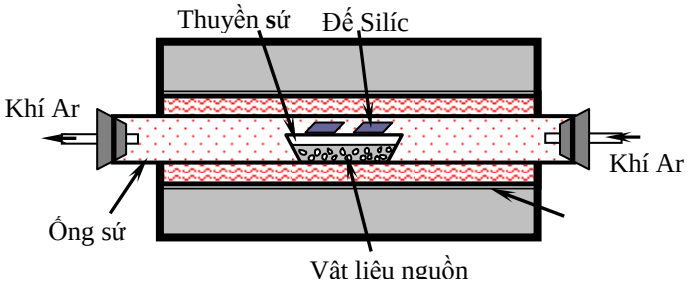
1. Mở đầu

Những năm gần đây, vật liệu bán dẫn có cấu trúc nano một chiều đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Trong đó màng bán dẫn thiếc ôxít SnO_2 với cấu trúc nano đã được nghiên cứu có rất nhiều ứng dụng trong công nghệ chế tạo linh kiện quang điện tử, sensor khí, sensor độ ẩm [1,2] .... Việc chế tạo màng SnO_2 có cấu trúc nano một chiều từ các nguồn vật liệu khác nhau (thiếc Sn [3], bột SnO_2 [4], bột SnO [5]…) được thực hiện bằng các phương pháp như bốc bay nhiệt trong chân không, phún xạ catốt, phủ hơi hóa học …..Chính vì vậy mà đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về cấu trúc tinh thể, tính chất điện, tính chất quang và khả năng nứng dụng của vật liệu SnO_2 có cấu trúc nano một chiều. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu về tính chất huỳnh quang của các màng SnO_2 có cấu trúc nano được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt đơn giản ở nhiệt độ 1000ºC ÷ 1120ºC từ vật liệu nguồn bột SnO_2 và thiếc hạt Sn trộn với than các bon hoạt tính.

2. Thực nghiệm

Các màng SnO_2 có cấu trúc nano được chế tạo từ thiếc hạt Sn hoặc bột SnO_2, sử dụng chất xúc tác là bột graphit C để làm giảm nhiệt độ bốc bay. Tỷ lệ khối lượng chất xúc tác trên khối lượng vật liệu thay đổi từ 1:5 đến 1:12. Vật liệu ban đầu được đặt trong thuyền sứ, các đế Si được đặt ngang trên thành của thuyền. Thuyền được đưa vào giữa ống sứ đã nung trong lò ở nhiệt độ khống chế T_1= 200ºC. Sau đó nhiệt độ lò được nâng lên và khống chế tại thời điểm từ 1000ºC đến 1400ºC. Khi nhiệt độ lò ổn định, hệ thổi khí Ar có thể được mở với tốc độ 20 đến 30 ml/phút. Sau các

khoảng thời gian dự định t = 2h, 3h, 4h lò được tắt và để nguội từ từ xuống nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là các màng màu trắng ngà, mịn, xốp trên các đế Si.



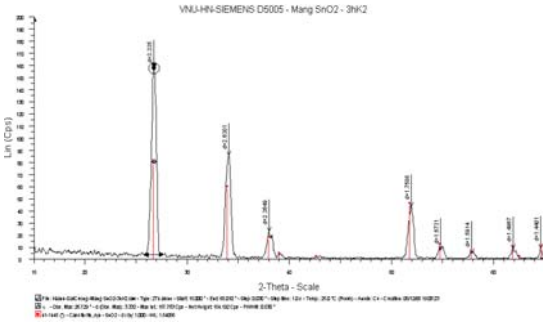
Hình 1. Sơ đồ bố trí thí nghiệm

Cấu trúc tinh thể của các màng được khảo sát bằng nhiễu xạ kế tia X (Siemens D5005). Để quan sát ảnh bề mặt của màng, ảnh SEM được đo trên thiết bị JEOL 5410VL. Các phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang được đo trên hệ FL3 – 22 với nguồn kích thích là đèn Xenon.

3. Kết quả và thảo luận

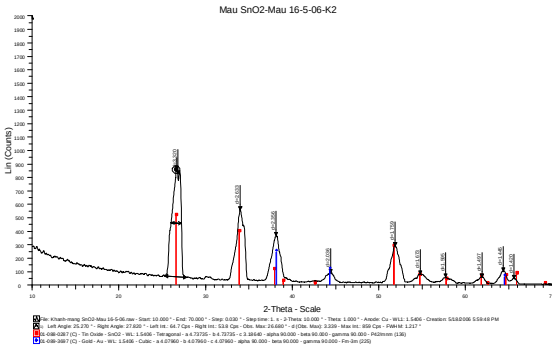
3.1.Tính chất tinh thể

Trên hình 2 và hình 3 là phổ nhiễu xạ tia X điển hình của màng SnO_2 được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau. Các đỉnh phổ khá trùng với đỉnh nhiễu xạ của mẫu chuẩn (41-1445). Khi có thổi khí Ar cường độ và bán độ rộng của đỉnh phổ nhiễu xạ lớn hơn khi không thổi Ar.



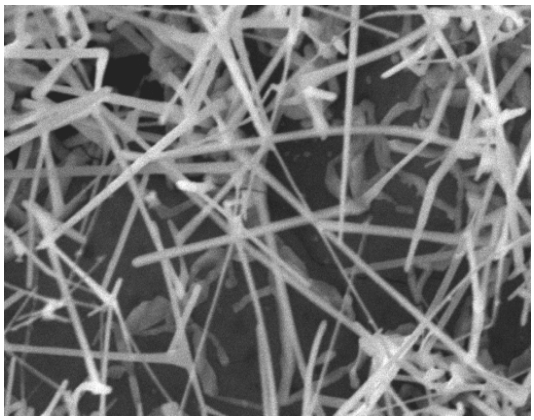
Hình 2: Phổ XDR của màng SnO_2 được chế tạo từ bột SnO_2 trộn với Cacbon, tỉ lệ 1:12 – 1120 ºC - 3h – có thổi khí Ar

Các kết quả tính toán từ phổ nhiễu xạ tia X cho thấy tất cả các màng đều là đa tinh thể có cấu trúc mạng tứ giác với hằng số mạng a = b = 4,737 Å, c = 3,218 Å. Kích thước hạt trung bình công thức Scherrer là 337 nm (từ hình 2) và 67 nm (từ hình 3).



Hình 3. Phổ XDR của màng SnO_2 nung trong 3 h thổi Ar ở nhiệt độ 1400 ºC

Trên hình 4 là ảnh SEM mẫu ở nhiệt độ 1360 ^{0}C ta thấy trên đế có xuất hiện các thanh nano kích thước khoảng 20 nm, có độ dài cỡ vài chục µm và xắp xếp chưa theo một định hướng nhất định nào. Đây chỉ là ảnh phóng đại một phần của đế. Ngoài ra chúng tôi còn chụp được ảnh của các phần khác của đế và thấy rằng trên đế có bám một màng mỏng SnO_2 gồm các băng và các thanh có kích thước từ 20 nm đến 100 nm và có độ dài hàng chục đến hàng trăm µm.

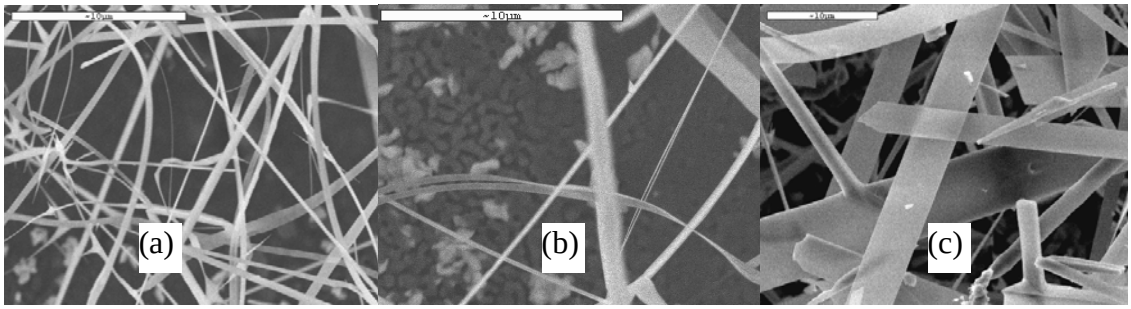


Hình 4 : Ảnh SEM của mẫu ở nhiệt độ 1360 ^{0}C

Trên hình 5 là ảnh SEM bề mặt màng chế tạo ở chế độ nhiệt độ nung T=1120 ºC trong 3h có thổi khí Ar và vật liệu ban đầu là bột SnO_2 trộn C. Ở chế

độ này trong màng hình thành các dây và băng nanô. Các băng rất mỏng. Các dây và băng đều dài trên 100 μm. Đường kính dây cỡ 40 nm.

Hình 5 còn cho thấy sự phụ thuộc của chất lượng màng vào vị trí đặt đế. Đế đặt gần tâm lò hơn (a, b) thì dây nhiều hơn, đế đặt xa tâm lò (c) thì các băng rộng hơn. Điều này cho thấy gradient nhiệt độ lò có ảnh hưởng tới hình thái các dây, băng nanô. Nhiệt độ cao hơn thuận lợi cho việc phát triển các dây nanô, nhiệt độ thấp hơn thuận lợi cho việc phát triển các băng nanô.



Hình 5: Ảnh SEM màng SnO_2 chế tạo từ bột SnO_2 trộn với C nung ở nhiệt độ T =1120 ºC trong 3 h, tốc độ thổi khí Ar 20 ml/phút.

Để giải thích cho sự hình thành các băng và các dây này có thể miêu tả qua những phương trình sau :

$$2SnO_{2(r)} + C_{(r)} = 2SnO_{(k)} + CO_{2(k)} \quad (1)$$

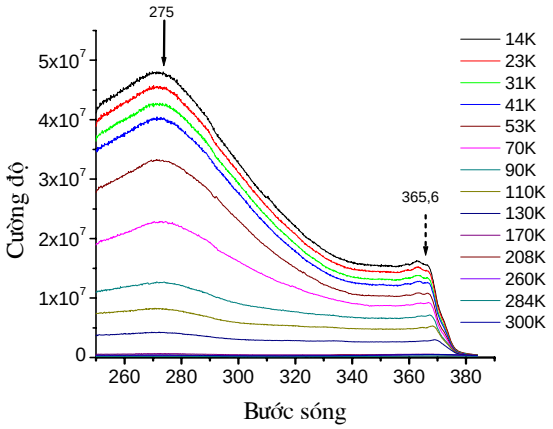
$$2SnO_{(k)} = SnO_{2(r)} + Sn_{(l)} \quad (2)$$

$$2Sn_{(r)} + O_{2(k)} = 2SnO_{(k)} \quad (3)$$

Ở nhiệt độ cao (1120 ^{0}C), SnO_2 bị khử thành hơi SnO (1). Do SnO là chất không bền, chúng nhanh chóng phân li thành SnO_2 và Sn (2). Sự phân li của SnO dẫn đến sự tạo thành các hạt nano SnO_2 những phương trình phản ứng trên đã giải thích được lí do chúng tôi dùng các bon làm chất xúc tác là vì sự tạo thành các phân tử SnO_2 đã xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn rất nhiều so với nhiệt độ nóng chảy của SnO_2 vật liệu nguồn. Các hạt SnO_2 ở kích thước nguyên tử này. Dưới sự chênh lệch nồng độ và áp suất giữa nơi đặt nguồn mẫu và nơi đặt đế SnO_2 bay về phía đế và bám dính trên đế. Sở dĩ có sự khác biệt về kích thước là do sự khác nhau về khoảng cách từ vị trí nào đó trên đế tới nguồn SnO_2.

3.2. Tính chất huỳnh quang

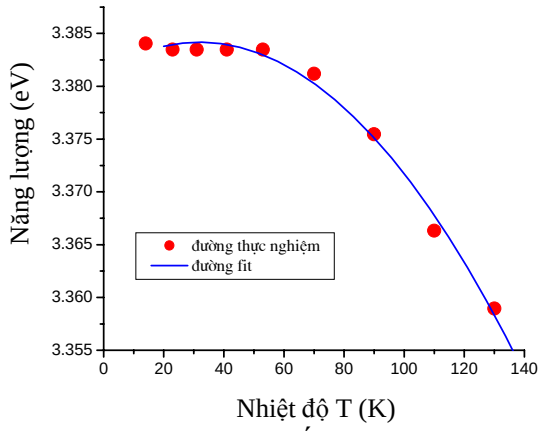
Các phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của các mẫu SnO_2 đã được nghiên cứu trong dải nhiệt độ từ 14K đến 300K. Trên hình 6 là họ phổ kích thích huỳnh quang của mẫu SnO_2 tại bước sóng 414 nm. Trong dải nhiệt độ từ 14K đến 130K có thể quan sát được bờ hấp thụ rất rõ nét. Sự dịch chuyển bờ hấp thụ theo nhiệt độ được thể hiện trên hình 7. Khi nhiệt độ tăng, bờ hấp thụ dịch chuyển về phía năng lượng thấp. Quy luật sự phụ thuộc này



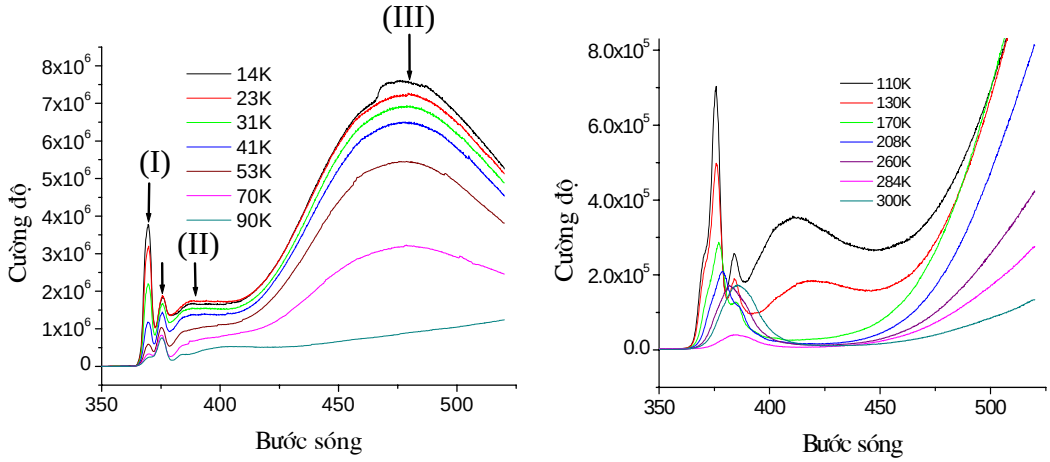
Hình 6. Phổ kích thích huỳnh quang theo nhiệt độ

không tuân theo công thức Varshni như quy luật thay đổi độ rộng vùng cấm theo nhiệt độ. Các giá trị năng lượng của bờ hấp thụ này cũng nhỏ hơn giá trị năng lượng vùng cấm của tinh thể SnO_2 ở các nhiệt độ tương ứng. Chính vì vậy có thể coi bờ hấp thụ này là sự mở rộng vùng của các mức tạp chất nông.

Để để quan sát được dải phổ miềm cực tím chúng tôi đã chọn bước sóng kích thích 300 nm cho việc khảo sát các phổ huỳnh quang theo nhiệt độ đo. Trên hình 8 là tập hợp các phổ huỳnh quang của mẫu SnO_2.



Hình 7: Sự dịch bờ hấp thụ theo nhiệt độ



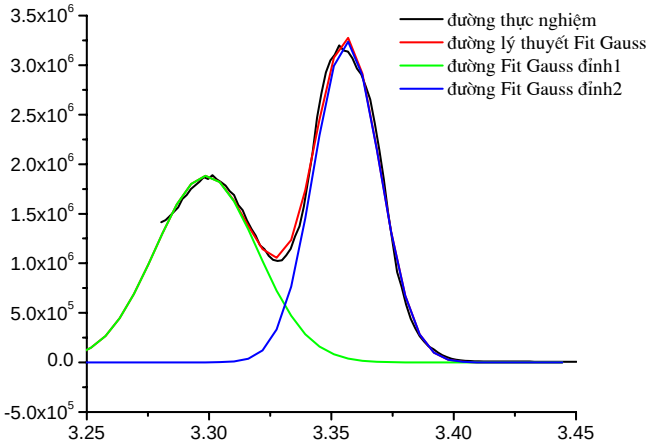
Hình 8. Phổ huỳnh quang của màng SnO_2 theo nhiệt độ.

Bằng phương pháp tách phổ theo hàm Gauss nhiều đỉnh chúng tôi đã tính được cường độ tích phân của các đỉnh đặc trưng. Tại mỗi nhiệt độ xác định, phổ huỳnh quang có thể tách thành 3 đỉnh phân biệt. Ngoài đỉnh (đỉnh III) tại 2.59 eV khá lớn, hai đỉnh hẹp ở miền sóng ngắn được tách thành các đỉnh II và đỉnh I tại 3,306 eV và 3,35 eV tương ứng. Trên hình 9 biểu diễn một phổ được tách ở miền này.

Sự phụ thuộc của cường độ tích phân các đỉnh vào nhiệt độ tuân theo quy luật:

$$I = \frac{I_0}{1 + A\exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)} \qquad (4)$$

trong đó E là năng lượng kích hoạt nhiệt

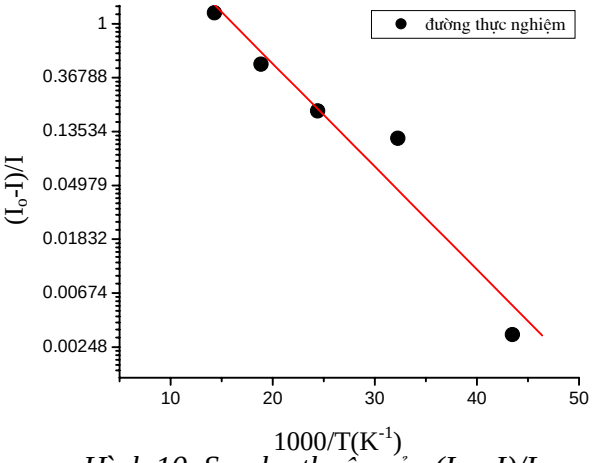


Hình 9. Biểu diễn sự tách phổ theo hàm Gauss

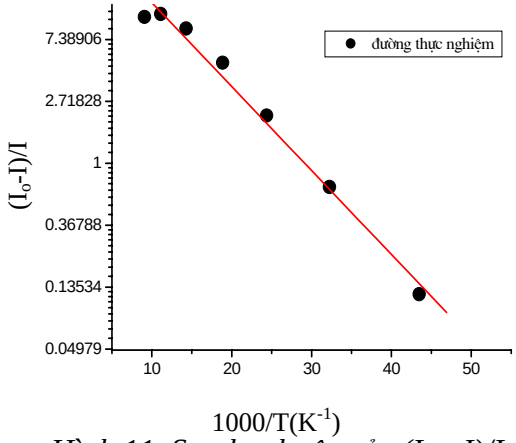
k_B là hằng số Boltzmann
I_0 là cường độ huỳnh quang tại *0K*
T là nhiệt độ mẫu đo
A là hằng số.

Từ các đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của đại lượng $\frac{I_0 - I}{I}$ theo $\frac{1000}{T}$ cho từng đỉnh, năng lượng kích hoạt nhiệt của các đỉnh I, II và III tương ứng là 116,9 meV, 140,9 meV và 164 meV.

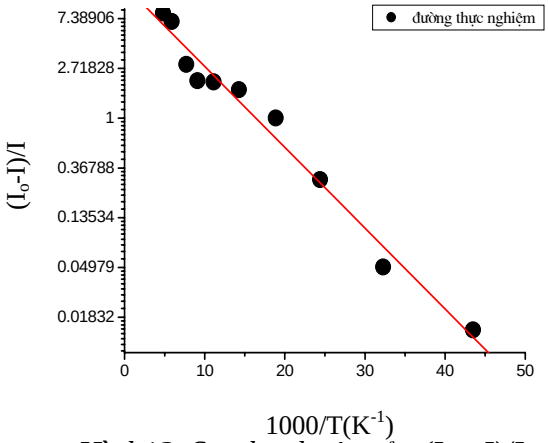
Để làm sáng tỏ cơ chế huỳnh quang của mẫu SnO_2 cần có thêm các phép đo bổ trợ khác. Tuy nhiên cũng như các tác giả [6], [7] chúng tôi cho



Hình 10. Sự phụ thuộc của $(I_0 - I)/I$ vào 1000/T của đỉnh I



Hình 11. Sự phụ thuộc của $(I_0 - I)/I$ vào 1000/T của đỉnh II



Hình12. Sự phụ thuộc của $(I_0 - I)/I$ vào 1000/T của đỉnh III

rằng các chuyển mức tái hợp bức xạ này đều có nguồn gốc liên quan đến các sai hỏng mạng trong dây nanô. Đó có thể là tái hợp cặp donor - acceptor hoặc chuyển mức điện tử từ mức donor xuống vùng hóa trị.

4. Kết luận

Màng SnO_2 có cấu trúc nano được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt đơn giản ở nhiệt độ 1000ºC ÷ 1400ºC từ vật liệu nguồn bột SnO_2 và thiếc hạt Sn trộn với than các bon hoạt tính. Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy màng thu được có cấu trúc đa tinh thể với các hằng số mạng a = b = 4,737 Å, c = 3,218 Å. Ảnh SEM bề mặt cho thấy màng thu được có dạng thanh, dạng dây và dạng băng tùy thuộc vào nhiệt độ đế và tốc độ thổi khí Ar. Phổ kích thích huỳnh quang xuất hiện tại đỉnh 365,6 nm được cho là do sự mở rộng vùng của các mức tạp chất nông. Phổ huỳnh quang của mẫu tại các nhiệt đo từ 14K đến 300K cũng đã được nghiên cứu và xuất hiện đỉnh tại các mức năng lượng tại 2.59 eV (đỉnh III) và hai đỉnh hẹp ở miền sóng ngắn là đỉnh II 3,306 eV (đỉnh II), 3,35 eV(đỉnh I). Năng lượng kích hoạt của các đỉnh này đã đươc xác định lần lượt là 116,9 meV, 140,9 meV và 164 meV. Cơ chế xuất hiện

tại các mức năng lượng này có thể được giải thích do chuyển mức tái hợp bức xạ này đều có nguồn gốc liên quan đến các sai hỏng mạng trong dây nano.

Tài liệu tham khảo

1. S. A. Hooker, The nanoparticle 2002 Conference proceedings 1- 4.
2. T. M. Racheva, G. W. Critchlow, Thin Solid films 292 (1997)299 - 302
3. S. H. Sun, G. W. Meng, Y. W Wang, T. Gao, M. G. Zhang, Y. T. Tian, X. S. Peng, L. D. Zhang, Appl. Phys. A 76, (2003) 287 – 289.
4. Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, Solid state communications 118 (2001) 351 - 354
5. Yiqing Chen, Xuefeng Cui, Kun Zhang, Dengyu Pan, Shuyuan Zhang, Bing wang, J. G. Hou, Chemical Physics Letters 369 (2003) 16 – 20.
6. F.Gu, S.F.Ưang, C.F.Song, M.K.Lu, Y. X.Qi, G.J. Zhou, D. Xu, D.R. Yan, Chem. Phys. Lett.372, (2003), 451- 454
7. J. Q. Hu, XL. Ma, N.G. Shang, Z.Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lê and S. T. Lê, J. Phys. Chem. B (2002), 106, 3823-3826

LUMINESCENT PROPERTIES OF SnO_2 NANOWIRES PREPARED BY THERMAL EVAPORATION

Le Duy Khanh, Nguyen Thanh Binh, Le Thi Thanh Binh, Nguyen Ngoc Long

Faculty of Physics, Ha Noi University of Science
334 Nguyen Trai Str., Thanh Xuan, Ha Noi, Viet Nam

Abstract: SnO_2 nanostructures thin films were received by thermal evaporation at 1000ºC ÷ 1400ºC from SnO_2 powder and Sn grain mixing with graphite, initial material was mixed by the ratio varied from 1:12 to 1:5. The films are polycrystalline in nature with tetragonal crystal structure. Photoluminescence and excitation photoluminescence spectra of the films with SnO_2 nanostructures were investigated in the temperature range of 14K ÷ 300K. The photoluminescence peaks were observed at 370 nm, 375 nm, 387 nm and 478 nm. The excitation photoluminescence were observed at 275 nm and 365 nm.

TỔNG HỢP FORSTERITE Mg_2SiO_4 pha Cr

Đào Quốc Hương*, Phạm Gia Ngữ

Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

Tóm tắt: Có thể tổng hợp Forsterite Mg_2SiO_4 pha Cr bằng nhiều phương pháp khác nhau. Trong công trình này, Forsterite Mg_2SiO_4 pha Cr được điều chế bằng phương pháp sol-gel, từ TEOS, muối $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ và $CrCl_3$. Với sự có mặt của NH_4OH, TEOS thuỷ phân trực tiếp trong dung dịch nước của $Mg(NO_3)_2$, tạo thành kết tủa gel hỗn hợp giữa axit silixic và magnesium hydroxit. Tiếp đó, hỗn hợp gel được lọc, rửa và xử lý nhiệt. Các phương pháp phân tích nhiệt (TG, DTA) và phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy quá trình phân huỷ gel hỗn hợp xảy ra cho đến 750°C và tạo thành hợp chất Forsterite Mg_2SiO_4 pha Cr ở 900°C. Phổ huỳnh quang của Cr trong Forsterite Mg_2SiO_4 chỉ ra rằng Cr đã được đưa vào mạng Mg_2SiO_4.

Quy trình tổng hợp Forsterite Mg_2SiO_4 pha Cr bằng phương pháp khác đang được tiếp tục nghiên cứu.

1. Mở đầu

Trong hệ $MgO\text{-}SiO_2$, Forsterite Mg_2SiO_4 từ lâu đã có nhiều ứng dụng làm vật liệu chịu nhiệt và cách nhiệt [1]. Gần đây, Mg_2SiO_4 ở dạng tinh thể, có pha tạp được dùng làm vật liệu quang học, laser [2,3]. Ở dạng bột mịn, Mg_2SiO_4 là thành phần quan trọng trong các gốm sinh học do có độ bền hoá học cao, không độc hại, không bị cơ thể đào thải... Theo phương pháp truyền thống, Forsterite có thể điều chế bằng phản ứng pha rắn [4]. Quá trình tổng hợp phải thực hiện trong thời gian dài ở nhiệt độ cao 1400-1500°C vì các chất đầu và sản phẩm đều ở trạng thái rắn, tốc độ phản ứng bị giới hạn bởi quá trình khuyếch tán trong pha rắn. Để khắc phục những nhược điểm trên, nhiều tác giả đã sử dụng phương pháp kết tủa đồng thời và phương pháp sol-gel để chế tạo Forsterite nói riêng và các vật liệu gốm nói chung [5,6,7,8]. Ưu điểm của các phương pháp này là rút ngắn thời gian và hạ thấp nhiệt độ phản ứng, đồng thời làm sạch và tạo độ đồng nhất cao của vật liệu cần chế tạo. Điểm đặc biệt trong các phương pháp này là các chất tham gia phản ứng được đưa về dạng không bền nhiệt và phân bố đồng đều một cách tuyệt đối nên quá trình tạo pha sản phẩm xảy ra nhanh chóng ở nhiệt độ tương đối thấp [9]. Trong bài này, Forsterite Mg_2SiO_4 được chế tạo từ Tetraethylorthosilicat $Si(C_2H_5O)_4$ (TEOS) và muối $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, $CrCl_3$ (1 % trọng lượng). Các phương pháp phân tích nhiệt (TG, DTA), nhiễu xạ tia X (XRD) và huỳnh quang được sử dụng để nghiên cứu quá trình hình thành pha và đưa tạp vào tinh thể.

* E-mail: huongdao@yahoo.com

2. Thực nghiệm

Để tổng hợp Forsterite Mg_2SiO_4, các hoá chất TEOS (Aldrich), $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, $CrCl_3$ và NH_4OH (Trung quốc) có độ sạch PA đã được sử dụng.

Quá trình tổng hợp như sau: hoà tan $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ và $CrCl_3$ vào một lượng nhỏ nước cất trong cốc thuỷ tinh chịu nhiệt và khuấy đều bằng máy khuấy từ. Cho dần dần TEOS và đồng thời dùng dung dịch NH_4OH điều chỉnh pH luôn luôn trong khoảng 10-11. Hỗn hợp trở nên dung dịch huyền phù màu trắng sữa. Sau khi dùng hết TEOS, tiếp tục khuấy và đun nóng dung dịch huyền phù ở 90-100^oC khoảng 60 phút. Lọc, rửa huyền phù bằng nước cất để loại hết NH_4NO_3, NH_4OH, C_2H_5OH và sấy sản phẩm kết tủa nhão, trắng mịn thu được ở 100^oC khoảng 48 giờ. Một lượng nhỏ mẫu được đem phân tích nhiệt (TG và DTA) trên hệ thiết bị Shimadzu TA-50 (Nhật bản) với tốc độ quét nhiệt tuyến tính 10^oC/phút đến 800^oC.

Phần mẫu còn lại được chia đôi, một phần được nung đến 500^oC, tốc độ 10^oC/phút. Phần còn lại được nung với tốc độ 10^oC/phút đến 900^oC, giữ ở nhiệt độ này 1 giờ. Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung mẫu và của chất trợ dung KBr đến độ kết tinh của Mg_2SiO_4, hai thí nghiệm đã được thực hiện:

a) Nung ủ mẫu ở 900^oC trong 3 giờ.

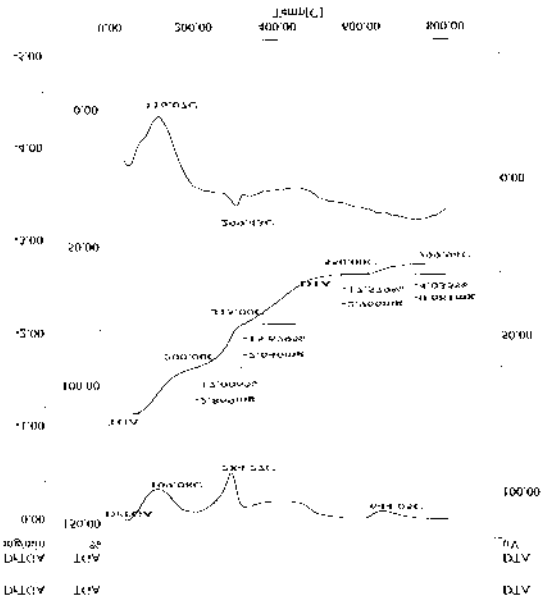
b) Mẫu Mg_2SiO_4 được nghiền trộn với KBr, nung hỗn hợp đến 850^oC, sau đó hạ nhiệt độ từ từ đến 500^oC.

Sau khi nung với các chế độ trên, các mẫu bột được phân tích nhiễu xạ tia X trên thiết bị D5000 (Siemens, CHLB Đức).

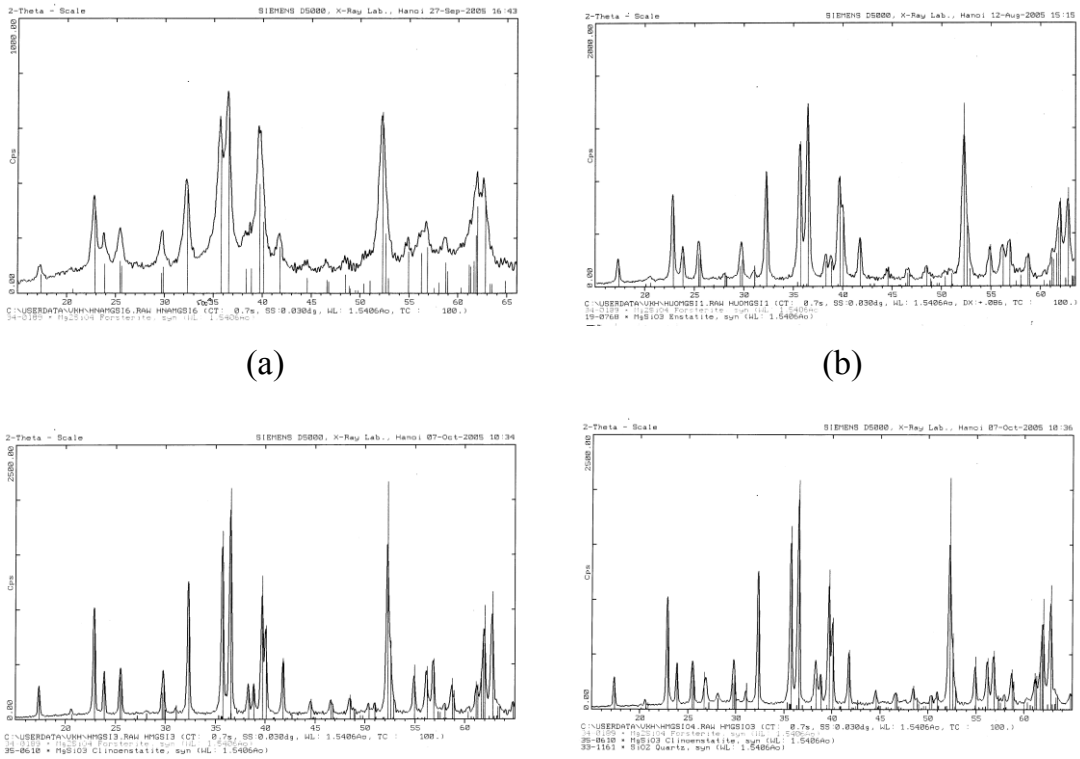
3. Kết quả và thảo luận

Sự thuỷ phân trực tiếp của TEOS trong dung dịch $Mg(NO_3)_2$ ở khoảng pH 10-11 (NH_4OH loãng) tạo thành hỗn hợp gel đồng nhất giữa H_2SiO_3 và $Mg(OH)_2$. Ở đây, NH_4OH đóng vai trò tạo môi trường kiềm yếu, đẩy nhanh quá trình tạo thành gel $Mg(OH)_2$ đồng thời với gel H_2SiO_3. Việc tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 90-100^oC sau phản ứng có tác dụng làm bền hoá hỗn hợp gel đồng nhất, chuyển một phần gel H_2SiO_3 và gel $Mg(OH)_2$ thành $SiO_2.H_2O$,$MgO.H_2O$,$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_{12}$ ..., ngăn ngừa sự hoà tan của chúng trong quá trình lọc, rửa tiếp theo.

Trên hình 1 là giản đồ phân tích nhiệt TG và DTA của hỗn hợp gel H_2SiO_3-$Mg(OH)_2$. Theo đó, quá trình hao hụt khối lượng xảy ra theo bốn bước, rõ rệt nhất là ở các vùng nhiệt độ 105-115^oC, 280-290^oC, 440-450^oC và 640-650^oC. Tại vùng 105-115^oC, ngoài quá trình tiếp tục mất nước ẩm trong mẫu, bắt đầu quá trình dehydrat các gel H_2SiO_3 và gel $Mg(OH)_2$ thành SiO_2 và MgO. Việc mất nước kết tinh của hỗn hợp gel xảy ra cho đến 700^oC với các đỉnh ở 284^oC, 445^oC và 645^oC.



Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt TG, DTA của gel hỗn hợp H_2SiO_3-$Mg(OH)_2$

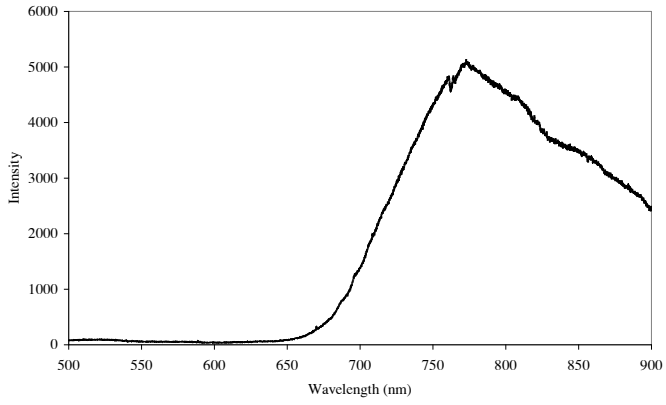


(a) (b)

(c) (d)

Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Mg_2SiO_4
(a): Gel hỗn hợp sau khi nung ở 500^oC,(b): Nung 1 giờ ở 900^oC,
(c): Nung 3 giờ ở 900^oC; (d): Nung với KBr ở 850^oC

Đồng thời với quá trình dehydrat, quá trình phản ứng tạo thành pha mới Forsterite Mg_2SiO_4 cũng bắt đầu giữa SiO_2 và MgO vừa mới tạo thành ở trạng thái đồng nhất cao và kết thúc ở nhiệt độ khoảng 750^{o}C. Trên đường DTA ở khoảng nhiệt độ 300^{o}C có xuất hiện một đỉnh toả nhiệt (exothermic) yếu, điều này có thể liên quan đến quá trình bắt đầu kết tinh của Mg_2SiO_4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sau khi nung đến nhiệt độ 500^{o}C (hình 2a) cho thấy Forsterite Mg_2SiO_4 đơn pha đã hình thành khá rõ ràng ở nhiệt độ này. Đến nhiệt độ 900^{o}C có thể coi quá trình phản ứng đã kết thúc hoàn toàn. Điều này thể hiện qua giản đồ phân tích nhiệt và giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1 và hình 2b). Đường DTA của Mg_2SiO_4 đơn pha cho thấy không có hiệu ứng nhiệt liên quan đến sự chuyển pha trong khoảng nhiệt độ phòng cho đến 900^{o}C.



Hình 3. Phổ huỳnh quang của Mg_2SiO_4 pha Cr (λ_{kt}=442nm)

Việc tiếp tục xử lý nhiệt mẫu bột Mg_2SiO_4 thu được ở trên với thời gian ủ nhiệt ở 900^oC lâu hơn hoặc với chất trợ dung KBr ở 850^oC sẽ thu được pha Forsterite Mg_2SiO_4 có độ kết tinh tốt hơn những mẫu không qua xử lý nhiệt bổ xung. Điều này thể hiện rõ qua giản đồ nhiễu xạ tia X: các vạch nhiễu xạ cao và mảnh hơn, một số vạch kép (ở góc 2θ bằng 40^o và 62^o) tách thành hai vạch rõ hơn (hình 2c và 2d).

Hình 3 là phổ huỳnh quang của mẫu Mg_2SiO_4 pha Cr (sau khi nung ở 900^oC trong thời gian 1 giờ) đo trên máy Microspec 2300i (Mỹ) dùng laser Kimmon (Nhật) của Viện Khoa học Vật liệu. Kết quả cũng tương tự như trong [3]. Đây là phổ huỳnh quang của Cr trong mạng tinh thể Mg_2SiO_4 ở dạng đa tinh thể (mẫu bột).

4. Kết luận

Sử dụng những ưu điểm của phương pháp sol-gel (quá trình tạo gel hỗn hợp đơn giản, nhiệt độ nung không quá cao so với các phương pháp khác) đã tổng hợp thành công Forsterite Mg_2SiO_4 pha Cr. Phổ huỳnh quang của mẫu tổng hợp xác nhận Cr đã được đưa vào mạng Mg_2SiO_4.

Lời cảm ơn

Công trình này được sự giúp đỡ tài chính của chương trình NCCB về Hoá học. Các tác giả trân trọng cảm ơn Ban chủ nhiệm chương trình.

Tài liệu tham khảo

1. Iler, R. K., The Chemistry of Silica, Vol. 1, Wiley, New York (1979)
2. D.Elwell Man-made Gemstones Center for Materials Research Stanford University.
3. V.F.Lebedev, I.D.Ryabob, A.V.Gaister, E.V.Zharikov Russian Solid State Physics 2005, vol.47 N^{o}8 (1447-1449)
4. G.W.Brindley, R. Hayami, Phil. Mag. 12 (1965), 505
5. A. Kazakos, S. Komarneni, R. Roy, Mater. Lett. 9 (1990), 405
6. B.E.Yoldas, J. Mater. Sci. 12 (1977), 1203
7. B.D.Mitchell, D. Jackson, P. F. James, J. of Non-Crystalline Solids 225(1998), 125
8. A.Douy, Journal of Sol-Gel Science and Technology 24 (2002), 221
9. C.J.Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, San Diego, (1990)

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SPIN – COATING XUẤT PHÁT TỪ SOL – GEL

Lương Tiến Tùng*, Nguyễn Thế Khôi, Nguyễn Văn Hùng, Lục Huy Hoàng, Nguyễn Thị Thu Hằng và Đinh Thị Phương Nga

Khoa Vật lý trường Đại học Sư phạm Hà nội

Tóm tắt: Màng ZnO được chế tạo trên đế SiO_2 bằng phương pháp spin coating xuất phát từ sol-gel bằng hai hệ hóa chất khác nhau: 1. Kẽm acetate $Zn(CH_3COO)_2$. $2H_2O$, methanol CH_3OH và triethylamide ($C_6H_{15}N$); 2. Kẽm acetate $Zn(CH_3COO)_2$. $2H_2O$, nước cất, axít citric ($C_6H_8O_7$), glycerine ($C_3H_8O_3$) and tryethylamide ($C_6H_{15}N$). Sự phụ thuộc của cấu trúc và tính chất quang của các màng ZnO vào nhiệt độ ủ trong khoảng 450^0C đến 800^0C đã được khảo sát bằng các phép nghiên cứu nhiễu xạ tia X, ảnh SEM và huỳnh quang. Các màng ZnO được chế tạo xuất phát từ hệ hóa chất 1 định hướng hoàn toàn theo phương (002) còn các màng ZnO xuất phát từ hệ hóa chất 2 thì không định hướng. Các kết quả chụp ảnh bề mặt cho thấy kích thước hạt tăng khi nhiệt độ ủ mẫu tăng, kích thước hạt trung bình có thể đạt được đến 15 nm khi nhiệt độ ủ mẫu là 450^0C. Phổ huỳnh quang của các màng đều cho thấy gồm hai dải bức xạ: một dải vùng tử ngoại và một dải vùng nhìn thấy thuộc về các tâm sâu. Ở các màng ủ nhiệt ở 450^0C, kết quả dải tử ngoại có cường độ rất mạnh và dải vùng nhìn thấy biến mất chứng tỏ mẫu kết tinh tốt và ít sai hỏng nhất khi nhiệt độ kết tinh của mẫu thấp. Huỳnh quang nhiệt độ thấp của các màng ZnO có kích thước hạt khác nhau cũng đã được chúng tôi nghiên cứu và thảo luận.

1. Mở đầu

Vật liệu ZnO vẫn đang được quan tâm nghiên cứu nhiều ở Việt Nam, vì nó là bán dẫn có nhiều tính chất vật lý rất lí thú, đặc biệt là khi được pha tạp các kim loại chuyển tiếp (KLCT) thì có thể trở thành vật liệu bán dẫn bán từ. Đã có nhiều nghiên cứu tính chất bán dẫn và tính chất từ của vật liệu ZnO pha tạp KLCT, tuy nhiên các nghiên cứu đều không thể khẳng định được vật liệu đó có là vật liệu bán dẫn bán từ hay không. Một trong những phép nghiên cứu có thể trả lời được câu hỏi này là khảo sát tính chất quang từ của vật liệu. Với định hướng sẽ tiến hành các phép đo quang từ, bước đầu chúng tôi chế tạo và nghiên cứu một số tính chất quang của màng ZnO có kích thước nano.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả chế tạo và nghiên cứu một số tính chất quang của màng ZnO có kích thước hạt từ 15 nm đến 70 nm đo ở các nhiệt độ khác nhau.

* E-mail: tungluongtien@yahoo.com

2. Thực nghiệm

Màng ZnO được chế tạo bằng phương pháp spin – coating xuất phát từ sol – gel trên đế SiO_2 được ủ trong không khí tại các nhiệt độ từ 450^0C – 800^0C, từ hai hệ hoá chất 1. Kẽm acetate $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, methanol CH_3OH và triethylamide ($C_6H_{15}N$); 2. Kẽm acetate $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, nước cất, axít citric ($C_6H_8O_7$), glycerine ($C_3H_8O_3$) và tryethylamide ($C_6H_{15}N$). Các mẫu được kiểm tra cấu trúc bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X trên máy SIMENS D5000 tại Viện Khoa học Vật liệu. Ảnh SEM của màng cũng đã được khảo sát để tính toán kích thước hạt trung bình của các mẫu khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau.

Phổ huỳnh quang của các mẫu được đo trên hệ đo huỳnh quang tại phòng Vật liệu Quang điện tử, Viện Khoa học Vật liệu. Nguồn kích huỳnh quang là laser Nitơ (337,1 nm, mật độ kích thích cao). Phổ huỳnh quang được đo trong khoảng nhiệt độ từ 30K – 300K nhờ được gắn trong hệ thống cryostat sử dụng khí hê li nén chu trình kín.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả nghiên cứu cấu trúc bằng nhiễu xạ.

Bảng 1. Bảng kí hiệu các mẫu màng ZnO

	Mẫu được chế tạo bằng hệ hoá chất 1			Mẫu được chế tạo bằng hệ hoá chất 2			
Nhiệt độ ủ mẫu (^0C)	450	500	700	450	500	600	800
Kí hiệu	S1_450	S1_500*	S1_700	S2_450	S2_500	S2_600	S2_800

** màng được chế tạo với số lớp ít hơn*

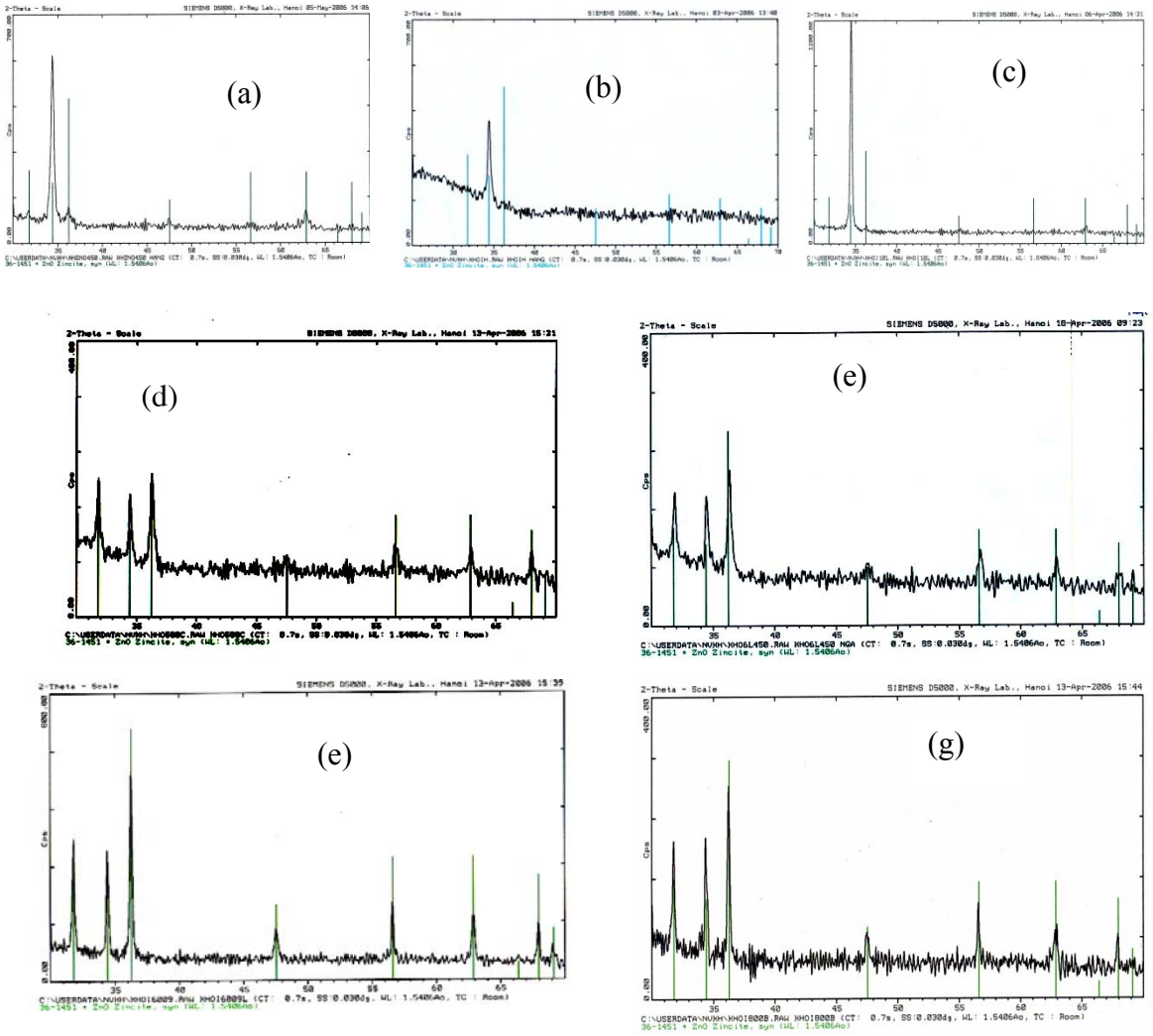
Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ của các mẫu màng ZnO được chế tạo bằng hai hệ hoá chất khác nhau và ủ ở các nhiệt độ khác nhau.

Các phổ nhiễu xạ tia X đều cho thấy các mẫu đều kết tinh rất tốt. Các màng được chế tạo từ hệ hoá chất 1 (Hình.1a; Hình.1b; Hình.1c) hoàn toàn định hướng theo phương (002), còn các màng được chế tạo từ hệ hoá chất thứ 2 (Hình.1d; Hình. 1e; Hình. 1f; Hình. 1g) không định hướng ưu tiên theo phương nào.

Ngoài ra, các kết quả nhiễu xạ còn cho thấy độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ hẹp hơn khi nhiệt độ ủ mẫu tăng, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu ủ ở nhiệt độ thấp là nhỏ hơn. Kết quả này cho thấy kích thước hạt tăng khi tăng nhiệt độ ủ, sự giảm cường độ các đỉnh nhiễu xạ có thể là do hiệu ứng kích thước hạt. Để có kết luận chính xác chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh SEM bề mặt và huỳnh quang của các mẫu.

3.2. Kết quả ảnh SEM

Hình 2 là ảnh SEM bề mặt của các màng ZnO ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả ảnh SEM hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu từ phổ nhiễu xạ tia X, khi nhiệt độ ủ mẫu tăng thì kích thước hạt trung bính của mẫu tăng (*Bảng 2*). Màng được chế tạo từ một trong hai hệ hoá chất đều có thể có kích thước hạt trung bình cỡ 15- 20 nm khi ủ ở nhiệt độ 450^0C.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ của các mẫu S1_450 (a); S1_500 (b); S1_700 (c); S2_450 (d); S2_500 (e); S2_600 (f) và S2_800 (g)

Với các màng có kích thước hạt lớn, trên ảnh SEM chúng ta còn dễ dàng quan sát được các đĩa hình lục giác (*các tinh thể ZnO có trục c vuông góc với đế*). Như vậy, có thể khẳng định rằng các màng được chế tạo có cấu trúc tinh thể rất tốt. Và kích thước hạt tăng khi nhiệt độ ủ mẫu tăng.

Bảng 2. Kích thước hạt trung bình của các màng ZnO ủ tại các nhiệt độ khác nhau.

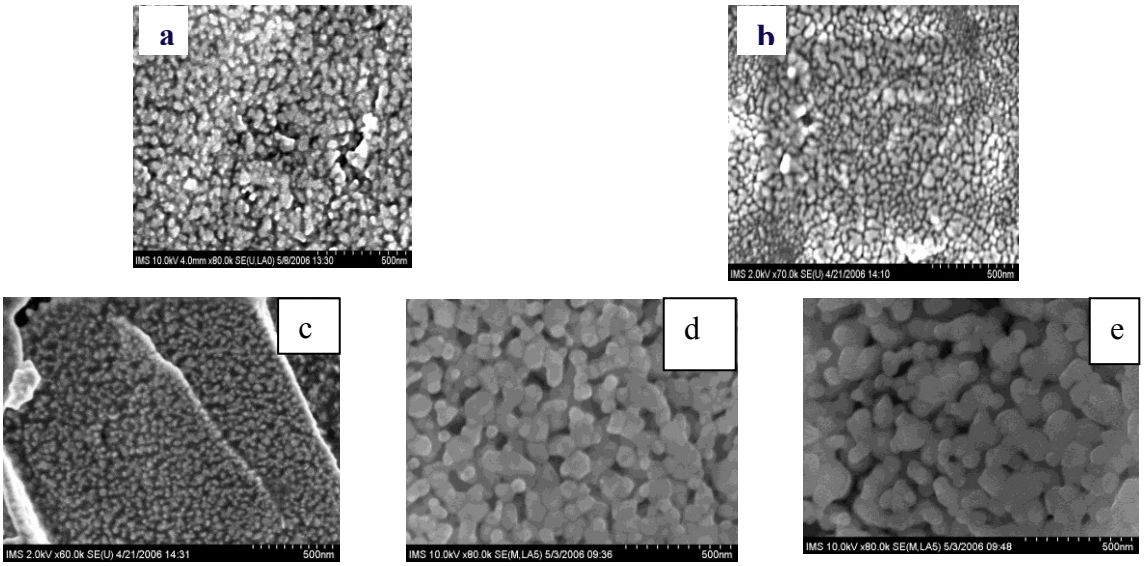
Kí hiệu mẫu	S1_450	S1_500*	S2_450	S2_600	S2_800
Kích thước hạt trung bình (nm)	15	25	15	50	70

3.3. Kết quả phổ huỳnh quang.

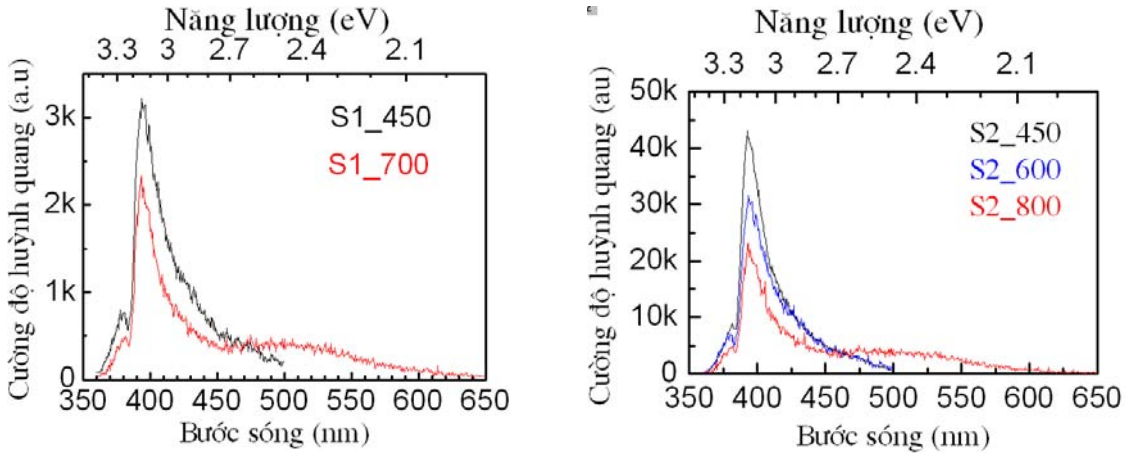
Hình 3 là phổ huỳnh quang đo ở nhiệt độ phòng của các màng ZnO có kích thước hạt khác nhau. Phổ huỳnh quang của các màng ZnO ở nhiệt độ phòng bao gồm: dải có năng lượng khoảng 3,28 eV là đóng góp của các chuyển dời D^0X (tái hợp của exciton liên kết với donor trung hoà); XX (tái hợp của biexciton) và P (tái hợp của polariton – tán xạ không đàn hồi exciton - exciton) [1, 2, 3]; dải phổ tại

3,16 eV là do sự tái hợp giữa điện tử và lỗ trống ở trạng thái Plasma - EHP khi có mật độ exciton lớn. Ngoài ra khi nhiệt độ ủ mẫu cao 700^0 C – 800^0C (S1_700; S2_800) thì trên phổ huỳnh quang xuất hiện dải phổ khoảng 2,48 eV, dải này liên quan đến chuyển dời của các khuyết tật. Khi kích thước hạt tăng lên do nhiệt độ ủ từ 450^0C – 800^0C thì chúng ta thấy có hiệu ứng giảm hiệu suất phát huỳnh quang.

Các mẫu ủ ở nhiệt độ 450^0C có cường độ huỳnh quang mạnh nhất và không thấy xuất hiện dải phổ liên quan đến khuyết tật chứng tỏ rằng các mẫu ủ ở nhiệt độ 450^0C là kết tinh tốt nhất [4]. Các mẫu S2 có hiệu suất phát huỳnh quang lớn hơn rất nhiều so với các mẫu S1.

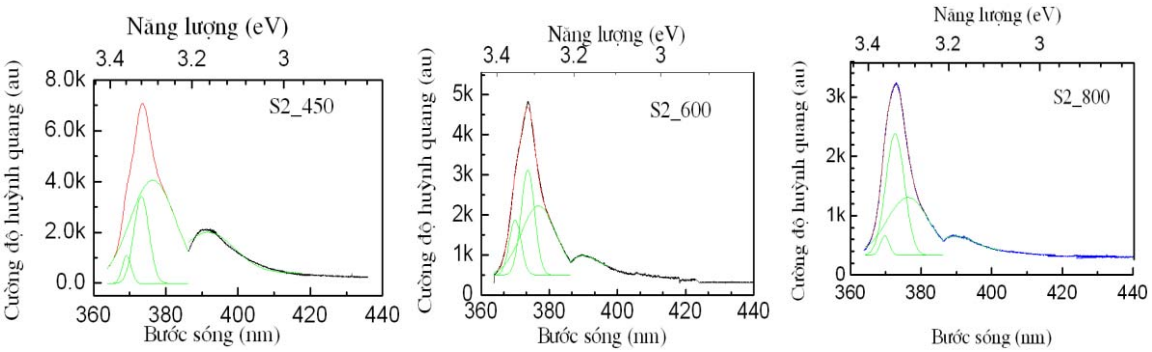


Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu S1_450 (a); S1_500 (b); S2_450 (c); S2_600 (d) và S2_800 (e)



Hình 3. Phổ huỳnh quang của màng ZnO đo ở nhiệt độ phòng

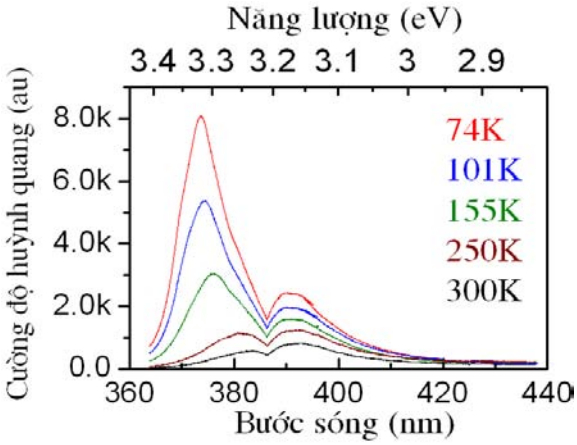
Hình 4 là các phổ huỳng quang đo tại nhiệt độ 39K của các mẫu S2. Các đỉnh có năng lượng: 3,36 eV; 3.32 eV và 3,29 eV ứng với các chuyển dời điện tử của D^0X; XX và P. Cường độ tương đối của dải P tăng nhanh khi kích thước hạt giảm, điều này được giải thích là do khi kích thước hạt giảm làm tăng xác suất tương tác không đàn hồi giữa các exciton [5]. Hiệu ứng kích thước hạt còn thể hiện ở dải EHP có cường độ tăng khi kích thước hạt giảm, đó là do mật độ điện tử lớn hơn khi thể tích của hạt giảm mặc dù công xuất kích thích là không thay đổi [6].



Hình 4. Phổ huỳnh quang đo tại nhiệt độ 39K của các mẫu S2_450; S2_600 và S2_800

Các kết quả nghiên cứu phổ nhiễu xạ tia X, ảnh SEM và huỳnh quang đã cho thấy có hiệu ứng liên quan đến kích thước hạt. Mẫu được ủ nhiệt ở 450^{0}C có kích thước hạt trung bình ~ 15 nm, cường độ các vạch nhiễu xạ thấp, độ bán rộng lớn, mẫu kết tinh tốt và hiệu suất phát huỳnh quang mạnh.

Hình 5 là phổ huỳnh quang của mẫu S2_450 đo ở các nhiệt độ khác nhau. Sự dập tắt của dải huỳnh quang có liên quan đến chuyển dời của exciton và sự dịch đỉnh về phía bước sóng dài khi nhiệt độ tăng đã được quan sát thấy. Cường độ tương đối của dải huỳnh quang EHP so với dải huỳnh quang có liên quan đến exciton lại tăng nhanh khi nhiệt độ tăng. Khi nhiệt độ càng cao làm tăng khả năng các exciton bị phân huỷ và chuyển sang trạng thái plasma điện tử - lỗ trống.



Hình 5. Phổ huỳnh quang đo phụ thuộc nhiệt độ của mẫu S2_450

4. Kết luận

Các màng ZnO có kích thước hạt nano và hiệu suất phát huỳnh quang lớn đã được chế tạo và nghiên cứu tính chất. Màng ZnO định hướng hoàn toàn theo phương (002) tuy nhiên hiệu suất phát quang lại không cao. Các hiệu ứng liên quan đến kích thước hạt đã được quan sát thấy khi nghiên cứu phổ nhiễu xạ và phổ huỳnh quang đo ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ thấp.

Lời cảm ơn

Tác giả xin chân thành cảm ơn Phòng Vật liệu Quang điện tử, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Quang Liêm, Đỗ Xuân Thành, Vũ Xuân Quang, Nguyễn Thị Thuý Liễu, Đặng Huy Đạt. "**Huỳnh quang bờ vùng của tinh thể ZnO**" - Báo cáo hội nghị Vật lý Chất rắn toàn quốc lần thứ III - Nha Trang, 8-8/10/2001.
2. Đang Huy Dat, Nguyen Thi Thuy Lieu, Nguyen Quang Liem. "**Electrochemical deposition of ZnO crystalline films and thier optical properties**" The Third National Confnerence on Optics & Spectroscopy, Nha Trang 11- 15 August 2002.
3. Nguyễn Thị Thúy Liễu "**Động học các hạt tải điện trong bán dẫn hợp chất II - VI vùng cấm rộng".** Luận án tiến sĩ khoa học (2005).
4. Harish Bahadur, Ram Kishore, K.N. Sood, Rashmi, R.K. Sharma, A. Basu D. Haranath, Harish Chander and Sudhir Chandra "**Characterization of thin flim of ZnO prepared by sol - gel processes"**.
5. T. J. Inagaki, M. Aihara (2004), Many – body theory for "luminescence spectra in high-density electron-hol systems", Phys. Rev. B 65, 205204, 1-13.
6. N. Peyghambarian, S.W. kpch, A. Mysyrowicz (1993), " Introduction to Semiconductor Optics", prentice – Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF SOL-GEL SPIN-COATING PREPARED ZINC OXIDE FILMS

Luong Tien Tung, Nguyen The Khoi, Nguyen Van Hung, Luc Huy Hoang, Nguyen Thi Thu Hang and Dinh Thi Phuong Nga

Faculty of physics, Hanoi University of Education, Hanoi, Vietnam

Abstract: Zinc oxide films were fabricated on SiO_2 substrates in air by sol-gel spin-coating method using two chemical system: 1. zinc acetate $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, methanol CH_3OH and triethylamide ($C_6H_{15}N$); 2. zinc acetate $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, distilled water, acid citric ($C_6H_8O_7$), glycerine ($C_3H_8O_3$) and tryethylamide ($C_6H_{15}N$). The influence of annealing temperatures ranging from 450°C to 800°C on the structure and optical properties of the films were systematically investigated using the XRD; SEM and photoluminescence (PL). The films show a polycrystalline hexagonal wurtzite structure which were prepared using the fist system have preferential orientation along (002) direction and the other without preferred orientation. The SEM surface image of the films formed at 450^0C show that the medium-sized grain is about 15nm. The PL spectra of the ZnO films display two emission bands, predominant ultraviolet (UV) emission and weak deep level visible emission. It is observed that the ZnO film annealed at 450°C exhibits the strongest UV emission intensity and loses completely visible emission which is attributed to the good crystalline quality of the ZnO film and the low rate of formation of intrinsic defects at such low temperature. The cryogenic temperature photoluminescence of ZnO films at different medium-sized grains were studied and discussed.

CHẾ TẠO VÀ THUỘC TÍNH HUỲNH QUANG CỦA VẬT LIỆU ZnO CÓ CẤU TRÚC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỌNG HOÁ HỌC PHA HƠI(MOCVD) VÀ BỐC BAY NHIỆT

Mẫn Hoài Nam[a,b*], Tran Kim Anh[a], Đinh Xuân Lộc[a], Le Quoc Minh[a]

[a)] *Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

[b)] *Khoa Khoa học Vật liệu và Kỹ thuật, Đại học Khoa học và Công nghệ Pohang 784-790 Kyungbuk, Pohang, Hàn Quốc*

Tóm tắt: Cột và dây nano bán dẫn ZnO định hướng 1 chiều đang là vấn đề mang tính thời sự khoa học và ngày càng thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới do có nhiều tính chất vật lý thú vị và triển vọng ứng dụng thực tế trong nhiều lĩnh vực khác nhau đặc biệt trong linh kiện điện tử và quang điện tử. Các cột và dây nano bán dẫn ZnO đã được chúng tôi nuôi trên đế Si(100), Al_2O_3 sử dụng phương phương pháp lắng đọng kim loại hoá học pha hơi (MOCVD) và phương pháp bốc bay nhiệt (CVD) từ nguồn bột kẽm kim loại. Những nghiên cứu chi tiết về cấu trúc tinh thể và bề mặt của ZnO cấu trúc nano được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (Philips, X'pert PRO MRD) và phương pháp ảnh hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao (FE-SEM, Philips XL30SFEG). Tính chất quang của vật liệu ZnO có tổ chức, cấu trúc nano được nghiên cứu bằng phổ huỳnh quang với nguồn kích là laser He-Cd bước sóng 325 nm (KIMMON InC., IK5525R-F).

Từ khóa: *ZnO, MOCVD, cột nano, dây nano***.**

1. Mở đầu

ZnO là vật liệu bán dẫn quan trọng là một trong những vật liệu chủ chốt đã và đang được nghiên cứu rộng rãi do có nhiều đặc tính quý báu như độ rộng vùng cấm lớn (3,37 eV), chuyển mức điện tử thẳng, năng lượng liên kết exciton lớn (60 meV), độ ổn định cao, nhiệt độ nóng chảy cao có rất nhiều triển vọng ứng dụng: chế tạo làm vật liệu cho linh kiện quang-điện tử (diode phát quang và laser bán dẫn) [1-2] hoạt động trong vùng phổ tử ngoại; làm đế cho các vật liệu[3]; điện cực dẫn trong suốt cho pin mặt trời; bộ phận tách hạt tải trong pin mặt trời theo nguyên lý Gratzel[7].

Vật liệu bán dẫn từ pha loãng dựa trên cơ sở vật liệu ZnO pha kim loại chuyển tiếp đã được dự đoán có tính sắt từ ở nhiệt độ phòng đang là 1 vấn đề thời sự khoa học hiện nay. Việc nghiên cứu sử dụng điện tích và spin của các hạt tải điện có khả năng chế tạo các linh kiện mới như linh kiện phát ánh sáng phân cực, các chíp điện

* E-mail: nammh@ims.vast.ac.vn

tử tích hợp bộ nhớ và chức năng vi xử lý, các linh kiện từ, các transistor trường. Khả năng điều khiển tính chất phụ thuộc vào điện tích và spin trong các oxide điện tử cho phép chế tạo các linh kiện như diode phát quang spin, transistor trường spin cho máy tính lượng tử được dự đoán trong tương lai.

Hơn thế nữa, vật liệu ZnO có định hướng 1 chiều như dây nano ZnO, dải nano ZnO có hứa hẹn sử dụng trong sensor khí[2]; thiết bị áp điện và thiết bị chuyển đổi điện âm học[6]. Ngoài ra, ZnO là vật liệu an toàn, thân thiện với môi trường và con người vì vậy được sử dụng làm ứng dụng trong các lĩnh vực y-sinh học, bảo vệ môi trường mà không cần bảo vệ, v.v....

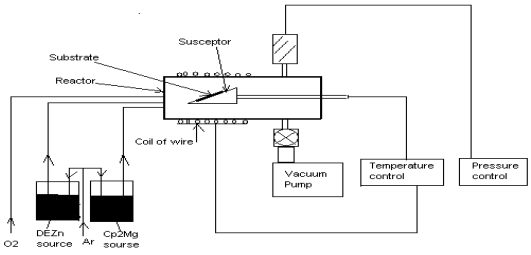
ZnO định hướng 1 chiều như ống nano, dây nano, cột nano, dải nano được chế tạo bằng nhiều phương pháp hiện đại như phóng hồ quang, nhiệt phân, điện lắng đọng, lăng đọng vật lý hay hoá học, (MBE), lắng đọng kim loại hoá học pha hơi (MOCVD) và phún xạ ca tốt, v.v....

Trong báo cáo này chúng tôi trình bày một số kết quả chế tạo vật liệu ZnO có cấu trúc nano bằng phương pháp lắng đọng kim loại hoá học pha hơi (MOCVD) và phương pháp bốc bay nhiệt cũng như các tính chất cấu trúc, tính chất quang của các cấu trúc nano.

2. Thực nghiệm

Vật liệu ZnO có cấu trúc nano được nuôi trên đế Al_2O_3(0001), Si(100) và Si(111) bằng phương pháp pháp lắng đọng kim loại hoá học pha hơi (MOCVD) và phương pháp bốc bay nhiệt. Để chế tạo vật liệu ZnO cấu trúc nano bằng phương pháp MOCVD các nguồn chất phản ứng là diethylzinc(DEZn) và ôxy(O_2) được thổi vào với tác nhân phản ứng là khí mang là argon (Ar). Các dòng khí này được điều khiển thích hợp với điều kiện nuôi ở nhiệt độ và áp suất khác nhau. Giản đồ minh hoạ và ảnh chụp của hệ MOCVD sử dụng để chế tạo vật liệu được chỉ ra trên hình 1.a, 1.b.

Để chế tạo ZnO cấu trúc nano, bằng phương pháp bốc bay nhiệt, ban đầu bột Zn tinh khiết, đế silicon sau khi đã làm sạch lần lượt bằng các dung dịch Acetone và Methanol được đặt trên thuyền Alumina và đưa vào bên trong buồng phản ứng. Tiếp theo dòng khí Ar được thổi vào buồng phản ứng với lưu lượng thích hợp và nhiệt độ được tăng dần lên 800^0C và được giữ ở nhiệt độ này từ 10 phút đến 60 phút tuỳ theo yêu cầu của thí nghiệm. Sau đó đợi nhiệt độ lò hạ xuống 200^0C, ống thạch anh được mang ra khỏi ống lò, khi đó trên các đế và thành ống thạch anh sẽ có được ZnO có các cấu trúc nano như thanh nano ZnO và dây nano ZnO. Cuối cùng mẫu được lấy ra khỏi ống thạch anh để phục vụ các thí nghiệm khác nhau.

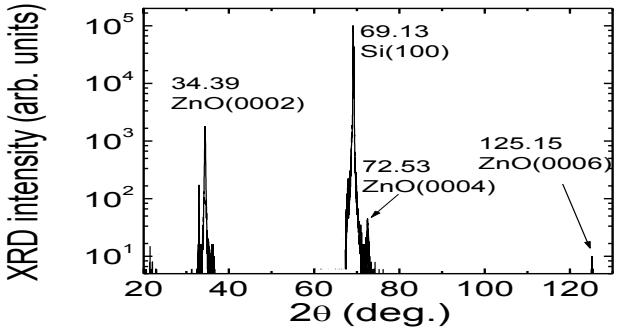


Hình 1a: Giản đồ minh hoạ của hệ MOCVD dùng để chế vật liệu ZnO có cấu trúc nano

Hình 1b: Ảnh của hệ MOCVD dùng để chế vật liệu ZnO có cấu trúc nano

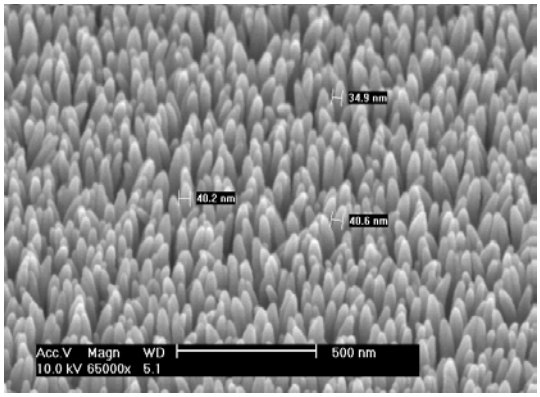
3. Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể của ZnO cấu trúc nano được xác định qua giản đồ nhiễu xạ tia X. Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnO được ủ ở 500^0C trong thời gian 60 phút. Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các tinh thể ZnO đã được hình thành và kết tinh hoàn toàn. Ngoài các vạch nhiễu xạ rõ ràng đã được chỉ rõ như (0002), (0004) và (0006) là các vạch chuẩn của ZnO, ta không tìm thấy vạch nhiễu xạ khác chứng tỏ mẫu được chế tạo với độ sạch cao.

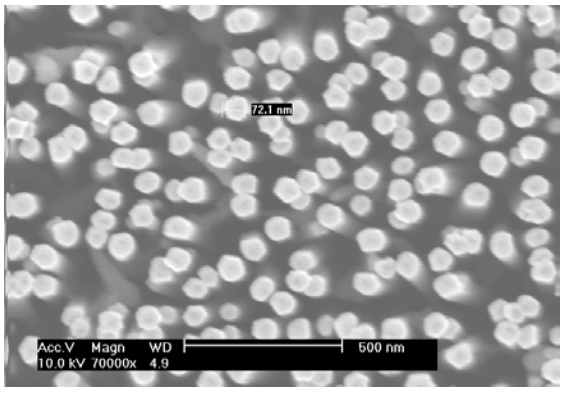


Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu ZnO cấu trúc nano được nuôi ở 500^0C trong 1 giờ bằng hệ MOCVD

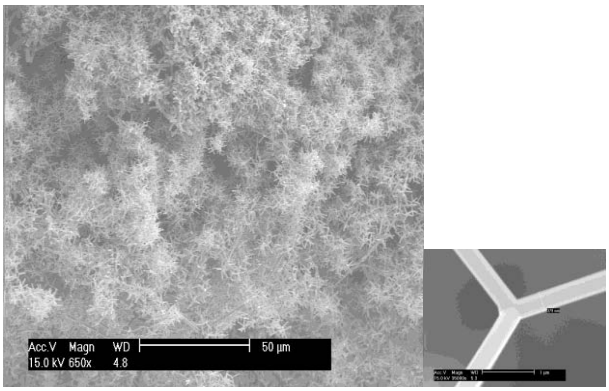
Trên hình 3a và 3b trình bày ảnh hiển vi điện tử quét với độ phân giải cao (FE-SEM) của mẫu ZnO nuôi 500^0C trong thời gian 1giờ (hình2.1) và ZnO nuôi ở 500^0C trong thời gian 2 giờ sau đó tiếp tục phủ Mg trong 10 phút (hình 2.2). Thông qua ảnh FE-SEM trên hình 3a cho thấy các cột ZnO có cấu trúc nano đã được chế tạo với sự định hướng rất cao có độ đồng nhất rất về đường kính các cột (40nm) và độ dài của các cột trên đế, các cột nano ZnO này có đỉnh rất nhọn. Với mẫu ZnO nuôi ở thời gian 2 giờ sau đó tiếp tục phủ Mg lên thì đỉnh của cột không còn nhọn nữa mà rất phẳng, tiết diện của cột có hình lục giác đều, các cột này định hướng 1 chiều rõ rệt trên đế nuôi, đồng nhất cao về đường kính (71nm) và độ dài của cột.



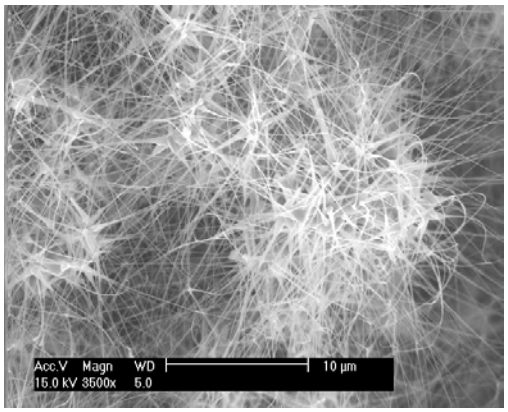
Hình 3a: Ảnh hiển vi điện tử quét với độ phân giải cao của mẫu ZnO được nuôi ở 500^0C trong 1 giờ



Hình 3b: Ảnh hiển vi điện tử quét với độ phân giải cao của mẫu ZnO được nuôi ở 500^0C trong 2 giờ, phủ Mg trong 10 phút.



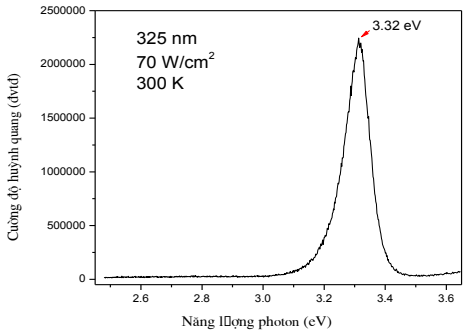
Hình 4a: Ảnh hiển vi điện tử quét với độ phân giải cao của mẫu ZnO được ủ ở 750^{0}C trong 10 phút bằng phương pháp bốc bay nhiệt



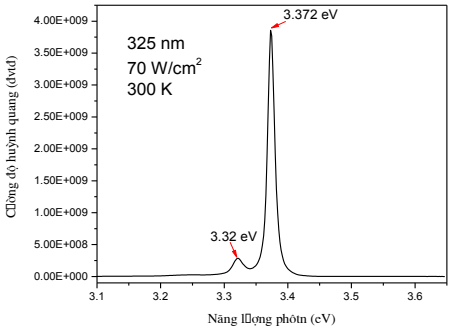
Hình 4b: Ảnh hiển vi điện tử quét với độ phân giải cao của mẫu ZnO được ủ ở 800^{0}C trong 10 phút bằng phương pháp bốc bay nhiệt.

Ảnh hiển vi điện tử quét với độ phân giải cao của mẫu ZnO được chế tạo ở các điều kiện khác nhau được trình bày trên hình 4a và hình 4b. Ta có thể thấy rõ trên hình 4a cấu trúc 4 cột nano ZnO mọc từ 1 gốc định hướng theo 4 phía khác nhau được chế tạo, các thanh nano ZnO này có độ đồng nhất cao về đường kính và độ dài của thanh. Hầu hết các thanh nano ZnO có đường kính cỡ 300 nm và độ dài cỡ vài 4-6 µm. Hình 4.b chỉ ra rằng các dây nano ZnO cũng được chế tạo thành công bằng phương pháp CVD này. Các dây được chế tạo với đường kính từ 20-60 nm và độ dài lên đến vài chụcc micromet. Từ những bằng chứng xác thực mà ảnh hiển vi phân giải đã chụp của các mẫu ZnO được chế tạo cho thấy rằng: bằng phương pháp bốc bay nhiệt chúng tôi đã có thể chế tạo thành công các vật liệu bán dẫn ZnO có cấu trúc nano dạng thanh và dạng dây tuỳ thuộc vào điều kiện chế tạo mẫu.

Trên hình 5a và 5b trình bày phổ huỳnh quang của mẫu ZnO được nuôi ở 500^{0}C trong 1giờ đo ở nhiệt độ phòng (300K) và nhiệt độ thấp (10K), được kích thích bằng nguồn kích thích là laser He-Cd có bước sóng 325 nm và mật độ công suất quang 70 W/cm^2. Phổ huỳnh quang tại nhiệt độ phòng cho thấy duy nhất 1 vạch phát xạ ở vùng năng lượng 3.32 eV, vạch hẹp này có năng lượng gần với bờ



Hình 5a: Phổ huỳnh quang của mẫu ZnO cấu trúc nano nuôi ở 500^{0}C, 1 giờ, đo ở nhiệt độ phòng 300K, λ_{KT}=325 nm, P_{KT}= 70W/cm^2



Hình 5b: Phổ huỳnh quang của mẫu ZnO cấu trúc nano nuôi ở 500^{0}C, 1 giờ, đo ở nhiệt độ phòng 10K, λ_{KT}=325 nm, P_{KT}= 70W/cm^2

vùng cấm được giải thích do các chuyển dời exciton liên kết. Khi nhiệt độ hạ thấp xuống 10K, thì ngoài vạch ở vị trí 3.32 eV còn xuất hiện 1 vạch khác có cường độ huỳnh quang rất mạnh ở vùng năng lượng 3.372 eV, vạch phát xạ này được giải thích là do exciton tự do.

4. Kết luận

Chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo và nghiên cứu tính chất cấu trúc và tính chất quang của vật liệu bán dẫn ZnO có cấu trúc nano bằng phương pháp MOCVD và phương pháp bốc bay nhiệt. Nghiên cứu cấu trúc thông qua phổ nhiễu xạ tia X cho thấy tinh thể chuẩn của ZnO được hình thành hoàn toàn và có độ sạch cao. Các cột nano ZnO được nuôi bằng phuơng pháp MOCVD có sự định hướng theo 1 chiều tốt, có độ đồng nhất cao về đường kính và chiều dài của cột. Kết quả cũng cho thấy chúng tôi cũng đã thành công bước đầu trong việc chế tao vật liệu ZnO có cấu trúc dạng thanh và dây nano bằng phương pháp bốc bay nhiệt. Đường kính trung bình của thanh là 300 nm, độ dài của thanh đạt vài micromet. Các dây nano ZnO có đường kính rất mảnh (20-60 nm) và độ dài cỡ vài chục micromet. Phổ huỳnh quang của mẫu chế tạo cũng đã được kiểm tra ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ thấp.

Tài liệu tham khảo

1. Cai-Ling Xu, Dong-Huan Qin, Hua Li, Tao Xu, Hu-Lin Li, “Low-temperature growth and optical properties of radial ZnO nanowires”, Materials Letters 58 (2004) 3976-3979
2. B.P. Zhang, K. Wakatsuki, N.T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, “Effect of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic vapor deposition”, Thin Solid Films, 449 (2004), 12-19
3. W. I. Park, Y. H. Jung and Gyu Chul Yi, "Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods", Applied physics letters, 10 February 2003, Volume 82, number 6
4. Wen-Ting Chiou, Wan-Yu Wu, Jyh-Ming Ting, "Growth of single srystal ZnO nanowires using sputter deposition"Diamond and Related materials, 12(2003), 1841-1844
5. Yolande Berta, Christopher Ma, Zhong L. Wang, "Measuring the aspect ratios of ZnO nanobelts", Micron 33(2002) 687-681
6. Woong Lee, Min-Chang Jeong and Jae-Min Myoung, "Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal organic chemical vapour deposition(MOCVD) and thermal evaporation", Science Direct-Acta Materialia, 4 June 2004
7. Nguyễn Quang Liêm, Đỗ Xuân Thành, ”Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu ZnO”, Báo cáo hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Núi Cốc 5-7/11/2003, pp 96-100

PHÂN TÍCH ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH NHUỘM-TẨY MÀU MÀNG ĐIỆN SẮC WO_3 TRONG CẤU TRÚC WO_3/ITO/THỦY TINH

Lê văn Ngọc*, Trần Tuấn, Huỳnh Thành Đạt, Nguyễn Văn Đến, Nguyễn Ngọc Thùy Trang.

Khoa vật lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG Tp HCM, 227 Nguyễn Văn Cừ, Q5, TP HCM.

Tóm tắt: Trong bài này, chúng tôi sử dụng màng đa lớp WO_3/ITO/thủy tinh được chế tạo bởi phương pháp phún xạ magnetron. Tính chất điện sắc của màng đa lớp trên được khảo sát trên thiết bị potentiostat. Trong suốt quá trình nhuộm tẩy màu, sự phụ thuộc của mật độ dòng qua màng và của mật độ quang của màng theo thời gian đã được nghiên cứu. Động học của quá trình nhuộm tẩy màu được thảo luận sâu hơn trong công trình này.

Keywords: *Điện sắc, WO_3, động học*

1. Giới thiệu

Tungsten oxýt là vật liệu được nghiên cứu rộng rãi do thuộc tính điện hóa và dự trữ cation của nó. Hiệu ứng điện sắc xảy ra trong màng WO_3 đã được làm rõ với cơ chế xảy ra được trình bày theo phương trình phản ứng [1]:

$$\underset{\text{(không màu)}}{WO_3 + \mathbf{x}M^+ + \mathbf{x}e^-} \underset{\textit{tẩy màu}}{\overset{\textit{nhuộm màu}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(màu xanh)}}{M_\mathbf{x}WO_3}$$

Trong đó M^+ có thể là H^+, Li^+, Na^+, hay K^+. Điều này cho thấy dòng các hạt ion M^+ và e^- khuếch tán từ hai mặt phân cách của màng WO_3 vào màng và tham gia phản ứng oxy hoá trên và tạo nên tâm hấp thụ W^{5+} (i_{bay}). Mật độ các tâm này có thể được đánh giá bằng hệ số **x** của $M_\mathbf{x}WO_3$ trong phương trình phản ứng điện sắc trên. Quá trình hấp thụ ánh sáng làm tăng sự thay đổi màu được giải thích theo phương trình sau:

$$W^{5+}(A) + W^{6+}(B) + h\nu \rightarrow W^{6+}(A) + W^{5+}(B)$$

Ở đó nguyên tử (A) W^{5+}sau khi hấp thụ một photon $h\nu$ (trong vùng khả kiến và hồng ngoại) đã chuyển một điện tử cho nguyên tử (B) W^{6+}lân cận. Kết quả là nguyên tử (A) trở thành W^{6+} còn nguyên tử (B) sau khi nhận điện tử trở thành W^{5+}. Mô hình này cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng tối đa ứng với **x**=0,5. Với giai đoạn đầu của quá trình nhuộm màu (0<**x**<0,5), **x** tỷ lệ với mật độ quang OD của hệ màng. Bằng phép phân tích sự phụ thuộc vào thời gian của dòng các hạt mang điện

* E-mail: lvngoc@phys.hcmuns.edu.vn

đến các điện cực (i_{tong}), công trình này đã phân tích quá trình khuếch tán (i_{ktan}) và quá trình bẫy (i_{bay}) của chúng trong lớp điện sắc. Kết quả thu được khá phù hợp với [2], [3].

2. Thực nghiệm

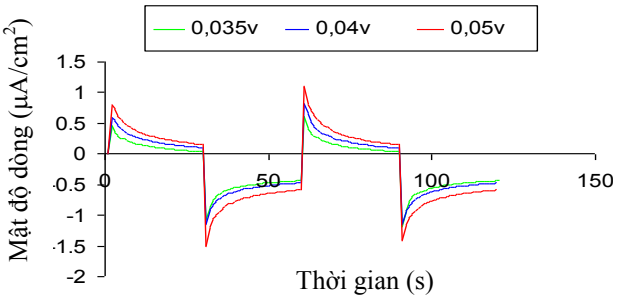
Trong công trình này chúng tôi sử dụng thiết bị điện sắc là màng đa lớp WO_3/ITO/thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron. Các đặc trưng điện sắc của màng được thực hiện trên thiết bị điện hóa ba cực potentiostat. Trong đó hệ màng được dùng làm điện cực làm việc (WE), điện cực so sánh (RE) làm bằng AgCl, điện cực đối (CE) làm bằng Pt. Đặt cả ba điện cực cố định trong bình dung dịch điện ly HCl 1M. Trong quá trình khảo sát mật độ dòng theo thời gian, hiệu điện thế giữa điện cực làm việc (WE) và điện cực so sánh (RE) được đảo dấu sau mỗi 30s và dòng i_{tong} tương ứng được ghi ở điện cực đối. Ngoài ra chúng tôi còn khảo sát mật độ quang theo thời gian bằng cách kết hợp thêm hệ đo độ truyền qua với lazer He-Ne với mô hình tương tự công trình [4].

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát mật độ dòng theo thời gian

Trên hình 1 là đường cong đáp ứng dòng theo thời gian ứng với các thế khác nhau có dạng là những hàm mũ. Đường cong đáp ứng dòng theo thời gian có sự lặp lại nhưng không đối xứng. Sự không đối xứng này thể hiện rõ nhất ở giá trị của "dòng bão hòa". Kết quả này cho thấy điện lượng khuếch tán vào màng trong quá trình nhuộm lớn hơn điện lượng khuếch tán ra khỏi màng trong quá trình tẩy. Điều này có thể giải thích rằng một phần điện tích sau khi khuếch tán vào màng còn bị "bẫy" lại trong suốt thời gian nhuộm do tham gia phản ứng khử W^{6+} thành W^{5+} đồng thời tạo cấu trúc "giả đồng" H_xWO_3. Chính cấu trúc này làm cho độ dẫn điện của màng trở nên tăng đột biến. Từ đồ thị (hình 1) cho thấy thời gian đáp ứng trung bình của dòng điện trong các quá trình nhuộm - tẩy là khoảng 5 giây.

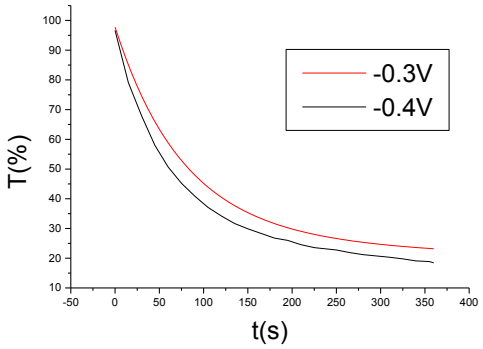
Điều này có nghĩa là sau khoảng thời gian đó dòng điện cũng như điện tích thoát ra khỏi hệ màng trong quá trình tẩy giảm đi e=2,718 lần hay dòng điện nạp vào màng trong quá trình nhuộm thực hiện được 63% của sự thay đổi giá trị. Tuy nhiên thực nghiệm dưới đây cho thấy trong khoảng thời gian 5 giây trên, sự thay đổi giá trị của độ truyền qua và mật độ quang trong các quá trình nhuộm - tẩy màu là không tương ứng.



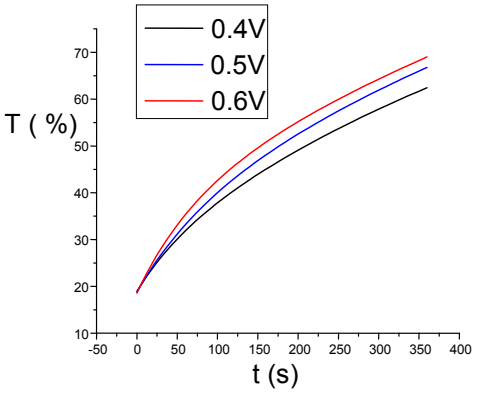
Hình 1 : Đồ thị mật độ dòng-thời gian ứng với các thế khác nhau

3.2. Khảo sát mật độ quang theo thời gian

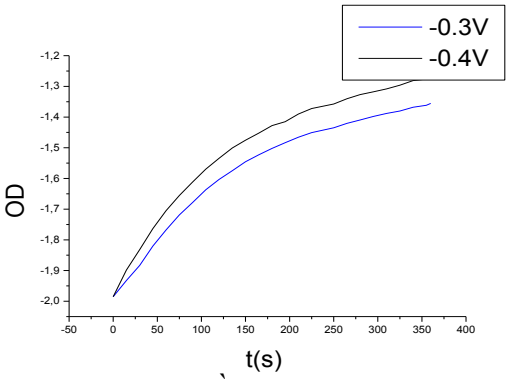
Trên hình 2a là các đường cong đáp ứng độ truyền qua của màng ứng với các thế nhuộm –0.3V và –0.4V. Hình 2b là phổ truyền qua của màng ứng với các thế tẩy khác nhau ở thế nhuộm –0.4V. Kết quả này cho thấy sự phụ thuộc của độ truyền qua theo hiệu điện thế. Thế nhuộm càng âm độ truyền qua giảm càng nhanh, thế tẩy càng cao độ truyền qua tăng cao càng nhanh. Đồ thị cũng cho thấy thời gian đáp ứng trung bình của độ truyền qua của hệ màng cỡ 100s÷150s cho thấy sự đáp ứng quang phải mất thời gian khá lớn so với đáp ứng điện.



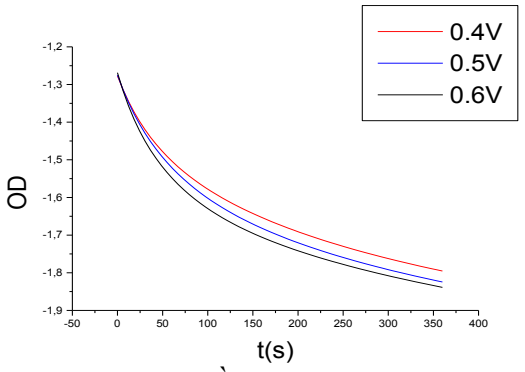
Hình 2a : Đồ thị đáp ứng truyền qua của màng WO_3 ở thế nhuộm khác nhau



Hình 2b : đồ thị đáp ứng truyền qua của màng WO_3 ở thế tẩy khác nhau khi nhuộm ở -0.4V



Hình 3a : Đồ thị đáp ứng quang của màng WO_3 ở thế nhuộm khác nhau.



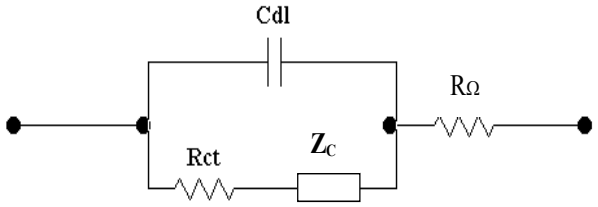
Hình 3b : đồ thị đáp ứng quang của màng WO_3 ở thế tẩy khác nhau khi nhuộm ở -0.4V

Ở hình 3a là đường cong đáp ứng mật độ quang theo thời gian ở các thế nhuộm khác nhau (–0.3V và –0.4V) và hình 3b là đường cong đáp ứng mật độ quang ở các thế tẩy khác nhau ứng với thế nhuộm ở -0.4V. Sử dụng phần mềm Origin để giải tích hóa các đường cong trên và kết quả là tất cả chúng đều có dạng hàm mũ. Thời gian đáp ứng trung bình của mật độ quang ứng với các hàm vừa tìm được này là khoảng 100÷150s. Kết quả này cho thấy thời gian đáp ứng quang lớn hơn rất nhiều thời gian đáp ứng điện.

Thời gian đáp ứng quang và thời gian đáp ứng điện là rất khác biệt. Điều này có thể giải thích rằng thời gian đáp ứng điện chỉ là thời gian phù hợp cho quá trình khuếch tán ion và điện tử đến các bề mặt phân cách của màng WO_3. Quá trình này

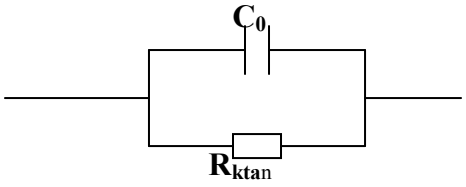
xem như sự nạp điện cho tụ điện với màng WO_3 là điện môi không lý tưởng [5]. Trong khi đó thời gian đáp ứng quang thực chất phụ thuộc vào quá trình khuếch tán vào trong màng của các hạt mang điện và một phần trong số đó bị "bẫy" tạo thành tâm hấp thụ W^{5+}. Để có cách nhìn đơn giản hơn công trình này đưa ra mô hình mạch điện tương đương như trên hình 4.

3.3. Mô hình mạch điện



Hình 4a: Mạch tương đương cho hệ thiết bị điện sắc

Trên hình 4a là mạch điện tương đương cho hệ thiết bị điện sắc. Đó là mạch RC bao gồm tụ điện C_{dl} do có sự tích điện trên hai bề mặt tiếp xúc của màng WO_3. điện trở R_Ω là sự kết hợp của điện trở điện cực và điện trở chất điện ly, điện trở truyền điện tích R_{ct} liên quan đến quá trình dịch chuyển điện tích qua hai bề mặt tiếp giáp của màng WO_3. Trở kháng Z_c đặc trưng cho những quá trình bên trong màng bao gồm quá trình khuếch tán của các hạt mang điện vào trong màng và quá trình bẫy gây ra phản ứng điện sắc.



Hình 4b: Mạch tương đương của Z_c

Trên hình 4b mô tả một cách định tính mạch tương đương của Z_c. Điện dung C_o gồm tổng điện dung do sự bẫy điện tích và điện dung do sự phân bố không đồng nhất của các hạt mang điện tạo nên gradian mật độ điện tích bên trong màng WO_3. R_{ktan} đặc trưng cho điện trở của màng WO_3. Giá trị của điện trở này phụ thuộc vào mật độ của W^{5+} hay $R_{ktan} \sim 1/\mathbf{x}$ với **x** là hệ số của M_xWO_3. Khi màng ở trạng thái tẩy màu, màng trở nên trong suốt: $\mathbf{x} \approx 0$ và $R_{ktan} \approx \infty$. Dòng bão hòa trong quá trình tẩy gần như bằng không. Ngược lại khi màng ở trạng thái nhuộm màu, giá trị của **x** tăng, R_{ktan} giảm và dòng bão hòa tăng. Điều này cũng được thể hiện ở dòng bão hòa tăng khi giá trị của hiệu điện thế nhuộm tăng.

4. Kết luận

Qua khảo sát thực nghiệm về mật độ dòng điện đến màng điện sắc và mật độ quang của màng, cùng với phân tích động học của quá trình nhuộm tẩy màu, công trình này đã xác định được bản chất của dòng trên và phần tác động thực tế của nó lên quá trình nhuộm tẩy màu. Cụ thể là:

1. Qua khảo sát mật độ quang theo thời gian cùng với cơ chế nhuộm tẩy màu, $WO_3 + xe^- + xH^+ \Leftrightarrow H_xWO_3$, công trình này đánh giá được thời gian trung bình của dòng e^- và H^+ khuếch tán qua màng và tạo phản ứng điện sắc (i_{bay}). Thời gian đáp ứng trung bình tương ứng với mẫu điện sắc làm thí nghiệm khoảng 100 ÷150s.

2. Qua khảo sát mật độ dòng theo thời gian công trình này cũng đánh giá được thời gian đáp ứng trung bình của dòng điện đến màng điện sắc i_{tong}. Thời gian đáp ứng này của các kết quả thực nghiệm của công trình này cũng như của nhiều tác giả khác là khoảng dưới 5s. Điều này cho thấy sự phân biệt giữa các dòng i_{bay} và i_{tong}.

3. Qua phân tích động học của dòng điện với linh kiện điện sắc trong quá trình nhuộm màu, công trình này đã nhận thấy chỉ một phần nhỏ của dòng i_{ktan} tham gia vào phản ứng điện sắc.

Từ các nhận định trên, công trình này cũng đề nghị một mô hình mạch điện tương đương cho hệ linh kiện điện sắc cho quá trình nhuộm - tẩy màu.

Tài liệu tham khảo

1. Hans Bach, Dieter Krause. Thin films on glass, Springer. 1997, p.191-192.
2. Jorge García, Ivan Mora, Francisco Fabregat, Juan Bisquert, Germà Garcia. Electroanalytical Chemistry 565 (2004) 329-334.
3. Juan Bisquert. Electrochemical Acta 47 (2002) 2435-2449.
4. Lê Văn Ngọc, Trần Tuấn, Huỳnh Thành Đạt, Nguyễn Văn Đến, Lục Quảng Hồ. Proc, HNVLTQ, HN,10/2005.
5. A. Elshafie et al.: Dielectric Properties of Tungsten Oxide Thin Film, phys. Stat. sol. (a) 174, 301 (1999).

ANALYSIS OF THE KINETICS OF THE COLORATION-BLEACHING PROCESSES ON ELECTROCHROMIC DEVICES

Le Van Ngoc, Tran Tuan, Huynh Thanh Dat, Nguyen Van Den, Nguyen Ngoc Thuy Trang.

Physics Faculty, University of Natural Sciences – VNU – HCM, 227Nguyen Van Cu street, 5 district, HCMC.

Abstracts: In this study, we use the multilayer thin film WO_3/ITO/glass was prepared by the magnetron sputtering method. Electrochromic property of the multilayer thin film is carried on by potentiostat. During coloration and bleaching processes, the dependence of current density through the film and of film's optical density on time were studied. The kinetics of the coloration – bleaching processes is further discussed in this paper.

MÔ HÌNH HÓA VÀ MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH TẠO MÀNG Al_2O_3 BẰNG PHÚN XẠ MAGNETRON

Giang Văn Phúc[a] Lê Vũ Tuấn Hùng[b], Nguyễn Văn Đến[b], Huỳnh Thành Đạt[c]

[a)] Đại học An Giang, Tỉnh AnGiang
[b)] Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG Tp HCM
227 Nguyễn Văn Cừ, Q5, TP HCM
[c)] Đại học Quốc gia Tp HCM

Tóm tắt: Al_2O_3 được ứng dụng rộng rãi làm chất gây xúc tác dưới dạng gốm xốp hoặc dạng màng mỏng. Màng Al_2O_3 có thể được tạo ra bằng phương pháp phún xạ magnetron phản ứng từ bia kim loại hoặc trực tiếp từ bia oxide.

Mục tiêu của bài viết này là mô phỏng để xác định các điều kiện thích hợp nhằm chế tạo màng Al_2O_3 từ vật liệu Al kim loại bằng hệ phún xạ mangetron RF và DC. Việc mô phỏng được dựa trên phương pháp Monte Carlo và các tham số ban đầu kể cả các tham số hình học của hệ. Công việc tính toán thực hiện bằng ngôn ngữ lập trình Matlab với chế độ dòng lệnh để khảo sát và chế độ đồ họa để minh họa. Các kết quả bao gồm (a) các phân bố góc và năng lượng phún xạ ban đầu, (b) quá trình chuyển dời các hạt phún xạ, (c) phân bố không gian, năng lượng và góc của hạt phún xạ ở bề mặt đế, (d) sự lắng đọng của màng có tính đến sự khuếch tán. Các kết quả được so sánh với các kết quả tương tự của các tác giả khác và với kết quả thực nghiệm để hòan thiện mô phỏng.

1. Giới thiệu

Kỹ thuật phún xạ được áp dụng rộng rãi nhờ vào khả năng tạo được rất nhiều loại màng. Đặc biệt là việc tạo màng rắn chống ăn mòn trong công nghiệp [3] mà Al và Al_2O_3 là tiêu biểu. Mặc dù hiện tượng và các hiệu ứng của phún xạ đã được nghiên cứu nhiều nhưng mô tả lý thuyết của nó thì chưa hoàn thiện. Cho đến nay, việc phủ màng và tối ưu hóa các tham số phún xạ chủ yếu là nhờ quá trình thực nghiệm. Hơn nữa, trong trường hợp oxyt nhôm và hệ phún xạ mangetron RF và DC thì việc mô phỏng là hết sức cần thiết.

Bài viết này trình bày mô hình Monte−Carlo thực hiện đối với quá trình phún xạ Magnetron. Phương pháp này cho phép khảo sát mô hình dựa trên các định luật vật lý nhằm *nghiên cứu màng mỏng vô định hình Al_2O_3 và chuyển pha bằng xử lý nhiệt sau đó.*

Màng được dự kiến thực hiện theo hai hướng:

− Phún xạ màng Al từ vật liệu nhôm trong môi trường khí Ar và được oxyt hóa sau đó trong môi trường không khí.

− Phún xạ màng Al_2O_3 từ vật liệu nhôm trong môi trường hỗn hợp khí $Ar:O_2$.

Vật liệu đế được chọn là đế thủy tinh và Si, phún xạ đồng thời, nhằm có thể đo đạc được sản phẩm bằng cả phương pháp truyền qua khả kiến tử ngoại (đế thủy tinh) và hấp thu hồng ngoại (đế Si).

Công việc mô phỏng được tiến hành trên các đối tượng Al, Al_2O_3, Ti, TiO_2. Trong đó, các kết quả mô phỏng trên Ti, TiO_2 là để so sánh với các kết quả đã tiến hành của các tác giả khác đã công bố [5, 6, 8,10] nhằm đối chứng kết quả mô phỏng.Các kết quả đối với Al, Al_2O_3 được áp dụng vào thực nghiệm và được hiệu chỉnh hòan thiện.

2. Mô hình mô phỏng

2.1. Quá trình phún xạ vật liệu

Trong quá trình phún xạ, do các hạt chuyển động đồng thời và ngẫu nhiên nên rất khó mô tả quá trình bằng một vài công thức toán học đơn giản. Nhưng với mô phỏng bằng máy vi tính, chúng ta có khả năng ước lượng được các mối quan hệ giữa các tính chất màng và các điều kiện thực nghiệm. Phương pháp Monte Carlo (MC) nói chung gồm một số lượng rất lớn các sự kiện ngẫu nhiên tạo ra một công cụ hữu hiệu với một ít giả thiết để mô phỏng quá trình này.

Từ mục tiêu trên, việc nghiên cứu được tiến hành với mô hình sau:

Phún xạ và các điều kiện mô phỏng:

Bia:	Al, Al_2O_3	Đường kính bia:	75 mm
Đường kính miền ăn mòn:	50 mm	Đế:	Si, SiO_2
Áp suất chân không:	10^{-4} Torr	Khí phún xạ:	Ar:O_2 ~ 10:1
Áp suất phún xạ:	$10^{-2} \div 10^{-3}$ Torr	Khoảng cách bia–đế:	40 mm

Đế không phân cực và không được nung nóng, nhiệt độ tự nhiên ước lượng được tối đa cỡ 200°C.

Phân đoạn phún xạ:

Dưới tác dụng của điện trường và từ trường trực giao, các điện tử thu được động năng ban đầu từ lớp vỏ plasma trên bề mặt cathode, chúng ion hóa khí làm việc (Ar). Các ion dương này tăng tốc trong điện trường hướng về phía cathode và đập vào bề mặt bia với năng lượng cao. Ở đó, xảy ra trao đổi năng lượng và động lượng, đồng thời các phần tử của bề mặt bia xô đẩy lẫn nhau làm bứt ra các hạt bia. Trong trường hợp bia kim loại, 95% hạt bứt ra là nguyên tử trung hòa [5].Các hạt này có động năng ban đầu E_0 và góc xuất phát $\{\theta_0, \varphi_0\}$, tuân theo những phân bố xác định. Trong đó, θ_0 là góc cực giữa phương chuyển động và pháp tuyến mặt ngoài bia, φ_0 là góc phương vị tương ứng. Các đại lượng này thu được nhờ các tính tóan mô phỏng phún xạ. Phân đoạn này phụ thuộc không chỉ vào năng lượng oanh tạc E_{bom} mà còn vào năng lượng liên kết bề mặt E_b của vật liệu bia.

Gọi $J(E_0)$ là hàm phân bố của các hạt theo năng lượng ban đầu E_0, chúng ta có thể viết:

$$\frac{dJ}{dE} = C\frac{E}{(E+E_b)^2} \qquad (1)$$

Trong đó C là hệ số chuẩn hóa. Và nếu gọi ε_E là thừa số xác suất, E_0 có thể tính được theo:

$$E_0 = \frac{E_b.\varepsilon_E^{1/2}}{(kE_{bom} + E_b)/(k.E_{bom}) - \varepsilon_E^{1/2}} \quad (2) \quad \text{và} \quad k = \frac{4.m.M}{(m+M)^2} \quad (3)$$

Trong đó M và m là khối lượng nguyên tử của hạt phún xạ và phân tử khí.

Phân bố góc $dJ/d\theta$ tuân theo phân bố cosin quen thuộc nên ta có các quan hệ sau:

$$\int_0^{\theta_0} \frac{dJ}{d\theta} d\theta = \varepsilon_\theta \int_0^{\pi/2} \frac{dJ}{d\theta} d\theta \quad (4) \quad \text{và} \quad \varphi_0 = 2\pi.\varepsilon_\varphi. \quad (5)$$

Tương tự trên ε_θ, ε_φ là các thừa số xác suất.

Ngoài ra, mô phỏng còn tính đến tương tác giữa các hạt phún xạ từ các lớp dưới mặt và các hạt trên bề mặt bia.

2.2. Chuyển động của các hạt phún xạ

Sự chuyển tải vật liệu từ bia đến đế có thể được mô hình hóa và mô phỏng theo các va chạm ngẫu nhiên giữa chúng và các phân tử khí làm việc. Do áp suất tương đối thấp, tương tác lẫn nhau giữa các hạt khí làm việc có thể bỏ qua góp phần làm đơn giản đáng kể mô hình. Việc mô phỏng thừa nhận các giả thiết sau:

- Các va chạm chỉ xảy ra giữa bia và các hạt khí làm việc.
- Các va chạm là đàn hồi và năng lượng chỉ mất do va chạm.
- Các quãng đường tự do tức thời (*current free path*) là đường thẳng.
- Tương tác thế giữa các hạt bí và các hạt khí làm việc là nhỏ đủ để bỏ qua.

Sau khi rời bia, mỗi hạt đi qua đoạn đường λ_j (quãng đường tự do tức thời) và va chạm với các hạt khí môi trường (*được giả thiết là ít di chuyển*). Va chạm làm thay đổi năng lượng và hướng chuyển động của hạt phún xạ và hạt tiếp tục di chuyển cho đến khi gặp một va chạm khác. (hình.1). λ_j có giá trị ngẫu nhiên và được xác định nhờ quãng đường tự do trung bình λ_p và thừa số xác suất ε_1:

$$\lambda_j = -\lambda_p \ln(\varepsilon_1) \quad (6)$$

Với λ_p được tính theo: $$\frac{1}{\lambda_p} = \pi.n_g(R_g + R_p)^2 \sqrt{1 + \frac{T_g}{T_p}\frac{M}{m}} \quad (7)$$

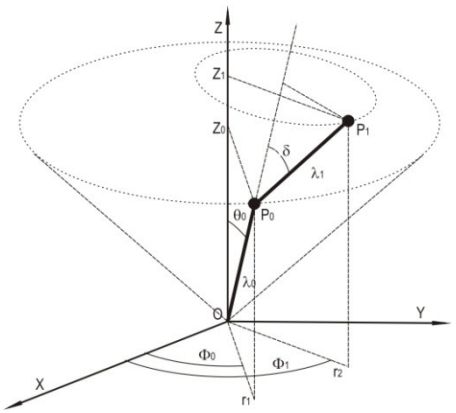
Trong đó R là đường kính nguyên tử, n là mật độ nguyên tử, T là nhiệt độ, các chỉ số g và p ký hiệu tương ứng cho phân tử khí và hạt phún xạ. Việc đưa đại lượng nhiệt độ vào nhằm tính đến độ linh động của các hạt tham gia tán xạ.

Trước khi đến bề mặt đế, một hạt vật liệu phải trải qua một chuỗi các va chạm ngẫu nhiên như trên. Nếu gọi Θ là góc tạo bởi đường nối tâm của hai hạt và hướng chuyển động trước đó của hạt vật liệu tại thời điểm va chạm, độ biến thiên hướng bay δ và năng lượng γ của hạt vật liệu được tính theo:

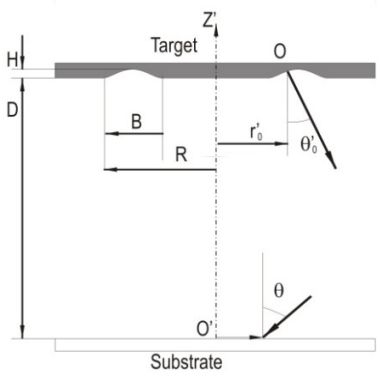
$$\delta = \arctan\left(\frac{m.\sin(\pi - 2\Theta)}{M + m.\cos(\pi - 2\Theta)}\right) \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{E_{post}}{E_{pre}} = \frac{(M-m)^2.\cos^2\Theta + (M+m)^2\sin^2\Theta}{(M+m)^2} \quad (9)$$

Với $\Theta = \arcsin\sqrt{\varepsilon_2}$ ε_2 là một thừa số xác suất khác (10)



Hình.1: Mô hình va chạm của hạt phún xạ với các hạt khí môi trường.



Hình.2: Mô hình hình học của miền không gian xảy ra phún xạ.

Mô phỏng quá trình chuyển tải mỗi hạt được thực hiện liên tục, quỹ đạo được theo dõi cho đến khi nó thóat ra khỏi miền làm việc hoặc *năng lượng còn lại nhỏ hơn năng lượng khí làm việc* hoặc đến được đế. Các kết quả được ghi nhận khi hạt đến được đế bao gồm vị trí đến, năng lượng và góc tới.

2.3. Phân đoạn lắng đọng

Từ kết quả các phân bố năng lượng và góc thu được ở trên của các hạt đến đế, chúng ta có thể xem xét quá trình lắng đọng. Một diện tích nhỏ được chọn ở tâm của đế có kích thước 100 x 100 x 20 đơn vị. Mỗi hạt lắng đọng được xem như một hình cầu có đường kính đơn vị được đặt ngẫu nhiên vào tọa độ (*x,y*) của ma trận hai chiều 100 x 100. Chỉ các hạt có góc tới thích hợp (*nhỏ hơn hoặc bằng* 60^0) mới có khả năng tạo màng. Chúng ta giả thiết là có một giới hạn khuếch tán bề mặt khi hạt đến một vị trí được chọn ngẫu nhiên có tọa độ *(x,y,z(x,y))* nó có thể ở lại đó hoặc khuếch tán đến một trong các vị trí gần nhất để giảm thiểu năng lượng dưới dạng năng lượng liên kết. Do đó, xu hướng của hạt có thể là khuếch tán đến vị trí thích hợp ở lân cận tuân theo một rào năng lượng V^s nhằm hạn chế sự khuếch tán tùy tiện.

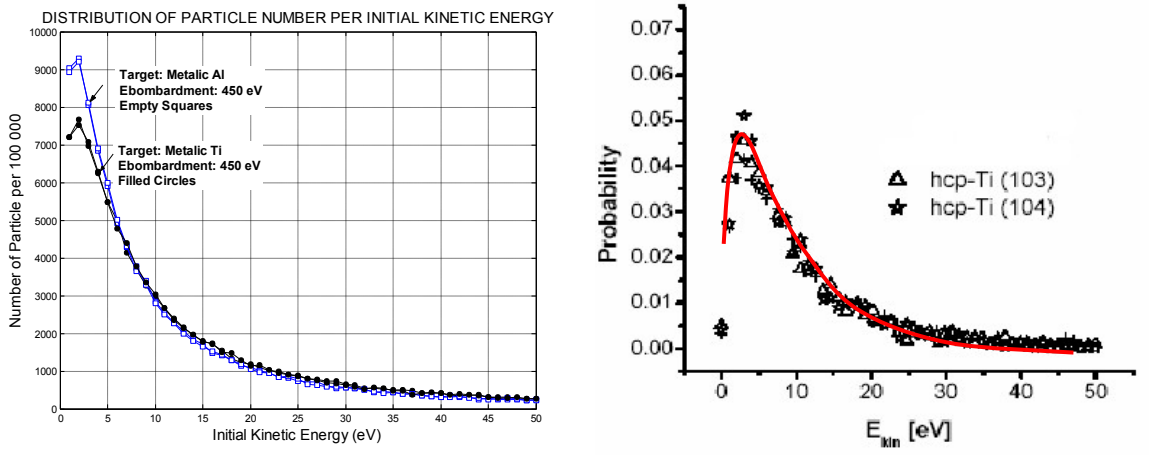
Đối với V^s lớn, hạt vật liệu ở lại nơi mà nó rơi vào, điều này được gọi là mô hình lắng đọng ngẫu nhiên. Ngược lại, hạt có thể khuếch tán đến một trong tám vị trí so với vị trí rơi: *trên trái, trên, trên phải, trái, phải, dưới trái, dưới, dưới phải* hoặc ở lại vị trí cũ với một lựa chọn ngẫu nhiên. Như vậy có 9 khả năng tương ứng với 9 vị trí lân cận nhau. Ký hiệu *z(x,y)* để chỉ độ cao của các lớp đã lắng đọng tại vị trí xác định *(x,y)*. Xác suất khuếch tán đến một trong các vị trí nói trên phụ thuộc vào năng lượng của các vị trí lân cận, hạt có khuynh hướng rơi vào nơi có năng lượng thấp nhất rồi mất một phần năng lượng cho sự khuếch tán và năng lượng liên kết bề mặt. Sự khuếch tán này có thể duy trì cho đến khi năng lượng hạt đạt cực tiểu. Tuy nhiên, trong bài viết này, chúng ta giả thiết sự khuếch tán xảy ra nhiều nhất là 02 cấp. Các hành vi như trên của hạt cũng hàm ý về hiệu ứng che phủ và bỏ qua sự tái phát xạ.

Kết quả của mô phỏng phân đoạn này là ma trận 3 chiều lưu trữ các vị trí hạt đã lắng đọng trên các lớp và một ma trận ba chiều khác lưu trữ năng lượng dư của mỗi vị trí. Từ đó, chúng ta có thể trích xuất hình thái, năng lượng dư và độ xốp của

màng. Mô hình dựa trên các giả thiết tương tự cũng đã được các tác giả khác công bố trong [1, 5].

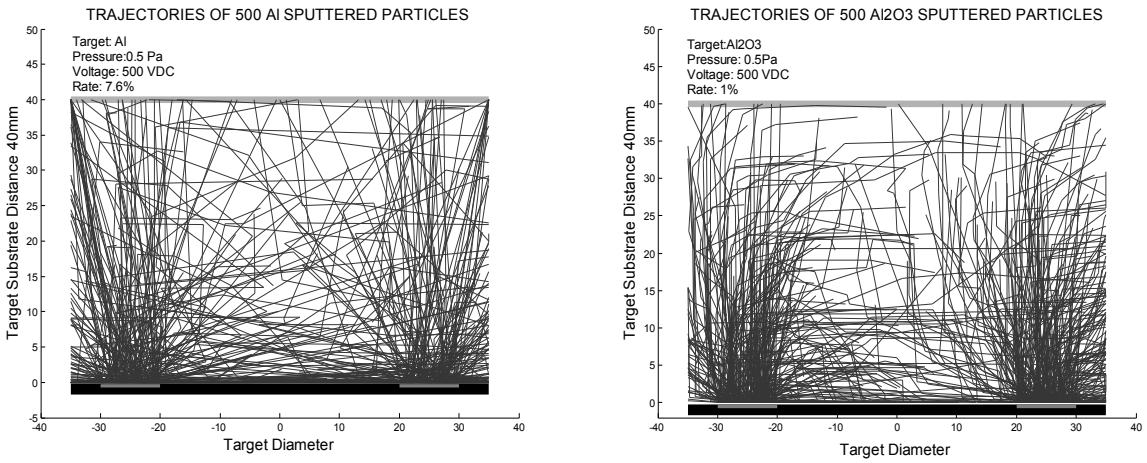
3. Kết quả và bàn luận

So sánh đồ thị phân bố số hạt theo năng lượng từ mô phỏng 100 000 hạt với các kết quả tương tự của các tác giả khác đã công bố, chúng ta có được sự phù hợp tốt, chẳng hạn đối với Ti, do đó các kết quả đối với Al có thể áp dụng được vào thực nghiệm.



Hình 3: Phân bố số hạt theo năng lượng 100000 hạt phún xạ Al và Ti (trái) và kết quả tương tự [5] với môi trường Ar và năng lượng bắn phá cỡ 440 eV (phải).

Các hạt đến bia khuếch tán trên bề mặt theo nhiều cách. Do đó, phân bố độ dày màng là rất quan trọng cần cho mô phỏng và thực nghiệm. Từ các kết quả thu được, có thể trích xuất hình thái màng Al_2O_3 (hình 5).



Hình 4: Mô phỏng quỹ đạo của 500 hạt Al (trái) và Al_2O_3 (phải) trong miền không gian phún xạ. Tỉ lệ đạt đến bia đối với Al cỡ 8% và đối với Al_2O_3 cỡ 1%.

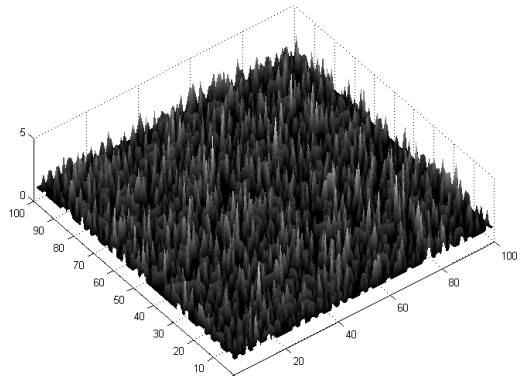
4. Kết luận

Thuận lợi chính của mô phỏng bằng máy tính đối với quá trình phún xạ là hầu như các tham số đều có thể được tiến hành. Điều này làm giảm đáng kể thời gian và chi phí nghiên cứu.

Một số kết quả ban đầu được rút ra nhằm thu hẹp phạm vi thực nghiệm và làm tiền đề cho việc tạo màng:

– Các hạt phún xạ có năng lượng tập trung vào cỡ 10 – 20 eV, các năng lượng cá biệt cao có số lượng rất thấp.

– Ở áp suất thấp 0.3Pa, điện áp phún xạ 500 VDC tỉ số đến được bia đối với các hạt Al cỡ 8% và các hạt Al_2O_3 chỉ cỡ 1% và có số hạt tuân theo phân bố năng lượng tương tự như lúc rời bia nhưng với giá trị cực đại thấp hơn, các kết quả này phù hợp với [7]. Phạm vi áp suất thuận lợi là 0.1 – 0.5 Pa.



Hình 5: Hình thái bề mặt màng Al_2O_3 từ kết quả mô phỏng lắng đọng.

Các kết quả tính được khá phù hợp với kết quả của các tác giả đã công bố và sẽ phải được hoàn thiện bởi các quan sát thực nghiệm. Kết hợp mô phỏng quá trình lắng đọng với quá trình phún xạ và sự hình thành màng cho ta một công cụ hữu hiệu để hoàn thiện công việc nghiên cứu kỹ thuật phún xạ và sự hình thành màng.

Lời cám ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn tiến sĩ Đặng Văn Liệt, Trưởng khoa Vật lý ĐH KHTN tp HCM về việc đã cung cấp các tài liệu mô phỏng rất hữu ích.

Tài liệu tham khảo

1. A.Maksymowicz, K.Malarz, M.Magdon, S.Thompson and J.Whiting. Computer Simulation of Anisotropic Thin Film Growth
2. Dang Van Liet, Numerical Analyse, National University Pubisher HCM city – 2004, The Lessons of Physics – Computing. Private Documents
3. E. Lugscheider, O. Knotek, F. Floffler, U. Schnaut, P. Eckert: Monte–Carlo Simulation of the deposition process in PVD technology.
4. Liang Dong, Richard W. Smith and David J. Srolovitz. A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition
5. P.K.Petrov,V.A.Volpyas!, R.A. Chakalov, Three-dimensional Monte Carlo simulation of sputtered atom transport in the process of ion-plasma sputter deposition of multicomponent thin films.
6. P. Belsky, R. Streiter, H. Wolf and T. Gessner, Application of Molecular Dynamics to the Simulation of IPVD,
7. Tong Jingyu, Li Jinhong and Sun Gang – Li Meishuan and Duo Shuwang, Ground-Based Investigations Of Atomic Oxygen Effects With Al_2O_3 Protective Coatings,
8. Vo Van Hoang, Simulation in Physics, National University Pubisher HCM city – 2004
9. Wei Zou, Synthesis of Giant Magnetoresistive Multilayers,Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering, Thesis May 2001
10. R. Streiter, H.Wolf, P. Belsky, W. Tirschle, H. Giegengack, N. Urbansky , T. Gessner Influence of Target Texture on the Deposition of Titanium Films by Long Throw Sputtering

THIẾT KẾ MÀNG CHỐNG PHẢN XẠ BẰNG THUẬT GIẢI DI TRUYỀN (GENETIC).

Lê Vũ Tuấn Hùng [a] – Nguyễn Văn Đến [a] , Huỳnh Thành Đạt [b]

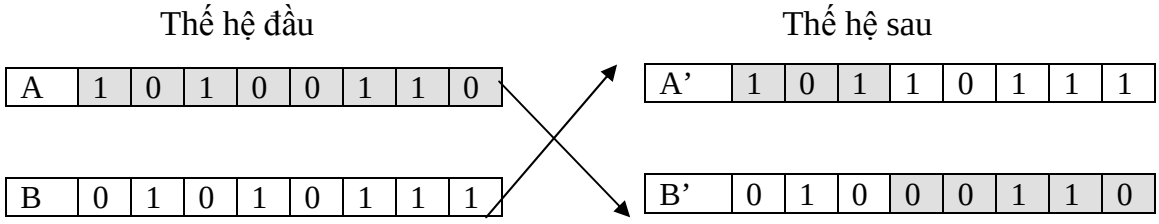
[a)]Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên Tp HCM.
[b)] Trường Đại Học Quốc Gia Tp HCM.

Tóm tắt : Thuật toán Genetic (GAs) dựa trên sự biến đổi về gen và sự chọn lọc tự nhiên của sinh vật. Thuật toán này khá đơn giản và hữu dụng, nó có thể giải quyết được nhanh chóng các bài toán nhiều chiều phức tạp. GAs hầu hết có thể áp dụng để nghiên cứu vào mọi lĩnh vực khác nhau nhất là trong các lãnh vực khoa học tự nhiên. Trong báo cáo này, chúng tôi đã áp dụng GAs vào trong lĩnh vực quang học, cụ thể là dùng GAs để thiết kế mô phỏng các màng quang điện môi đa lớp. Việc thiết kế và viết chương trình được sử dụng bởi ngôn ngữ matlab.

1. Mở đầu

1.1. Giới thiệu về thuật toán di truyền – Genetic.

Thuật toán Di truyền - Genetic (GAs) là phương pháp nghiên cứu thích ứng. Khái quát nó dựa trên sự biến đổi về gen và sự chọn lọc tự nhiên của sinh vật. Nói một cách tổng quát, GAs nghiên cứu sự hình thành thông tin và trao đổi thông tin giữa các chiều thông qua việc duy trì một số lượng (dân số) các phương cách giải quyết (còn gọi là các chromosome) các vấn đề đặt ra. Mỗi một phương cách giải quyết được tượng trưng bởi một số alphabets (thông thường là số nhị phân – binary). Số lượng (dân số) sẽ tiến triển theo mô phỏng sự tiến hoá, nếu một phương cách giải quyết tốt sẽ được dùng để sản sinh thế hệ sau, ngược lại nếu không tốt nó sẽ bị loại bỏ. Việc đánh giá chất lượng các phương cách giải quyết được dựa trên hàm đánh giá, chẳng hạn như hàm tối thiểu bình phương.



Hình 1 : Các chuỗi bít mới (con cái) được sản sinh sau khi dùng phương pháp lai tạo.

Việc điều khiển gen dựa trên phương pháp lai tạo (crossover), tức trao đổi các chuỗi bit của hai chromosome bố mẹ để sinh ra hai chromosome con.

Trong hình 1 là việc chọn lựa ngẫu nhiên tại vị trí thứ 3 của chuỗi A và B – sau khi hoán chuyển sinh ra chuỗi A' và B'. Việc sinh ra thế hệ mới xem như thành

công nếu thế hệ mới thoả mãn (fit) với các thông số yêu cầu hơn thế hệ bố mẹ và được giữ lại để tiếp tục lặp lại cách biến đổi trên .

Có nhiều phương pháp lai ghép khác nhau, chẳng hạn như phương pháp lai ghép đơn điểm (phương pháp trình bày ở thí dụ trên), phương pháp lai ghép hai điểm : hai vị trí được chọn bất kỳ và tại các phân đoạn giữa chúng sau đó trao đổi với nhau, và phương pháp lai tạo ghép đa điểm : hoán chuyển tại nhiều điểm chọn khác nhau, hay phương pháp lai ghép mặt nạ. Tuy nhiên thông thường để đơn giản, ta thường chọn phương pháp lai ghép đơn điểm .

Sự thành công của việc sử dụng phương pháp lai ghép còn phụ thuộc vào những hàm mục tiêu fit và việc mã hoá và các chi tiết khác của GAs. Hàm mục tiêu và cách mã hoá sẽ được trình bày chi tiết ở phần sau.

Quy tắc lai ghép giúp ta tạo ra dễ dàng các thế hệ sau mang gen của các thế hệ trước . Tuy vậy, nhiều khi do thế hệ khởi tạo ban đầu có đặc tính chưa phong phú và chưa phù hợp nên các cá thể không rải đều hết không gian của bài toán, từ đó khó tìm ra lời giải tối ưu cho bài toán. Thao tác đột biến sẽ giúp ta giải quyết được vấn đề này. Quy tắc đột biến trị nhị phân: đối với các cá thể kiểu chuỗi nhị phân thì đột biến chỉ đơn giản là lật giá trị của một bit nhị phân ngẫu nhiên nào đó trong gen. Thông thường thì đột biến diễn ra với xác suất thấp nên người ta chỉ cho đột biến trên một thành phần gen là tối đa. Tuy chỉ đột biến một bit nhị phân trong chuỗi nhị phân biểu diễn gen của cá thể nhưng hiệu quả của nó có thể rất lớn tùy thuộc vào loại dữ liệu mà chuỗi nhị phân đó mã hóa.

Việc chọn xác suất đột biến sao cho nó tỉ lệ nghịch với kích thước gen và không phụ thuộc kích thước quần thể.

Ví dụ: Chiều dài của gen là 10 bit và đột biến ở vị trí 5

Trước	0	1	0	0	0	1	1	0	1	0
Sau	0	1	0	0	1	1	1	0	1	0

Trên đây chúng tôi đã trình bày một hướng giải quyết vấn đề – bài toán hiện đang phát triển mạnh mẽ hiện nay - thuật giải di truyền. Hoạt động của thuật giải di truyền dựa trên sự mô phỏng quá trình thích nghi và tiến hóa của tự nhiên. Sự ngẫu nhiên, tuy mang tính chất may rủi, bất định nhưng sự ngẫu nhiên này lại được định hướng để hội tụ vào một mục tiêu cụ thể nhờ sự trợ giúp của hàm mục tiêu F nên lại chứa đựng những tiềm năng vô cùng to lớn đối với việc giải quyết vấn đề – bài toán trên máy tính.

1.2. Cách biểu diễn gen bằng chuỗi nhị phân .

Quy tắc biểu diễn gen hiệu quả nhất qua chuỗi nhị phân là chọn chuỗi nhị phân ngắn nhất nhưng đủ thể hiện được tất cả kiểu gen. Do vậy, chúng ta cần thiết lập mối liên hệ giữa giá trị số thực nhập vào và số nhị phân. Để chuyển đổi qua lại giữa số thực và chuỗi nhị phân được thực hiện như sau:

Giả sử muốn biểu diễn số thực x nằm trong miền [min, max] bằng một chuỗi nhị phân A dài L bit. Lúc đó, ta chia miền [min, max] thành 2^L-1 vùng. Trong đó, kích thước một vùng là:

$$g = \frac{\max - \min}{2^L\text{-}1} \qquad (1)$$

Gọi g là độ chính xác của số thực được biểu diễn bằng cách này (vì g quy định giá trị thập phân nhỏ nhất của số thực mà chuỗi nhị phân dài L bit có thể biểu diễn được).

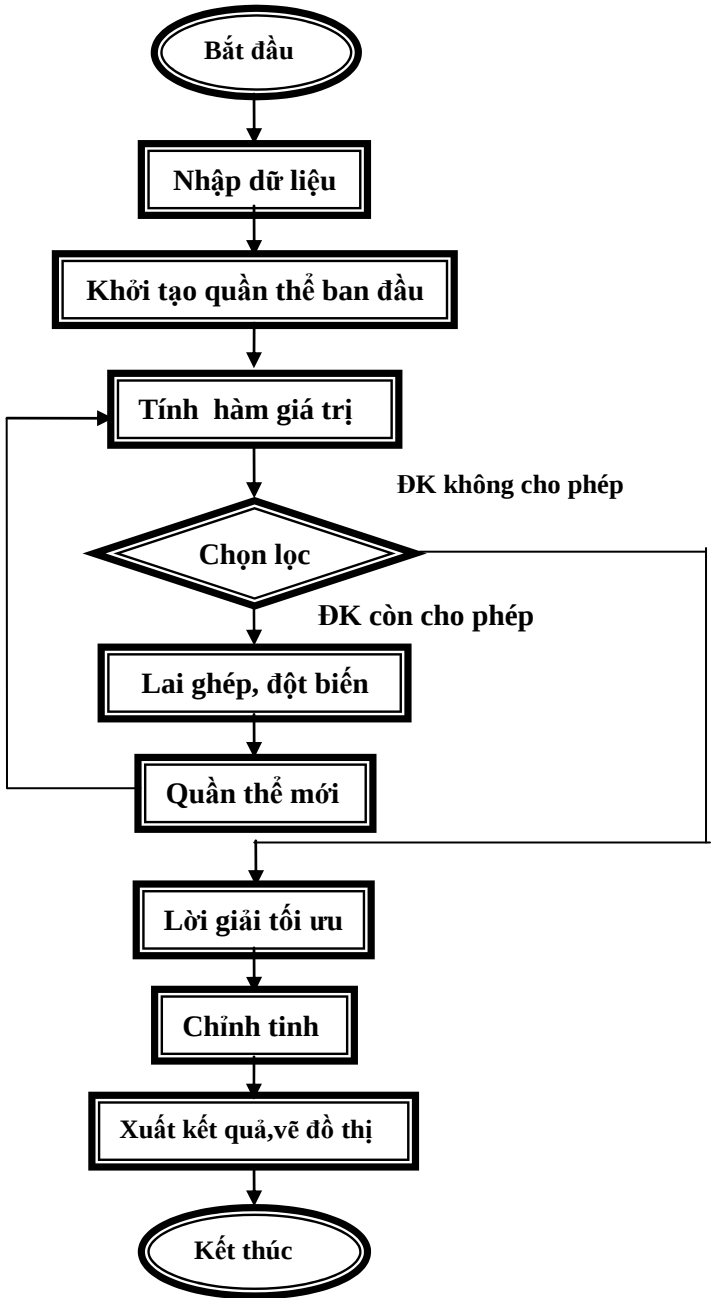
1.3. Độ thích nghi.

Để đánh giá và chọn lọc các cá thể tốt trong một quần thể người ta dựa vào độ thích nghi của từng cá thể trong quần thể đó. Trong bài báo cáo này, chúng tôi dùng độ thích nghi tiêu chuẩn .

* Độ thích nghi tiêu chuẩn

Hàm mục tiêu là hàm dùng để đánh giá độ tốt của một lời giải hoặc cá thể. Hàm mục tiêu nhận vào một tham số là gen của một cá thể và trả ra một số thực. Tùy

SƠ ĐỒ 1: SƠ ĐỒ KHỐI CHƯƠNG TRÌNH



theo giá trị của số thực này mà ta biết độ tốt của cá thể đó (chẳng hạn với bài toán tìm cực tiểu thì giá trị trả ra càng nhỏ thì cá thể càng tốt, và ngược lại).

Trong báo cáo này chúng tôi chọn hàm mục tiêu F để đánh giá độ thích nghi của các cá thể. Hàm mục tiêu F ở đây, chúng tôi dùng phương pháp tối thiểu bình phương. Đối với màng chống phản xạ:

$$F(x) = \left[\frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} (R_0(\lambda_k) - R(x, \lambda_k))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Trong đó:

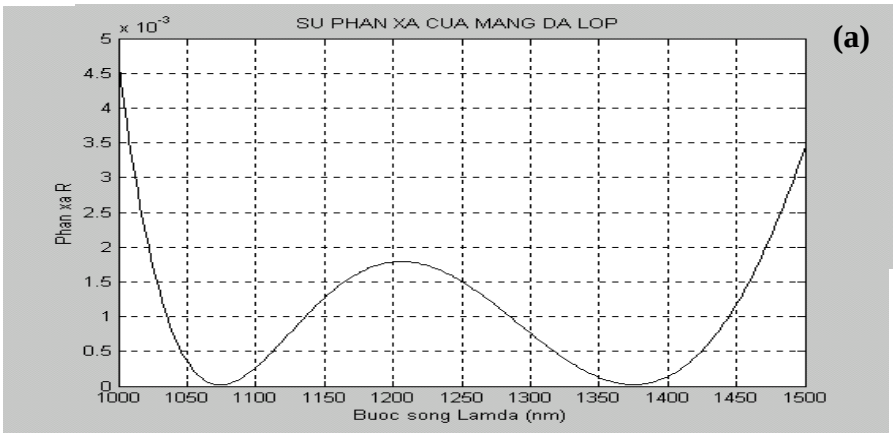
x: vector biến thiết kế thay đổi theo độ dày; $R_0(\lambda_k)$: giá trị phản xạ mong muốn tại bước sóng λ_k; $R(\lambda_k)$: giá trị phản xạ tính toán được tại λ_k; n: số điểm thay đổi bước sóng. Giá trị phản xạ R được tính toán theo lý thuyết ma trận đã được chứng minh trong các báo cáo trước đây

2. Thực nghiệm

Áp dụng thuật toán di truyền để giải bài toán mô phỏng màng chống phản xạ như trong sơ đồ 1. Chương trình được viết bằng ngôn ngữ matlab.

3. Kết quả

Chúng ta hãy xem xét phổ phản xạ của hai chất MgF_2 và ZnS thiết kế từ phương pháp di truyền và phương pháp N-Squared Scan (Phương pháp chúng tôi đã nghiên cứu và công bố trước đây).

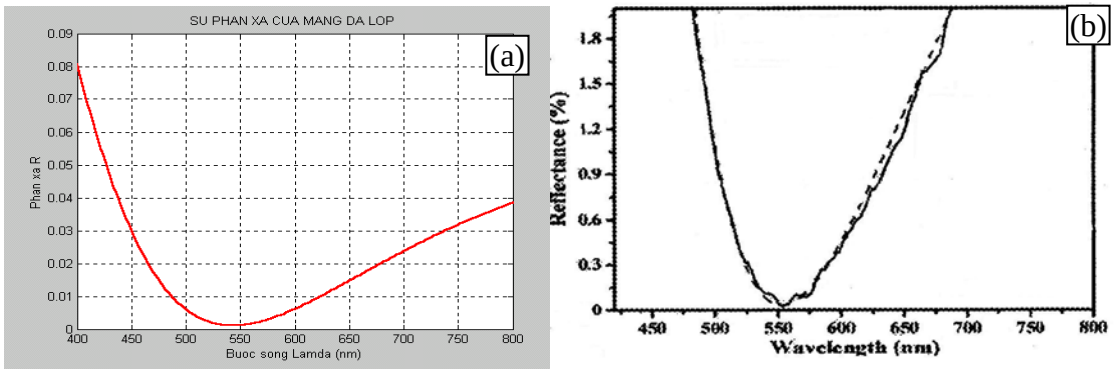


Chất	Độ dày (nm)
MgF_2	224
ZnS	60
MgF_2	40
ZnS	84
MgF_2	62
ZnS	48
MgF_2	34

Chất	Độ dày (nm)
MgF_2	219
ZnS	284
MgF_2	72
ZnS	21
MgF_2	59
ZnS	21
MgF_2	105

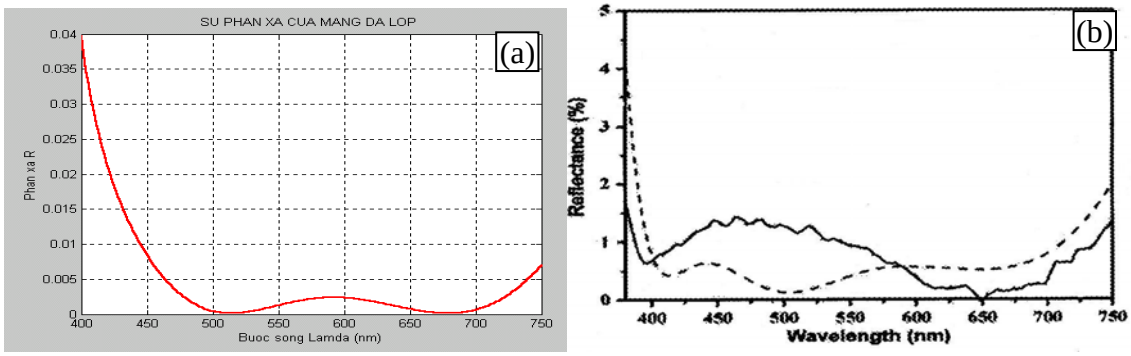
Hình 2: (a) là kết quả của phương pháp N-Squared-Scan, R_{tb} ~ 0.15 %.
(b) là kết quả của thuật giải di truyền trong cùng điều kiện, R_{tb} ~ 0.03%.

Cả hai Phổ phản xạ đều của màng ZnS-MgF_2- 7 lớp, tạo trên đế thủy tinh thạch anh có chiết suất n_S = 1.52, vùng bước sóng 1000 – 1500 nm.(Lớp 1 là chiết suất thấp). Kết quả trên được lặp lại 3 lần trong 20 lần chạy chương trình với các thông số đầu vào giống nhau.Ta nhận thấy kết quả đạt được từ phương pháp Genetic tốt hơn.



Hình 3. a: Phổ phản xạ 2 lớp tính bằng phương pháp Genetic . Chiết suất đế ns=1.54 Bề dày các lớp như sau : SiO_2/TiO_2/đế = 125/12 (nm).

b: Phổ phản xạ 2 lớp tính bằng chương trình tính của nước ngoài [16] . Chiết suất đế ns=1.54 . Đường gãy khúc (mô phỏng) - SiO_2/TiO_2/đế = 124.39/13.29 (nm); đường liền (chế tạo) : SiO_2/TiO_2/đế = 120/12 (nm)



Hình 4. a: Phổ phản xạ 4 lớp tính bằng phương pháp Genetic . Chiết suất đế ns=1.54 . Bề dày các lớp như sau : SiO_2/TiO_2/ SiO_2/TiO_2/đế = 95/118/30/12 (nm). Kết quả lặp lại là 2/11 lần chạy chương trình với cùng thong số đầu.

b: Phổ phản xạ 4 lớp tính bằng chương trình nước ngoài [7] . Chiết suất đế ns=1.54. Đường gãy khúc (mô phỏng) -SiO_2/TiO_2/ SiO_2/TiO_2/đế = 86.47/113.32/27.98/15.54 (nm);Đường liền (chế tạo) : SiO_2/TiO_2/ SiO_2/TiO_2/đế = 96/110/25/18 (nm)

Hình (3a), màng có độ phản xạ tiến gần tới 0 tại bước sóng 550 nm. Kết quả đạt được ở trên được lặp lại 8/10 lần chạy chương trình với các thông số đầu vào giống nhau. Chúng ta hãy so sánh kết quả này với kết quả mô phỏng của tác giả trong [7], như H.3b, ta nhận thấy dạng phổ của cả 2 tương đối giống nhau đều cho cực tiểu ở bước sóng 550 nm và kết quả độ dày tối ưu của mỗi lớp tương đối giống nhau.

Khi so sánh kết quả của chúng tôi với kết quả thiết kế của tác giả nước ngoài, chúng ta nhận thấy chúng cũng gần tương đương với nhau. Điều này chứng tỏ ta có thể sử dụng phương pháp Genetic để nghiên cứu thiết kế màng đa lớp nói chung và màng AR nói riêng.

4. Kết luận

Việc áp dụng thuật giải di truyền để thiết kế màng mỏng quang học đạt được các kết quả khá tốt. Đặc điểm nổi bật của phương pháp này là ta có thể chủ động thời gian chạy chương trình, bằng cách thay đổi các thông số nhập ban đầu. Chương trình còn có thể linh hoạt thay đổi các yêu cầu tuỳ theo các điều kiện sản xuất màng khác nhau .

Do bản chất của thuật toán di truyền là tìm lời giải tương đối tối ưu chứ không tìm lời giải tuyệt đối tối ưu nên việc chọn bao nhiêu đời tiến hoá để lai tạo thì phụ thuộc khá nhiều vào kinh nghiệm của người chạy chương trình. Đối với các chất khác nhau, trong các vùng phổ bước sóng khác nhau thì số đời tiến hoá cần thiết sẽ khác nhau. Nếu ta chọn không khéo, chẳng hạn số đời tiến hoá khá lớn, thì kết quả cải thiện cũng không tốt hơn bao nhiêu mà lại tiêu tốn nhiều thời gian chạy chương trình. Tóm lại tuỳ theo yêu cầu cụ thể mà ta sẽ quyết định thời gian thích hợp để chạy chương trình.

Tài liệu tham khảo

1. Edward D.Palik. Handbook of Optical Constants of Solid II . (1991).
2. Colin Cole. Broadband Antireflection Coating for Spacefight Optics. (1995)
3. Hoàng Kiếm. Giải một bài toán trên máy tính như thế nào (tập 1) – (2003).
4. Xiaodong Li. Conectionist Learning Architecture based on an Optical Thin Film Multilayer Model . (1997)
5. Joy George . Preparation of thin film . (1992)
6. Hans Bach – Dieter Krause – Thin film on glass – (1997).
7. Sang Hun Jeong – Characterization of SiO_2 and TiO_2 films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating – Vacuum 76 (2004) p.507-515

SO SÁNH LIỀU HẤP THỤ CỦA TLD-100 VÀ MTS-N TRÊN KÊNH NƠ TRÔN NHIỆT TẠI LÒ PHẢN ỨNG HẠT NHÂN ĐÀ LẠT- VIỆT NAM

Bùi Thế Huy[a], Huỳnh Thị Bảo Châu[a], Nguyễn Xuân Hải[b], Phạm Đình Khang[c]

[a)] Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang (Viện KH&CN Việt Nam)
[b)] Viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt
[c)] Đại học Khoa học tự nhiên Hà Nội

Tóm tắt: Liều hấp thụ của TLD-100 và MTS-N đối với trường phóng xạ tại kênh nơ trôn nhiệt của Lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt đã được khảo sát, đánh gía. Kết qủa cho thấy có thể dùng TLD-100 và MTS-N để xác định liều hấp thụ tại kênh nơ trôn nhiệt ở mức dưới 0,1 mGy. Khi thời gian khảo sát tăng, có sự khác biệt rõ rệt về liều hấp thụ của hai loại liều kế trên.

1. Mở đầu

Trong lò phản ứng hạt nhân, trường phóng xạ thường bao gồm nhiều loại bức xạ khác nhau. Nhưng tại kênh nơ trôn nhiệt chủ yếu là bức xạ nơ trôn nhiệt. Với những đặc điểm như kích thước nhỏ, độ nhạy cao và dễ sử dụng nên liều kế nhiệt phát quang nền LiF thường được sử dụng để đo liều phóng xạ. Thông thường việc đo liều phóng xạ trường nơ trôn thường sử dụng vật liệu có chứa ^{6}Li. Việc ứng dụng vật liệu nền LiF cũng đã gặp phải khó khăn khi hàm lượng ^{6}Li trong liều kế tăng (1), khi xảy ra việc mất mát độ nhạy do vật liệu nhạy nơ trôn gây ra (2). Những tính chất của vật liệu LiF:Mg,Cu,P cũng đã được nghiên cứu mạnh mẻ và các kết qủa cũng chỉ ra rằng nó có độ nhạy với nơ trôn thấp (3). Tại Việt Nam, từ trước đến nay vẫn chưa áp dụng các liều kế nhiệt phát quang LiF:Mg,Ti vào trong lò phản ứng hạt nhân mà chủ yếu sử dụng các thiết bị đo lường với kích thước tương đối lớn. Điều này dẫn đến chiếm không gian của vùng làm việc tại các kênh . Kênh nơ trôn nhiệt của lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt (thường gọi kênh số 3) là nơi thường tiến hành các thí nghiệm nghiên cứu vật lý.

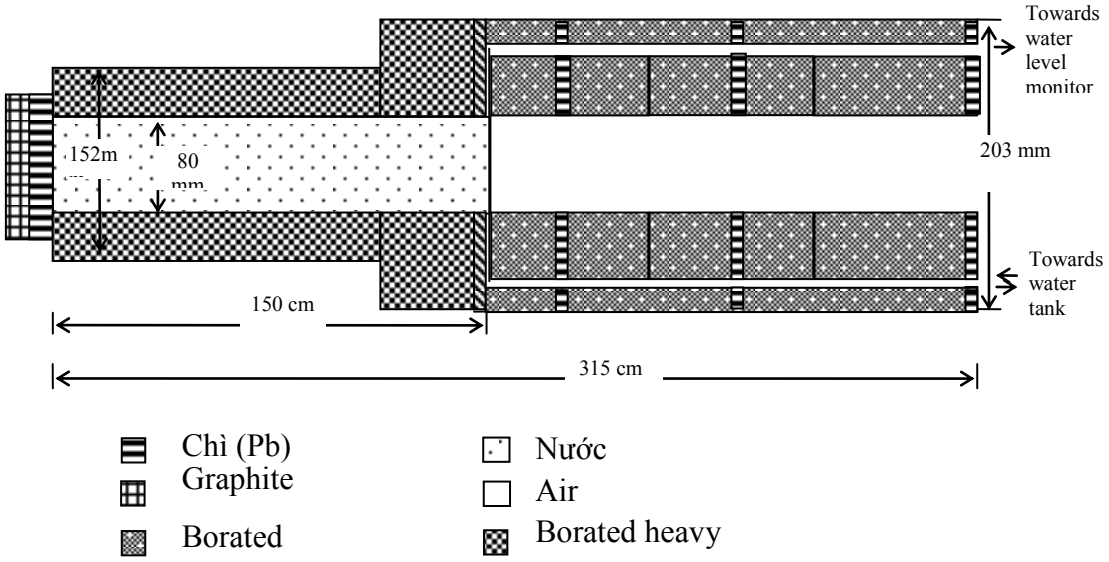
Trong nghiên cứu của chúng tôi, hai loại liều kế LiF:Mg,Ti (TLD-100 và MTS-N) đã được dùng để đánh gía liều hấp thụ tại kênh nơ trôn nhiệt của Lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt, Việt Nam.

2. Vật liệu và phương pháp

Để đo liều hấp thụ của trường phóng xạ của kênh nơ trôn nhiệt tại Lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt chúng tôi đã sử dụng liều kế dạng viên TLD-100 (hãng Thermo-Mỹ) và MTS-N (Viện Vật lý hạt nhân Kraskow- Ba Lan). Các liều kế được tiến hành khảo sát tại 3 điểm trên kênh nơ trôn nhiệt (kênh số 3) và mỗi một điểm có 5 liều kế cho mỗi một loại. Các liều kế được bọc trong bao PVC màu đen có chiều

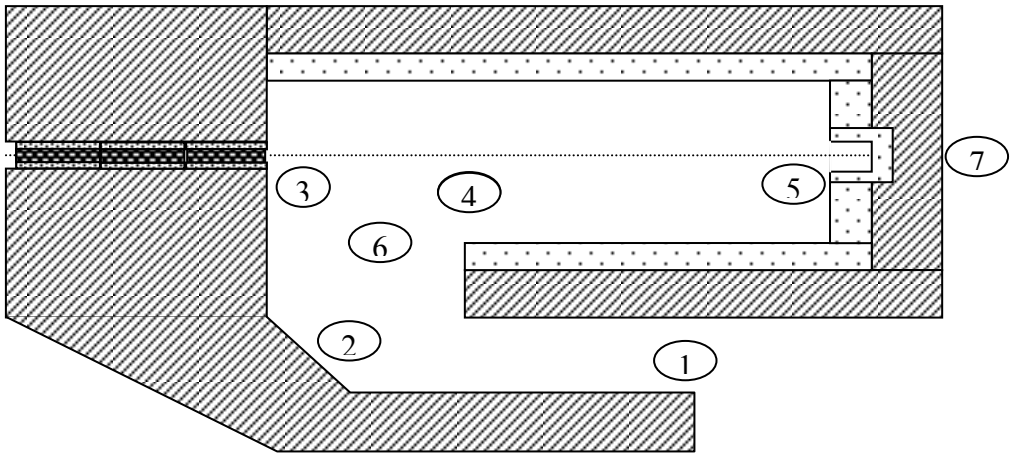
dày 1 mm để ngăn chận ảnh hưởng của ánh sáng.Các mẫu sau các khoảng thời gian khác nhau được lấy ra và tiến hành đo trên hệ Harshaw 3500 Reader trong môi trường khí Nitơ tại Phòng thí nghiệm Vật lý ứng dụng- Phân viện khoa học Vật liệu tại Nha Trang với tốc độ gia nhiệt mẫu là $5^0C.s^{-1}$.

Kênh số 3 là một kênh nằm ngang, có phương tiếp tuyến với vùng hoạt của lò phản ứng (4). Hình 1 mô tả mặt cắt kênh số 3.



Hình 1: sơ đồ mặt cắt ngang của kênh nơ trôn nhiệt (kênh số 3)

Sơ đồ bố trí của mỗi vị trí trong kênh nơ trôn nhiệt của Lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt được minh họa trong hình 2. Để có thể che chắn thành phần gamma và thành phần bức xạ chủ yếu là nơ trôn nhiệt chúng tôi đã sử dụng các tấm, lá chắn bằng chì, graphit.



Hình 2. ký hiệu các vị trí trong kênh số 3

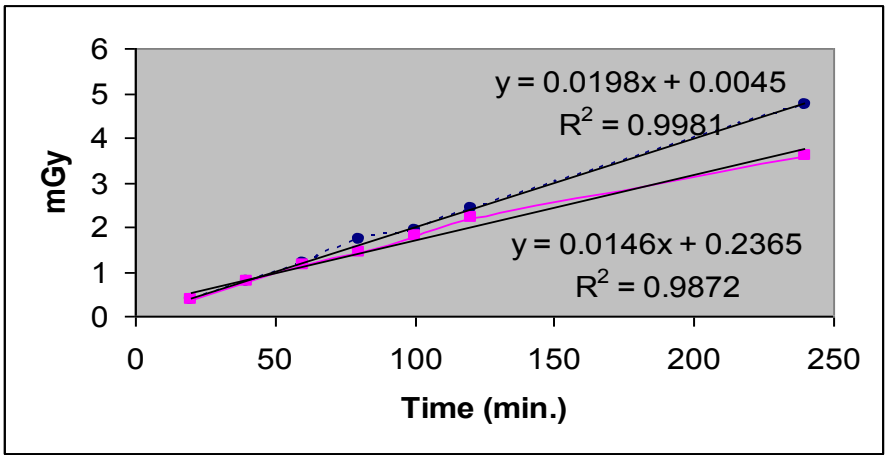
1- Lối vào/ ra kênh, 2- Thùng nước, 3- Cách trục 15 cm và cách cửa sổ 10 cm, 4-Detector, 5- Cách vị trí "beam stop" 2 cm và cách trục 15 cm, 6- Vị trí thao tác thí nghiệm khi kênh mở, 7-đằng sau vị trí " beam stop".

- Hình ảnh của các dạng liều kế LiF

- Thiết bị đọc liều Harwhaw Redaer 3500 với PMT Himamatsu R6095

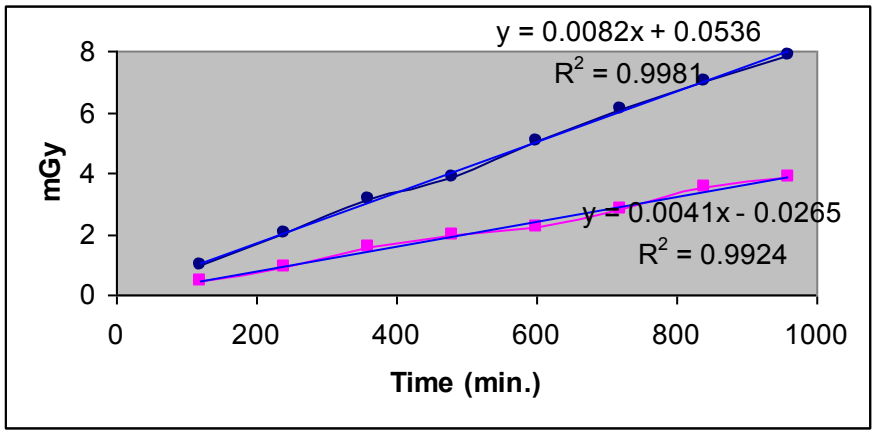
3. Kết quả

- Vị trí số 3 :



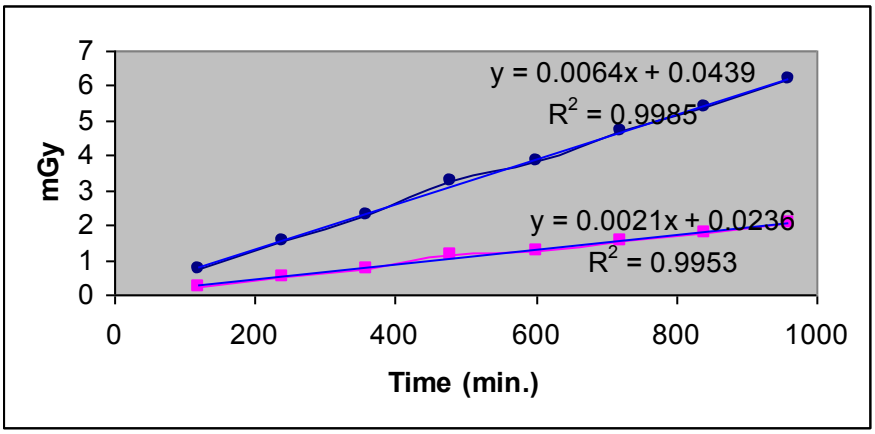
Hình 3: liều hấp thụ tại vị trí 3

- Vị trí số 4:



Hình 4: liều hấp thụ tại vị trí 4

- Vị trí số 6:



Hình 5: liều hấp thụ tại vị trí số 6

● : MTS-N ■ : TLD-100

4. Kết luận

- ✓ Cả hai loại TLD-100 và MTS-N có thể xác định được liều hấp thụ toàn phần của trường phóng xạ tại kênh nơ trôn nhiệt ở mức dưới 0.1 mGy.
- ✓ Khi thời gian đo tăng, đáp ứng của MTS-N thì cao hơn rõ rệt TLD-100. Nguyên nhân dẫn đến việc này có thể nằm trong công nghệ chế tạo hoặc vật liệu cũng chưa rõ ràng, cần phải có những nghiên cứu tiếp tục.
- ✓ Phương pháp sử dụng liều kế nhiệt phát quang LiF:Mg,Ti có thể được xem là một phương pháp thích hợp để xác định liều phóng xạ của trường phóng xạ trong lò phản ứng hạt nhân.

Lời cảm ơn

Nhóm tác gia chân thành cám ơn Nhóm điều khiển Lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt đã tạo điều kiện cho việc tiến hành thí nghiệm tại kênh số 3 và xin cám ơn Giáo sư Tiến sĩ Pawel Olko - Viện Vật lý hạt nhân Kraskow- Ba Lan đã cung cấp các mẫu MTS-N.

Tài liệu tham khảo

1. Aschan, C., Toivonen, M., Seppa¨la¨, T. and Auterinen, I.Epithermal neutron beam dosimetry with thermoluminescence dosimeters for Boron Neutron Capture Therapy.Radiat. Prot. Dosim. 81, 47–55 (1999).
2. Fernandes, A. C., Gonc¸alves, I. C., Ferro Carvalho, A., Santos, J., Cardoso, J., Santos, L. and Osvay, M. Reproducibility of TL measurements in a mixed field of thermal neutrons and photons. Radiat. Prot. Dosim.101, 481–484 (2002).
5. 3.Wang, S. S., Cai, G. G., Zhou, K. Q. and Zhou, R. X.Thermoluminescence response of ^{6}LiF:Mg,Cu,P and ^{7}LiF:Mg,Cu,P TL chips in neutron and gamma-ray mixed radiation fields. Radiat. Prot. Dosim. 33, 247–250 (1990)
3. Nguyen Xuan Hai, Vuong Huu Tan, Nguyen Nhi Đien and et all. Application system *(n,2γ) for researching decay gamma of Yb at Research Nuclea reactor Dalat-Vietnam. Project for science and technology 20*03 (2005)

A COMPARISION ABSORBED DOSES OF TLD-100 AND MTS-N IN THERMAL NEUTRON FIELD AT RESEARCH NUCLEAR REACTOR DALAT- VIETNAM

Bui The Huy[a], Huynh Thi Bao Chau[a], Nguyen Xuan Hai[b], Pham Dinh Khang[c]

[a)] Institute of Materials Science – Nha Trang branch – Viet Nam
[b)] Research Nuclear Reactor DaLat – Viet Nam
[c)] Ha Noi University of Science- Viet Nam

Abstract: The absorbed doses of photon and neutron were investigated in a thermal neutron field at theResearch Nuclear Rreactor Dalat- Viet Nam. TLD-100 (Thermo-USA) and MTS-N (Poland) were used. A comparison has been caried out on the TL dose measurements

ẢNH HƯỞNG CỦA Fe LÊN PHỔ PHÁT QUANG CỦA TINH THỂ ZnSe(Zn_{1-x} Fe_xSe: $0 \le x \le 0.1727$) TRONG VÙNG NHÌN THẤY

Phạm Văn Bền*

Khoa Vật lý - Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc Gia Hà Nội
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

Tóm tắt: Ở 300 K, khi kích thích bằng các bước sóng 365 nm và 450 nm của đèn xenon thì sự có mặt của Fe với nồng độ nhỏ (x = 0.0003) không làm thay đổi phổ phát quang của tinh thể ZnSe ở vùng xanh lam (465 nm), vùng xanh lá cây (523 nm) và vùng da cam-đỏ (651 nm). Khi nồng độ của Fe lớn ($0.0025 \le x \le 0.1727$) thì sự có mặt của nó đã làm thay đổi phổ phát quang của tinh thể ZnSe ở vùng nhìn thấy. Khi kích thích bằng bước sóng 450 nm, trong phổ phát quang của nó chủ yếu xuất hiện đám xanh lá cây với độ rộng lớn và ở vùng da cam-đỏ, ngoài đám ở 651 nm còn xuất hiện đám ở 623 nm với cường độ giảm dần khi tăng nồng độ của Fe. Sự tắt nhiệt và phổ kích thích của các đám phát quang của tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (x = 0.1090) cũng được nghiên cứu từ 14 K đến 300 K.

1. Mở đầu

Phổ phát quang của tinh thể ZnSe từ 4.2 K đến 300 K ở vùng nhìn thấy gồm những vạch, những đám xanh lam, xanh lá cây và da cam-đỏ. Những vạch và những đám phát quang này đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của exciton tự do, exciton liên kết trên các donor, acceptor, các cặp donor nông-acceptor sâu liên quan đến nút khuyết của Zn và một số tâm tạp chất không kiểm tra được có trong tinh thể ZnSe [1-10]. Khi pha tạp Fe vào tinh thể ZnSe, phổ phát quang của nó ở vùng nhìn thấy có thể bị thay đổi, đồng thời ở vùng hồng ngoại gần xuất hiện những đám phát quang rộng đặc trưng cho sự chuyển dời bức xạ của các electron trong lớp vỏ điện tử không lấp đầy $3d^6$ hoặc $3d^5$ của các iôn từ $Fe^{2/3+}$ [11-14]. Tuy nhiên, ảnh hưởng của Fe với các nồng độ khác nhau lên phổ phát quang của tinh thể ZnSe và phổ kích thích của nó chưa được nghiên cứu kỹ. Nhằm làm sáng tỏ ảnh hưởng của Fe lên phổ phát quang của tinh thể ZnSe ở vùng nhìn thấy, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu phổ phát quang của tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($0 \le x \le 0.1727$) với những bước sóng kích thích và nhiệt độ khác nhau.

2. Mẫu nghiên cứu và thiết bị thực nghiệm

Các tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($0 \le x \le 0.1727$) được nuôi bằng phương pháp nóng chảy vùng do Viện Hàn Lâm YOΦE chế tạo. Phổ phát quang của chúng từ 14 K đến 300 K được kích thích bằng các bước sóng 365 nm, 450 nm của đèn xenon

* E-mail: pvbenkhtn@yahoo.com.vn

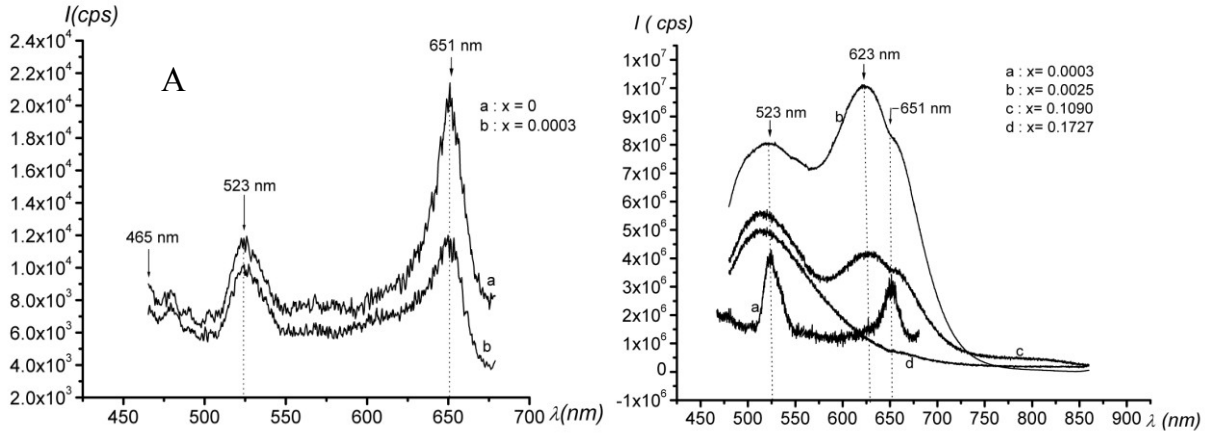
XFOR-450, 337 nm của laser nitơ và được ghi trên các phổ kế FL3-22, OCAN-2000 (D =5A^o/mm).

3. Kết quả và thảo luận

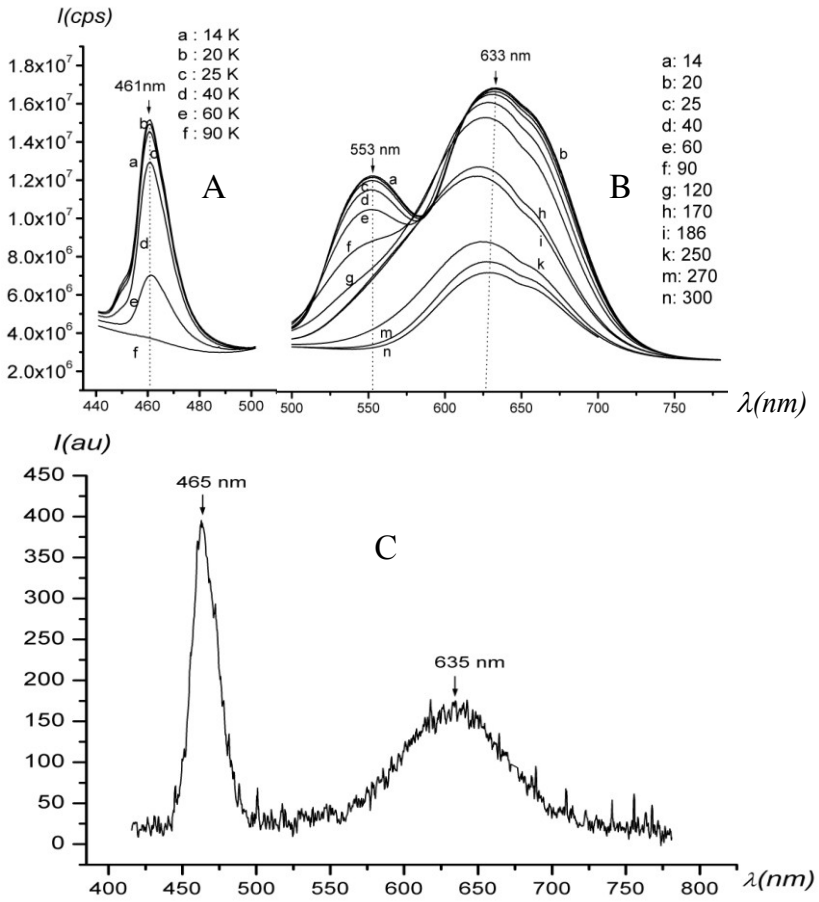
3.1. Ảnh hưởng của Fe lên phổ phát quang của tinh thể ZnSe

Hình 1A,1B là phổ phát quang của tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ trong vùng nhìn thấy ở 300 K khi kích thích bằng bước sóng 365 nm và 450 nm của đèn xenon. Sự có mặt của các iôn từ $Fe^{2/3+}$ với nồng độ nhỏ (x = 0.0003) hầu như không làm thay đổi vị trí và hình dạng của các đám phát quang, nhưng làm tăng tỷ số cường độ của đám xanh lá cây và đám da cam-đỏ so với tỷ số cường độ của chúng trong phổ phát quang của tinh thể ZnSe. Đám xanh lam ở 465 nm xuất hiện không rõ thành đỉnh có cường độ rất yếu so với cường độ của đám xanh lá cây ở 523 nm và đám da cam-đỏ ở 651nm. Cả hai đám xanh lá cây và da cam-đỏ đều không đối xứng. Sườn bên trái của đám xanh lá cây dốc hơn sườn bên phải, ngược lại sườn bên phải của đám da cam-đỏ lại dốc hơn sườn bên trái của nó.

Khi nồng độ của Fe lớn ($0.0025 \le x \le 0.1727$) thì sự có mặt của các iôn từ $Fe^{2/3+}$đã làm thay đổi phổ phát quang của tinh thể ZnSe.Với x = 0.0025, khi kích thích bằng bước sóng 450 nm, đám xanh lam hầu như tắt hẳn, đám xanh lá cây có độ rộng lớn và ở vùng da cam-đỏ ngoài đám ở 651 nm còn xuất hiện đám ở 623 nm. Khi tăng nồng độ của Fe đám da cam-đỏ cũng bị dập tắt, trong phổ phát quang của tinh thể ZnSe chỉ còn đám xanh lá cây có cường độ nhỏ và độ rộng lớn. Đám xanh lá cây liên quan đến chuyển dời bức xạ xảy ra trong các tâm tạp chất, có thể là Cu hoặc phức chất của Al^+Na^- có trong tinh thể ZnSe [4]. Đám da cam-đỏ đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các cặp donor nông và acceptor sâu, đó là nút khuyết của Zn liên kết với Cl [V_{zn}-Cl] [7]. Khi pha tạp Fe vào tinh thể ZnSe thì các iôn từ $Fe^{2/3+}$ đã thay thế các iôn Zn^{2+} và các nút khuyết của Zn, vì thế cường độ của đám da cam-đỏ khi có mặt của các iôn từ $Fe^{2/3+}$ bị giảm đi, do đó tỷ số cường độ của đám xanh lá cây và đám da cam-đỏ tăng lên. Càng tăng nồng độ của Fe thì các nút khuyết của Zn càng bị giảm và xảy ra sự tương tác giữa các iôn từ $Fe^{2/3+}$ với các tâm tạp chất và giữa các iôn từ $Fe^{2/3+}$ với nhau vì thế cả đám xanh lá cây và đám da cam-đỏ đều bị dập tắt dần nhưng đám xanh lá cây bị dập tắt chậm hơn đám da cam-đỏ và độ rộng của các đám đều tăng lên.



Hình 1 : Phổ phát quang của tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ($0 \le x \le 0.1727$) khi kích thích bằng bước sóng 365 nm (A) và 450 nm (B) của đèn xenon ở 300 K.



Hình 2: Phổ phát quang của tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (x = 0.1090) khi kích thích bằng bước sóng 365 nm (A), 450 nm (B) của đèn xenon từ 14 K đến 300 K và 337 nm của laser nitơ ở 300 K (C).

3.2. Sự tắt nhiệt của phổ phát quang trong tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (x = 0.1090)

Hình 2A, 2B, 2C là các phổ phát quang của tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (x = 0.1090) từ 14 K đến 300 K, khi kích thích bằng bước sóng 450 nm của đèn xenon và 337 nm của laser nitơ. Ở 14 K, trong phổ xuất hiện vạch xanh lam ở 461 nm, đám xanh lá cây và đám da cam-đỏ có cường độ lớn.Vạch xanh lam đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của exciton liên kết trên donor, có thể là Al, Ga hoặc In [1,2]. Khi tăng nhiệt độ từ 14 K đến 40 K, vị trí của vạch xanh lam, đám xanh lá cây hầu như không thay đổi, còn cường độ của chúng bị giảm rất ít. Điều này chứng tỏ các trạng thái exciton liên kết trên donor và các mức năng lượng của tâm tạp chất ở vùng nhiệt độ thấp ít bị ảnh hưởng của nhiệt độ.

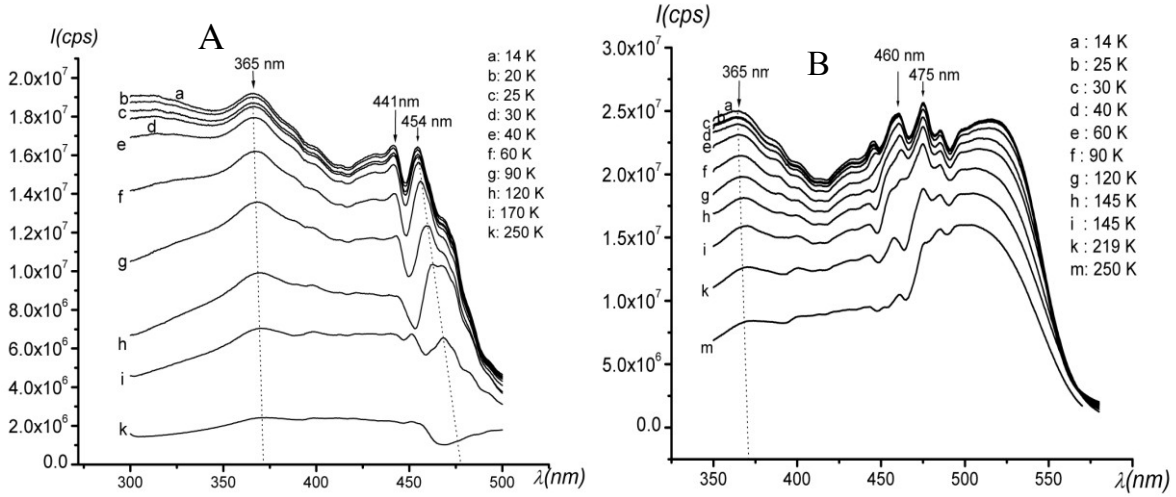
Khi nhiệt độ lớn hơn 40 K thì vạch xanh lam tắt rất nhanh do sự phân huỷ các trạng thái exciton liên kết, còn đám xanh lá cây bị tắt chậm hơn và hoà dần vào sườn trái của đám da cam-đỏ [1,2,3]. Ở 14 K, trong phổ phát quang của tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$, ở vùng da cam-đỏ cũng xuất hiện hai đám rộng đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các cặp donor nông và acceptor sâu liên quan đến nút khuyết của Zn như ở 300 K. Hai đám này hoà vào nhau thành một đám rộng với cực đại khoảng 633 nm. Khi tăng nhiệt độ thì cường độ của đám này giảm với năng lượng tắt nhiệt phát quang khoảng 21meV. Ở 300 K, khi kích thích bằng bước sóng 337 nm của

laser nitơ với mật độ công suất lớn (khoảng 2.5 MW/cm^2) thì vạch xanh lam lại xuất hiện ở 465 nm đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của tổ hợp exciton tự do hoặc tái hợp vùng-vùng [5]. Đám da cam-đỏ vẫn xuất hiện ở 635 nm.

3.3. Phổ kích thích của các đám phát quang trong tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (x = 0.1090)

Hình 3A, 3B là các phổ kích thích của đám xanh lá cây ở 552 nm và đám da cam-đỏ ở 633 nm trong tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (x = 0.1090) từ 14 K đến 250 K. Với cả hai đám phát quang này, khi kích thích bằng các bước sóng ngắn ở xa bước sóng ứng với cực đại của các đám phát quang (từ 300 nm đến 475 nm đối với đám xanh lá cây và từ 350 nm đến 525 nm đối với đám da cam-đỏ) thì cường độ của chúng đều khá mạnh, nhưng lọc lựa tốt nhất ở các bước sóng 365 nm, 441 nm, 454 nm (đối với đám xanh lá cây) và 365 nm, 460 nm, 475 nm (đối với đám da cam-đỏ). Khi đó năng lượng của các hạt tải điện nhận được từ photon tới đều chuyển thành năng lượng phát quang, còn phần năng lượng chuyển thành nhiệt năng là ít, vì thế các đám phát quang đều có cường độ mạnh.

Khi kích thích bằng các bước sóng dài ở gần bước sóng ứng với cực đại của các đám phát quang (từ 475 nm đến 500 nm đối với đám xanh lá cây và từ 525 nm đến 575 nm đối với đám da cam-đỏ) thì cường độ của các đám đều giảm rất nhanh. Khi đó năng lượng của các hạt tải điện nhận được từ photon tới chuyển thành năng lượng nhiệt hoặc mất mát do hiệu ứng Ôde, còn phần năng lượng chuyển thành quang năng là ít, vì thế các đám phát quang đều tắt rất nhanh [1,2,3]. Khi tăng nhiệt độ của mẫu từ 14 K đến 250 K, năng lượng photon của bức xạ kích thích để các đám phát quang có cường độ mạnh đều bị dịch về phía năng lượng nhỏ do tương tác điện tử-phonon mạnh [5]. Đối với đám xanh lá cây, khi. kích thích bằng bước sóng 365 nm và 454 nm thì độ dịch chuyển năng lượng tương ứng là 48.3 meV và 82.4 meV



Hình 3: Phổ kích thích của đám xanh lá cây ở 552 nm (A) và đám da cam-đỏ ở 633 nm (B) của tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (x = 0.1090) từ 14 K đến 250 K.

4. Kết luận

Trong vùng nhìn thấy, sự có mặt của Fe với nồng độ nhỏ (x = 0.0003) không làm thay đổi phổ phát quang của tinh thể ZnSe ở vùng xanh lam (465 nm), vùng xanh lá cây (523 nm) và vùng da cam-đỏ (651 nm), nhưng với nồng độ của Fe lớn ($0.0025 \leq x \leq 0.1727$) đã làm thay ổi phổ phát quang của nó. Khi tăng nồng độ của Fe, các đám này đều bị mở rộng và dập tắt, nhưng đám da cam-đỏ bị dập tắt nhanh hơn đám xanh lá cây. Khi tăng nhiệt độ cuả tinh thể $Zn_{1-x}Fe_xSe$ (x = 0.1090) từ 14 K đến 300 K thì cường độ của vạch và các đám phát quang này đều bị giảm do sự tắt nhiệt phát quang. Khi kích thích bằng các bước sóng ngắn ở xa bước sóng ứng với cực đại của các đám phát quang thì cường độ của các đám phát quang đều tăng và khi kích thích bằng các bước sóng dài ở gần bước sóng cực đại của các đám phát quang thì cường độ của chúng đều giảm.

Lời cảm ơn

Tác giả chân thành cảm ơn GS.TSKH Nguyễn Châu, các PGS.TS Nguyễn Ngọc Long, Lê Thanh Bình của Trung tâm Khoa học Vật liệu-Khoa Vật lý-Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội và các Cán bộ nghiên cứu của phòng kỹ thuật laser-Viện Khoa học Vật liệu-Viện Khoa học và Viện công nghệ Quốc gia đã giúp đỡ đo phổ và đóng góp những ý kiến xác đáng để báo cáo khoa học này được hoàn thành. Tác giả cũng chân thành cám ơn sự hỗ trợ kinh phí của đề tài QG-TĐ 0602.

Tài liệu tham khảo

1. В.З, Болбошенқо, В.С, Вавилов, ФТП, 21(1987) 191-193
2. В.С.Вавилов, Ву Зоан Мъен, ФТТ, 26 (1984) 1457-1462
3. В.И.Гавриленко, А.М.Грехов, Оптические свойства полупроводников, (1987) 429-439
4. С.В.Гапоненко, В.П. Грибковскиӣ, Доклады Академиӣ наук БССР, 28(1984) 318-320
5. Г.Н.Иванова, Д.Д.Hегеогло, ФТП , 14 (1980) 31-35
6. Keizo Morimoto, J.Appl physis, 64(1988) 4951- 4955
7. K.M.Lee, Le Si Dang and G.D.Watkins, Solid State Communication, 35(1980) 527- 530
8. Yong-Sik lim, Seok – Chan Yoon, Applied physics letters, 82(2003) 2446-2448
9. O.V.Vakulenko, V.M.Kravchenko, Functional Materials, 11(2004) 90-94.
10. T.Ido, M.Kato, A.Yoshida and Ieda, J.Phys.D: Appl. Phys, 11(1978) L5-L7
11. K.P O′Donnell, K.MLee and G.D Watkins, Solid state phys, 16(1983) L723- L728
12. A.J.Szadkowaski, A.Lubomirska-Wittlin, Acta physics polonica, A77(1990) 163-165
13. E.M.Wray and J.W.Allen, Solid state phys , 4 (1971) 512-519
14. S.Kishida, K.Matshura, H.Mori, T.Yanagawa, physics solid state A, 106(1988) 283-289

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍCH CHẤT CỦA MÀNG TiO_2

Vũ Thị Hạnh Thu, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn, Lê Văn Hiếu, Nguyễn Thanh Thủy, Đinh Công Trường

Bộ môn Vật lý ứng dụng, trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐH Quốc Gia TP Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, TP Hồ Chí Minh

Tóm tắt: Màng TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC không cân bằng trên đế thủy tinh kính ảnh. Màng tạo ra được tinh thể có cấu trúc anatase ở nhiệt độ 170^{o}C. Sau khi tạo màng, màng được ủ nhiệt 400, 500, 600^{o}C trong 2h và tính chất quang học (chiết suất, hệ số hấp thụ, độ rộng vùng cấm), sự thay đổi tính quang xúc tác của màng TiO_2 đã được khảo sát. Kết quả cho thấy khi nhiệt độ tăng (lên đến 500^{o}C) màng có tính quang xúc tác tăng, độ rộng vùng cấm và độ truyền qua giảm.

1. Mởđầu

TiO_2 có thể tồn tại ở trạng thái vô định hình hoặc kết tinh ở 3 dạng khác biệt: anatase, rutile và brookite. Brookite được tạo thành màng mỏng chỉ ở điều kiện thủy nhiệt đặc biệt hay có mặt của một lượng natri xác định. Cho tới nay, chỉ có màng vô định hình, anatase và rutile là quan sát được trên màng mỏng TiO_2. Theo các nghiên cứu của nước ngoài, màng TiO_2 tạo ra bằng phương pháp phún xạ có dạng vô định hình ở nhiệt độ phòng, khi nung đến nhiệt độ 700^{o}C màng TiO_2 xuất hiện cấu trúc anatase và sau khi nung đến nhiệt độ 900^{o}C thì màng chuyển hoàn toàn sang cấu trúc rutile. Nhưng bằng phương pháp tạo màng bằng kĩ thuật phún xạ magnetron DC không cân bằng mà chúng tôi đang thực hiện thì tại nhiệt độ 170^{o}C đã xuất hiện cấu trúc anatase. Khảo sát theo sự thay đổi của nhiệt độ nung đến 500^{o}C sẽ thấy có sự biến đổi ở các tính chất quang học của màng.

Màng được đặc trưng bởi phổ nhiễu xạ tia X, AFM, phổ truyền qua UV-Vis-NIR. Từ đó, ta xác định chiết suất n, độ dày màng d, độ rộng vùng cấm Eg và độ gồ ghề trung bình (RMS) của bề mặt. Song song với việc khảo sát sự thay đổi tính chất của màng theo nhiệt độ nung ta còn khảo sát sự thay đổi tính quang xúc tác của màng TiO_2 bằng cách đo phổ hấp thụ chất hữu cơ của màng mà điển hình là chất Methylene Blue.

2. Phương pháp xác định hệ số hấp thụα và độ rộng vùng cấm Eg

Theo định luật Bougeur-Lambert:

$$I(x) = I_o(1 - Re^{-\alpha x} \qquad (1)$$

x: khoảng cách từ biên vật thể đến vị trí cần đo

$\alpha = 4\pi k/\lambda_o$ (k: hệ số tắt; λ_o: bước sóng trong chân không)

R= I_R/I_o : hệ số phản xạ

Từ (1): $\frac{I(x)}{I_o} = (1-R)e^{\alpha x} = T$: độ truyền qua

Hay
$$\frac{1}{1-R} = e^{\alpha x} \rightarrow \alpha x = -\ln\left\{\frac{T}{1-R}\right\} \quad (2)$$

Chứng minh chính xác hơn ta có: $T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha(\lambda)d}}{1-R^2 e^{-2\alpha(\lambda)d}}$

Tuy nhiên, tại độ vùng sóng ngắn có năng lượng gần bằng năng lượng vùng cấm, mất mát do hấp thụ cơ bản thường cao hơn , do đó:
$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

Trên ngưỡng hấp thụ cơ bản, sự phụ thuộc của α theo năng lượng ánh sáng tới hν thỏa mãn hệ thức:
$$(\alpha h\nu)=A(h\nu-E_g) \quad (4)$$

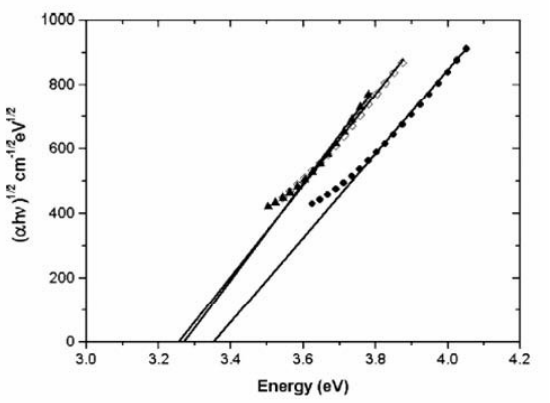
ở đó:

A: hằng số; E_g: năng lượng vùng cấm của bán dẫn; m=2 đối với dịch chuyển quang học nghiêng và cho phép; m=1/2 đối với dịch chuyển quang học thẳng và cho phép

Trong nhiều công trình nghiên cứu khoa học, người ta xem TiO_2 là bán dẫn chuyển mức nghiêng và cho phép → m=2

$$(\alpha h\nu)^{1/2}=A^{1/2}(h\nu-E_g) \quad (5)$$

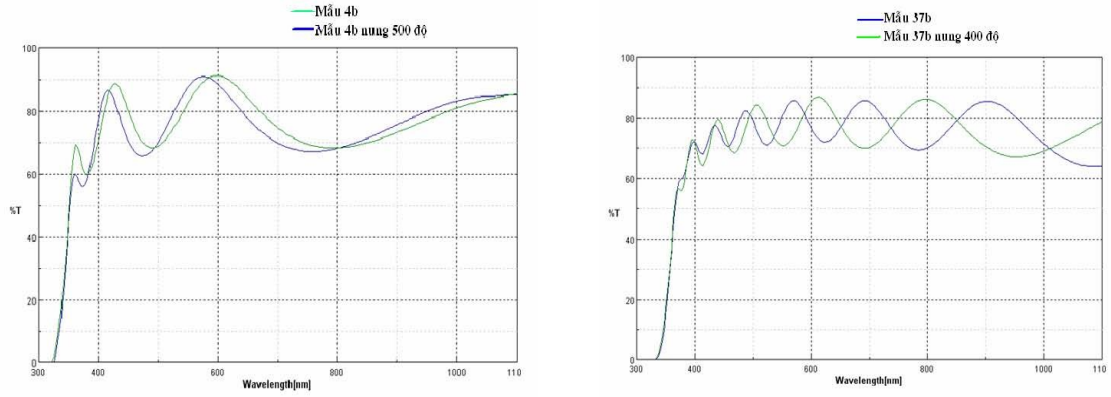
Dựa vào (5) ta vẽ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ theo hν như hình bên, sau đó xác định E_g



3. Kết quả và bàn luận

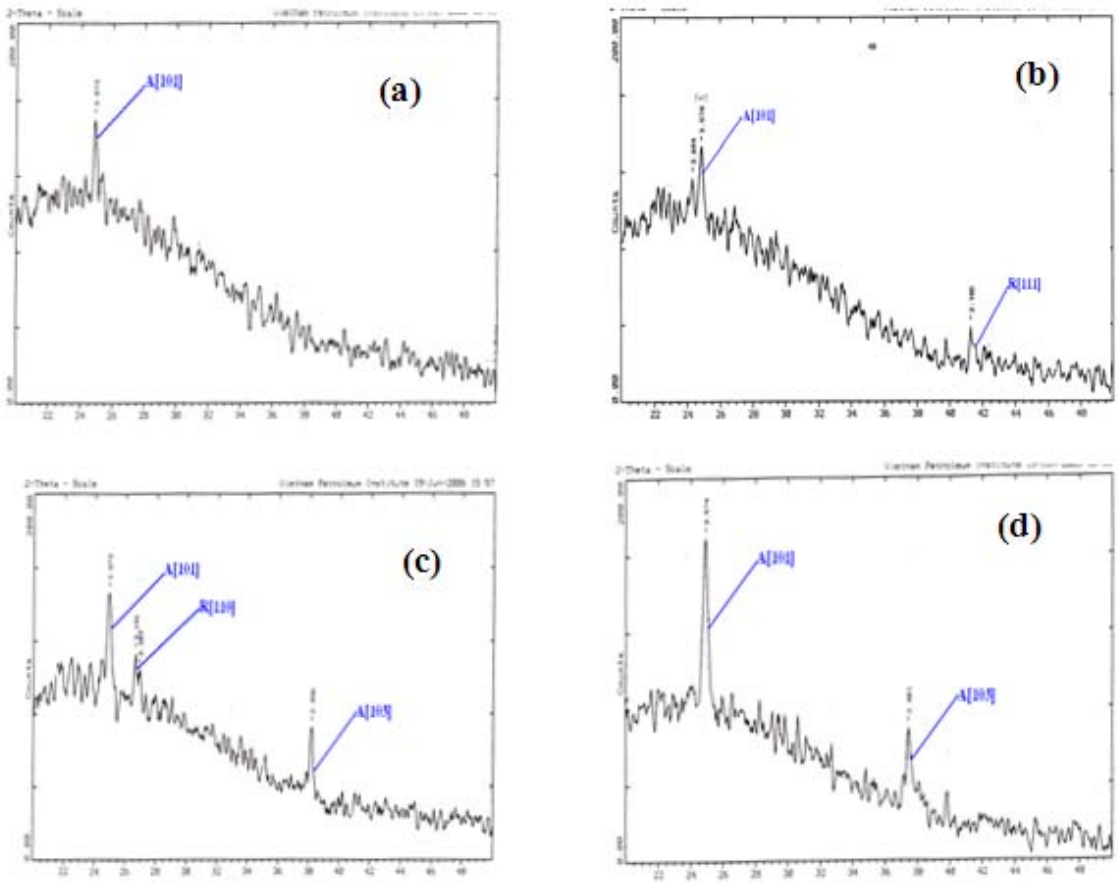
3.1 Phổ truyền qua

Hai mẫu 4b và 37b sau khi được tạo thành (4b ở 170°C và 37b ở 215°C) được xử lý nhiệt (4b đến 500°C và 37b đến 400°C) trong 2h. Quan sát hình 1 cho thấy các mẫu sau khi xử lý nhiệt có độ truyền qua giảm tuy sự khác biệt không lớn.



Hình 1: Phổ truyền qua của 2 mẫu 4b và 37b

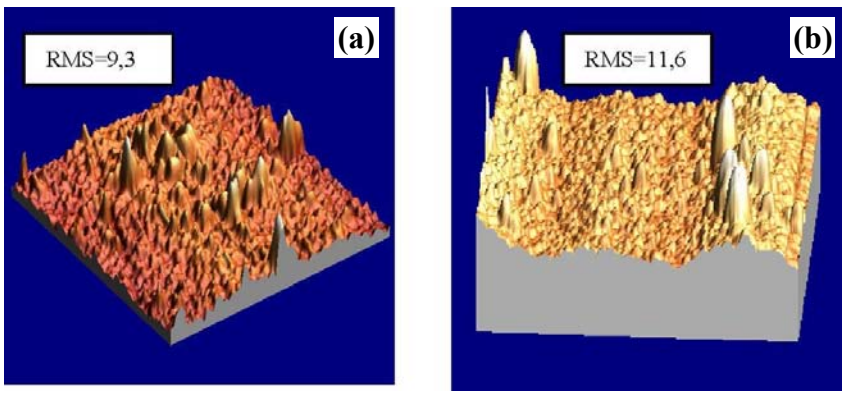
3.2 Phổ nhiễu xạ tia X



Hình 2: Phổ XRD của mẫu 4b và 37b trước và sau khi nung: (a) 4b mới tạo; (b) 4b tại 500^{o}C; (c) 37b mới tạo; (d) 37b tại 400^{o}C

Quan sát các phổ nhiễu xạ của mẫu 4b và 37b ta thấy các mẫu trước khi nung chỉ có vạch đặc trưng anatase (mẫu 4b: A[101]; mẫu 37b: A[101]&A[103]). Sau khi xử lý nhiệt trên phổ XDR ta quan sát thấy xuất hiện thêm vạch đặc trưng rutile (mẫu 4b: R[111]; mẫu 37b: R[110]). Từ các phổ trên cho thấy khi xử lý nhiệt ở các nhiệt độ 400^{o}C và 500^{o}C đã có vạch đặc trưng rutile xuất hiện, bậc tinh thể của các mẫu này tăng.

3.3. Ảnh AFM

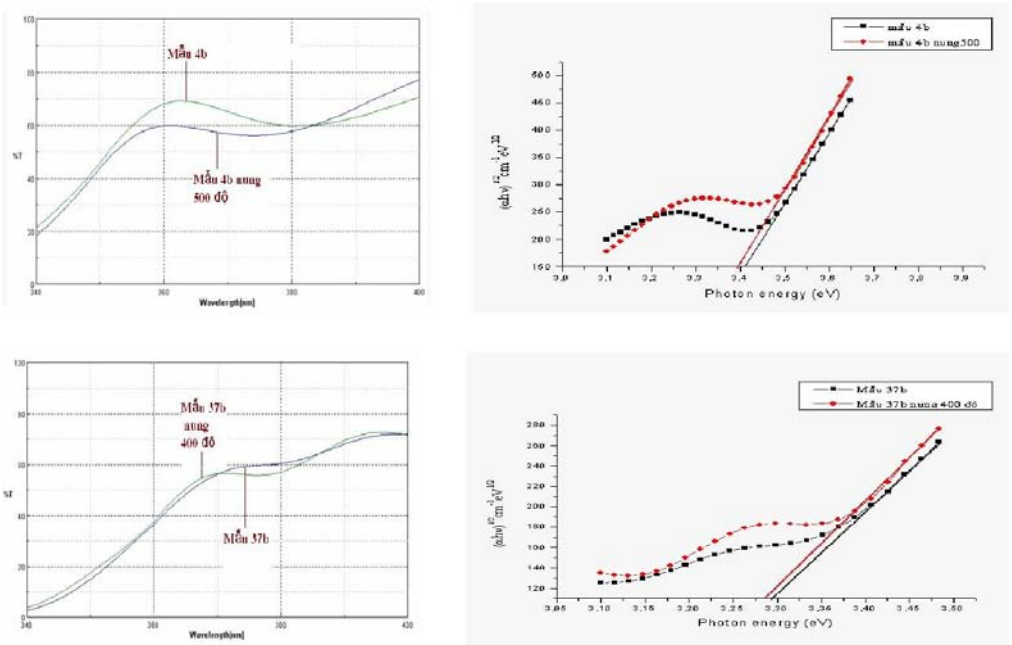


Hình 3: Ảnh AFM của mẫu 37b trước và sau khi nung: (a): 37b mới tạo; (b): 37b nung 400^{o}C (với RMS: độ gồ ghề trung bình)

Quan sát hình ảnh AFM của mẫu 37b sau khi nung cho thấy độ gồ ghề trung bình tăng (RMS từ 9.3 → 11.6). Mẫu 37b sau khi nung chỉ xuất hiện thêm 1 vạch rutile nhỏ, vẫn còn là cấu trúc anatase, khi nhiệt độ nung tăng độ gồ ghề trung bình tăng hay diện tích hiệu dụng bề mặt tăng. Mặt khác, sự bắn phá của các ion trong quá trình phủ màng bằng phương pháp phún xạ magnetron không cân bằng đã giúp màng kết tinh sớm nên với nhiệt độ 400 – 500°C màng vẫn tiếp tục tăng diện tích hiệu dụng bề mặt và hoàn thiện cấu trúc của màng mà không bị "san bằng cấu trúc bề mặt".

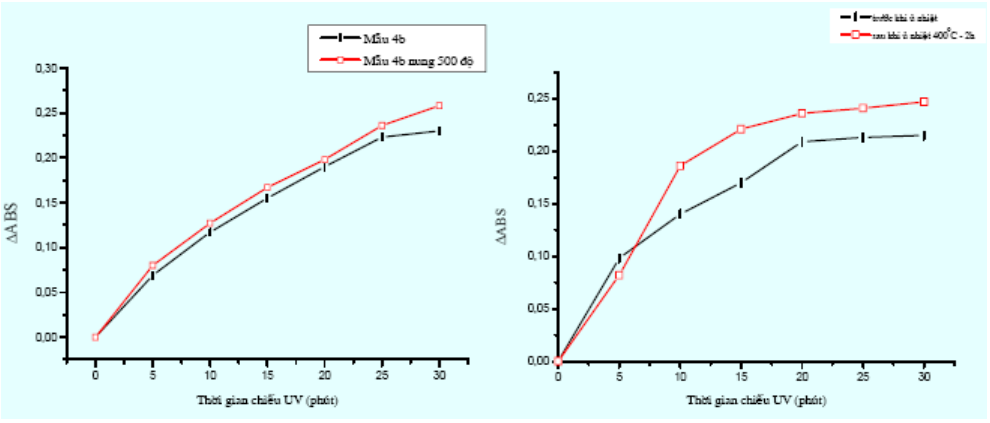
3. 4. Phổ hấp thụ quang

Quan sát hình 4 cho thấy các mẫu sau khi được xử lý nhiệt có năng lượng vùng cấm giảm. Từ đó mở ra hướng nâng nhiệt độ sau khi tạo màng để làm giảm độ rộng vùng cấm của màng mỏng TiO_2 và dịch chuyển hiệu ứng quang xúc tác về vùng khả kiến.



Hình 4: Phổ hấp thụ quang của các mẫu 4b, 37b và độ truyền qua của 2 mẫu trong khoảng bước sóng từ 340 nm - 400 nm

3.5 Đánh giá sự hấp thụ Methylene Blue của màng TiO_2

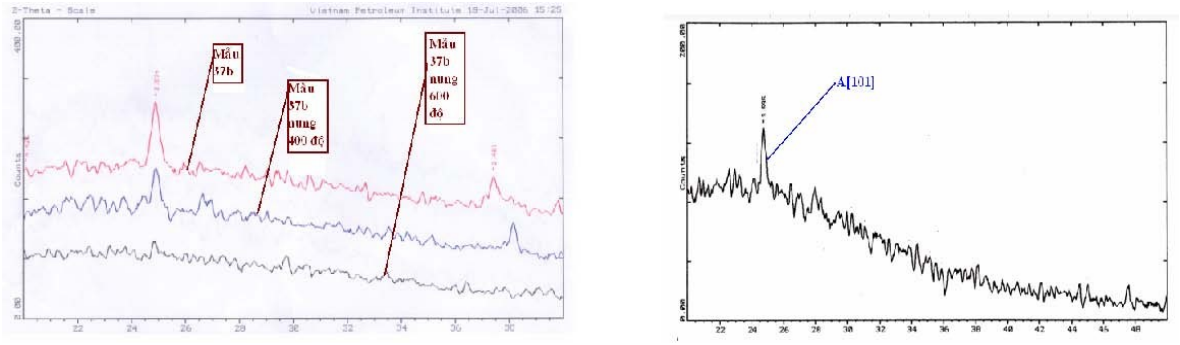


Hình 6: Đồ thị mô tả sự hấp thụ MB của mẫu 4b và 37b

Các mẫu sau khi nung được kiểm chứng tính quang xúc tác bằng cách đo sự hấp thụ chất hữu cơ Methylene Blue. Hình 6 cho thấy các mẫu sau khi nung ở nhiệt độ 400 và 500^{o}C tính quang xúc tác tăng. Như vậy các mẫu sau khi nung có khả năng khử chất hữu cơ cao hơn.

3.6 Ngưỡng của nhiệt độ nung đối với thủy tinh kính ảnh.

Quan sát các phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu 4b và 37b (hình 7) khi được xử lý nhiệt ở 600^{o}C



Hình 7: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu 37b và 4b

So sánh với phổ nhiễu xạ tia X của 2 mẫu ở trên ta sẽ thấy mẫu 37b các vạch gần như mất hoàn toàn, còn ở mẫu 4b thì vạch rutile biến mất chỉ còn lại vạch anatase. Dựa vào các phổ trên ta thấy khi nung đến nhiệt độ lớn hơn 500^{o}C thì có sự biến tính của kính ảnh và đã làm hỏng màng TiO_2.

4. Kết luận

Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron không cân bằng màng ở nhiệt độ thấp (170^{o}C) có cấu trúc tinh thể dạng anatase. Các mẫu sau đó được xử lý nhiệt dần đến 400 và 500^{o}C và đã quan sát ta thấy:

- Độ truyền qua của các mẫu sau khi xử lý nhiệt giảm.
- Bậc tinh thể của các mẫu tăng (kích thước hạt tăng) thể hiện ở việc xuất hiện thêm các vạch đặc trưng rutile.
- Độ gồ ghề trung bình tăng hay diện tích bề mặt hiệu dụng tăng nhưng vẫn còn ở cấu trúc anatase mà chưa chuyển hẳn sang cấu trúc rutile.
- Các mẫu sau khi nung cho thấy độ rộng vùng cấm giảm.
- Tính quang xúc tác của các mẫu sau khi nung tăng.

Khi khảo sát các mẫu được xử lý nhiệt này ta chỉ xét đến nhiệt độ nung cỡ 400^{o}C và 500^{o}C. Ngoài phạm vi nhiệt độ nung trên (cỡ 600^{o}C) thì kính ảnh bị biến tính và ảnh hưởng đến màng TiO_2.

Hướng phát triển

Để tìm hiểu cấu trúc và tính chất của màng TiO_2 ở nhiệt độ nung cao hơn nữa đế thạch anh sẽ cần được thay thế. Ngoài ra, để có khả năng ứng dụng rộng rãi hơn trong thực tế, chúng tôi dự định pha tạp N_2 khi đó độ rộng vùng cấm của TiO_2 giảm tiến đến tăng khả năng xúc tác quang của màng TiO_2 về vùng ánh sáng khả kiến.

Tài liệu tham khảo

1. Monjoy Sreemany, Suchitra Sen (2004), "A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO2 thin films", *Materials Chemistry and Physics 83*, pp. 169-177.
2. Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A.Tryk (2000), "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, pp. 1-21.*
3. Diana Mardare, G.I. Rusu (2002), " The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films", *Materials Letters 56, pp. 210-214.*
4. Ya-Qi Hou, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Ming Zhao, Min-Sheng Wu (2003), "Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film", *Applied Surface Science 218, pp. 97-105.*
5. K.Ayadi, N. Haddaoui (2000), "A new approach to the determination of optical constants and thickness of thin dielectric transparent films", *Journal of Materials Science Materials in Electronics 11, pp. 163-167.*

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON UV-Vis AND OPTICAL PROPERTIES OF PHOTOCATALYTIC TIO_2 THIN FILMS

Vu Thi Hanh Thu, Nguyen Huu Chi, Tran Tuan, Le Van Hieu, Nguyen Thanh Thuy, Đinh Cong Truong.

The Natural science university, 227 Nguyen Van Cu street, 4 ward, 5 district, Ho Chi Minh City

Titanium dioxide thin films fabricated by DC reactive magnetron sputtering on quartz substrates were annealed in several ways. For the annealed samples, it is interesting that aa absorption peak was found by UV-vis spectroscopy. The optical properties have been investigated, the optical absorption coefficient have been calculated.

NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NHIỆT PHÁT QUANG NỀN LITHIUM BORATE

Bùi Thế Huy, Huỳnh Kỳ Hạnh, Tống Văn Tuất, Hà XuânVinh
Huỳnh Thị Bảo Châu, Vũ Quốc Việt, Võ Thị Thu Hà

Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang (Viện KH&CN Việt Nam)
02 Hùng Vương- Nha Trang

Tóm tắt: Vật liệu nhiệt phát quang (NPQ) đầu tiên trên nền Lithium borate được sử dụng làm liều kế là $Li_2B_4O_7$:Mn (Schulman et al., 1967). Vật liệu này có độ nhạy thấp, nguyên nhân là do vùng phổ phát xạ nằm trong khoảng 600 nm- xa với vùng đáp ứng của hầu hết các loại ống nhân quang. Tác giả Takenaga đã sử dụng hoạt chất Cu thay cho Mn và đã làm tăng độ nhạy của vật liệu NPQ này với phổ phát xạ trong vùng khoảng 360 nm.

Vật liệu $Li_2B_4O_7$ với các chất hoạt hóa khác nhau đã được chúng tôi nghiên cứu điều chế và đánh gía sự ảnh hưởng của các chất thêm vào lên dạng của đường glow curve, lên độ nhạy, cấu trúc, phổ hấp thụ…

1. Mở đầu

Một vài vật liệu NPQ với số nguyên tử hiệu dụng gần 7,4 thì tương đương mô mềm sinh học. Trong đó Lithium borate hiện diện như là loại vật liệu NPQ hiệu dụng nhất với số nguyên tử hiệu dụng Z_{eff} = 7,3.Vật liệu nhiệt phát quang (NPQ) đầu tiên trên nền Lithium borate được sử dụng làm liều kế là $Li_2B_4O_7$:Mn [1], có độ nhạy thấp do phổ phát xạ nằm trong vùng 600 nm. Năm 1980, Takenaga [2] đã thay thế Mn bằng Cu và thu nhận được phổ phát xạ của vật liệu nằm trong vùng 360 nm. Tuy nhiên khả năng thương mại hóa vật liệu này làm liều kế còn gặp khó khăn do hiện nay vật liệu được chế tạo dưới dạng bột, chứa trong túi nhỏ như của của Panasonic với thiết kế đặt biệt.

Để nâng cao khả năng ứng dụng của vật liệu này, năm 1999 M.Prokic [3] (Viện Khoa học Hạt nhân- Yugoslavia) đã thử chế tạo $Li_2B_4O_7$:Cu,In và $Li_2B_4O_7$:Cu,In,Ag dưới dạng viên. Trong những năm gần đây, vật liệu NPQ nền Lithium Borate càng được nghiên cứu mạnh mẽ với mục đích ứng dụng trong đo liều phóng xạ cũng như làm liều kế nơ trôn trong kỹ thuật hạt nhân. Hơn nữa vật liệu nền LBO dạng đơn tinh thể [4] hiện nay đang được nghiên cứu mạnh mẽ hướng tới mục đích sử dụng trong thông tin như ứng dụng làm thiết bị sóng âm bề mặt cho việc lọc tần số "nội" của điện thoại di động…

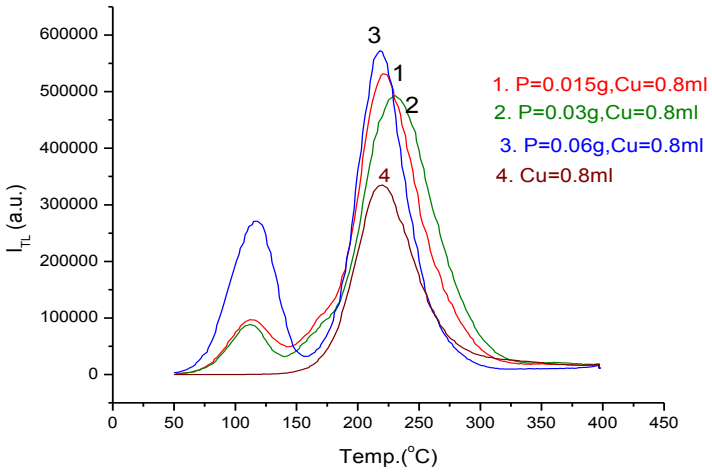
Với mục đích nâng cao độ nhạy và nghiên cứu những tính chất quang của vật liệu NPQ nền Lithium borate (LBO) dạng bột và thủy tinh, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu điều chế các loại vật liệu nền LBO với các hoạt chất khác nhau như Cu, P và Ag.

2. Thực nghiệm

Trên nền $Li_2B_4O_7$ chúng tôi đã chế tạo vật liệu NPQ với các hoạt chất khác như Ag^{1+}, PO_4^{3-} và Cu^+ tương ứng với $AgNO_3$, $NH_4H_2PO_4$ và $CuCl_2.2H_2O$.

Vật liệu $Li_2B_4O_7$ ban đầu và các hoạt chất thêm vào được cân với những tỷ lệ khác nhau. Sau đó chúng được trộn đều bằng máy khuấy từ trong thời gian khoảng 30 phút và lọc qua giấy lọc rồi đem sấy trong tủ sấy điện tại nhiệt độ 80^0C trong thời gian 24 giờ. Vật liệu được nung trong chén Pt tại nhiệt độ gần nhiệt độ nóng chảy của $Li_2B_4O_7$. Sau khi nung, mẫu được lấy ra làm nguội nhanh bằng cách đặt chén nung Pt trên tấm đế nhôm để trước quạt điện. Mẫu được đo trên thiết bị Harshaw Redaer 3500. Ở đây chúng tôi chọn hàm lượng Cu^+ ban đầu là 0,03% trọng lượng [5] .

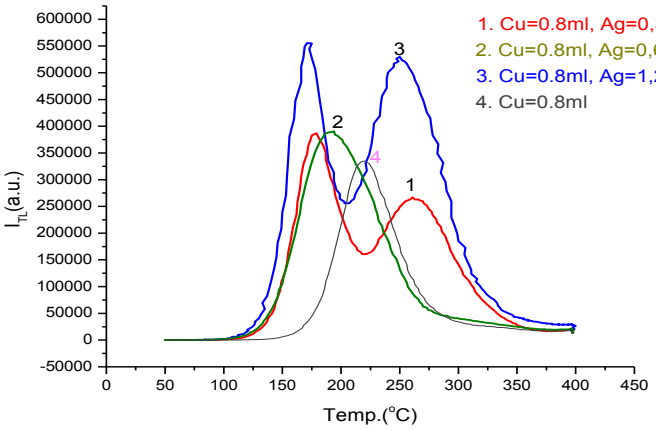
2.1. Khảo sát ảnh hưởng của PO_4^{3-}



Khi thêm PO_4^{3-} vào ta nhận thấy I_{TL} của peak chính tăng lên rõ rệt.Ở đây có thể giải thích bởi nguyên nhân chuyển năng lượng từ PO_4^{3-} sang Cu^+ và dẫn đến phát xạ mạnh hơn

Hình 1: Ảnh hưởng của PO_4^{3-}

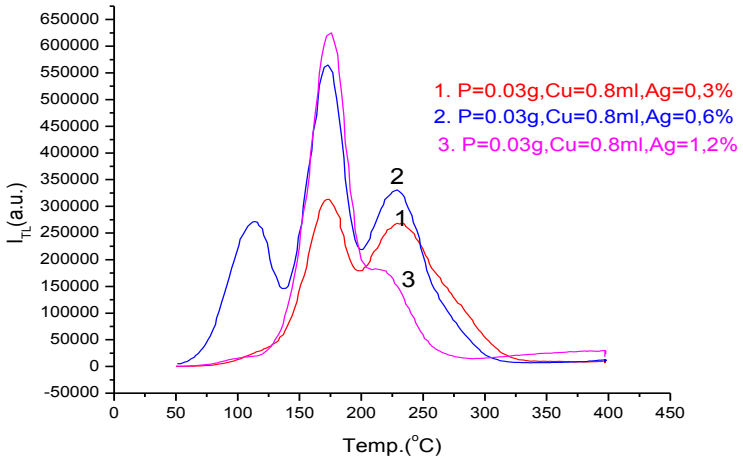
2.2. Khảo sát ảnh hưởng của Ag+



Hình 2 cho thấy khi thêm Ag vào ta nhận thấy vị trí của peak chính dịch chuyển về phía nhiệt độ thấp (~ 170^oC) một cách rõ rệt. Nhưng khi đó peak 250^oC lại xuất hiện rõ. Điều kiện tối ưu cho liều kế là nên chọn dạng đường glow curve ít phức tạp càng tốt. Trong trường hợp này hợp chất dễ nén thành dạng viên

Hình 2: Ảnh hưởng của Ag

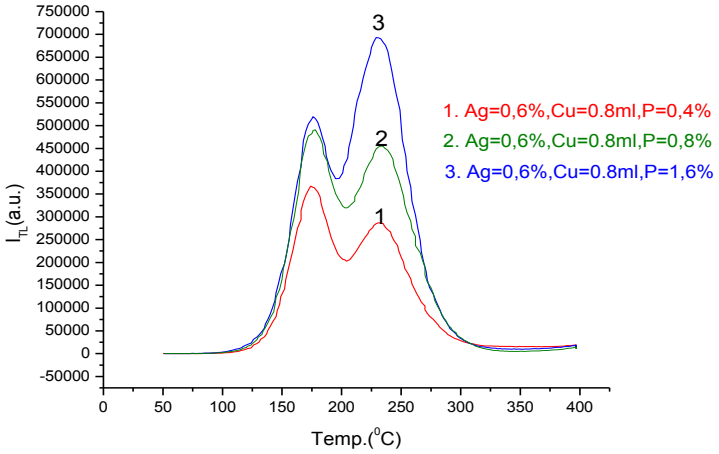
2.3. Khảo sát ảnh hưởng của Ag^+, cố định Cu, PO_4^{3-}



Khi thay đổi Ag và cố định Cu^+,PO_4^{3+} trong LBO thì peak chính nằm trong khoảng 220-230°C và có vai ~165°C. .

Hình 3: Ảnh hưởng của Ag^+, cố định Cu, PO_4^{3-}

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của PO_4^{3-} , cố định Cu, Ag^+

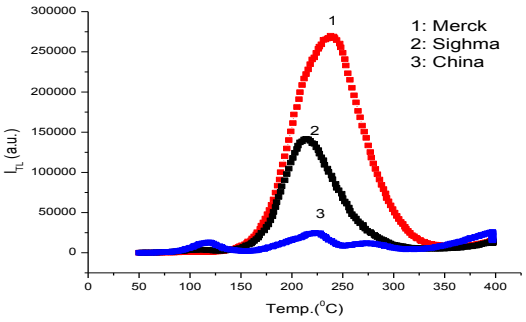


Khi thay đổi PO_4^{3-} và cố định Cu^+,Ag trong LBO thì peak chính nằm trong khoảng 220-230°C và I_{TL} đạt cực đại khi PO_4^{3+} =1,6%

Hình 4: Ảnh hưởng của PO_4^{3-} , cố định Cu, .Ag

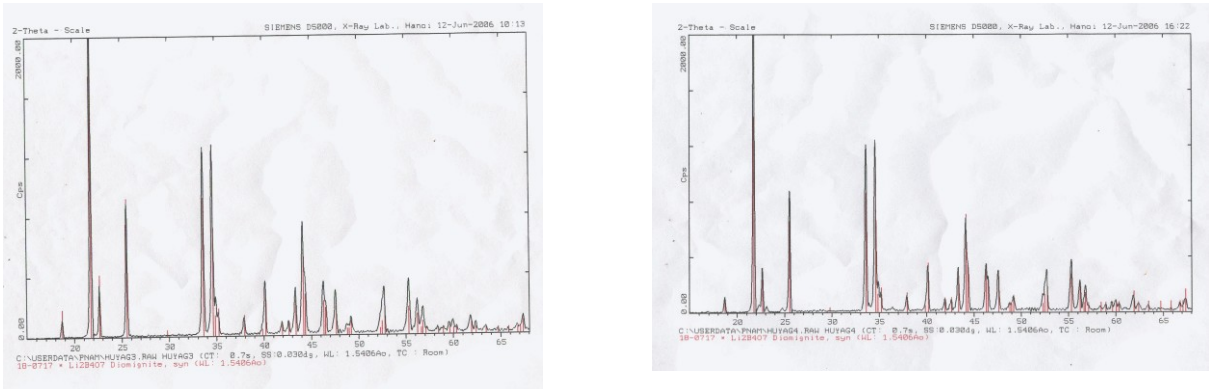
2.5 Khảo sát ảnh hưởng của hoá chất

Khi thay đổi thành phần chất nền LBO của các hãng khác nhau chúng tôi nhận thấy có sự khác biệt rõ rệt về I_{TL} . Ở đây LBO của Merck đã cho I_{TL} lớn nhất



Hình 5: Ảnh hưởng của nền LBO

2.6. Khảo sát cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X

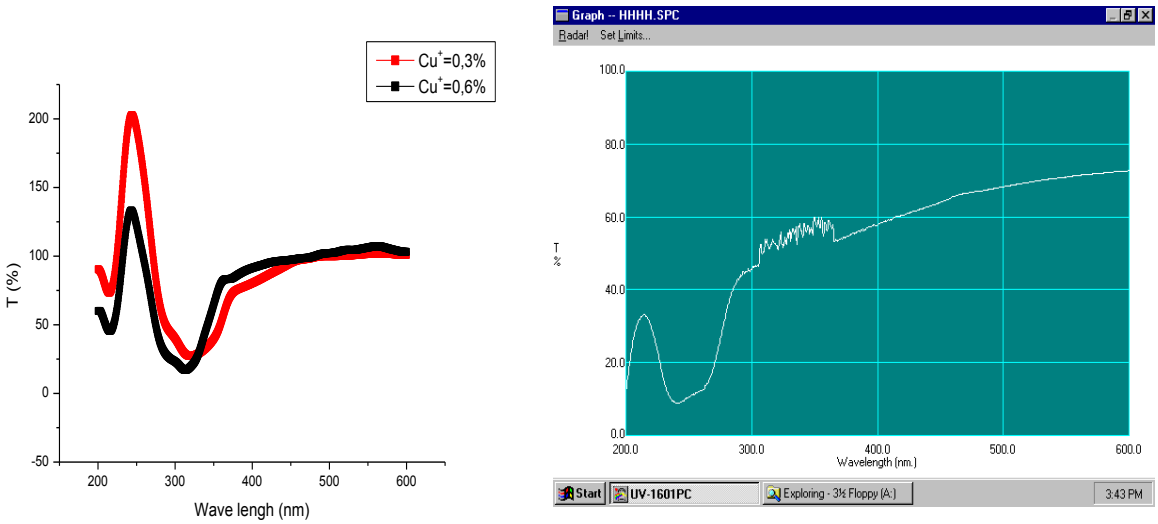


Hình 6: Phổ nhiễu xạ tia X của $Li_2B_4O_7$:Cu (trái) và $Li_2B_4O_7$:P,Ag,Cu(phải)

Qua phổ nhiễu xạ tia X trên máy Siemen D5000 của cả 2 mẫu $Li_2B_4O_7$:Cu và $Li_2B_4O_7$:P,Ag,Cu chúng tôi nhận thấy cấu trúc tinh thể của $Li_2B_4O_7$ đều không bị phá hủy

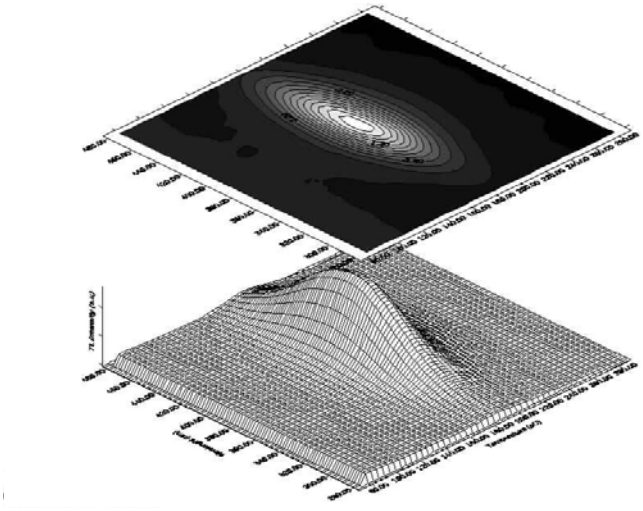
2.7. Khảo sát phổ hấp thụ của thủy tinh LBO bằng UVIS

Hướng tới mục đích nuôi đơn tinh thể LBO, chúng tôi đã khảo sát phổ truyền qua của LBO dạng thủy tinh khi pha tạp Cu. Phổ kế UVIS được sử dụng là UV-1610PC Shimadzu (Japan). Ở đây nhận thấy có sự hấp thụ mạnh tại vùng 210nm, 310 nm và phát xạ huỳnh quang mạnh tại vùng ~ 250 nm. Phổ hấp thụ của đơn tinh thể [6] LBO không pha tạp có bước sóng cut-off ở 167 nm và đơn tinh thể pha Cu có đỉnh hấp thụ mạnh tại 265 nm



Hình 7: Phổ hấp thụ của thủy tinh (trái) và đơn tinh thể (phải) của LBO:Cu

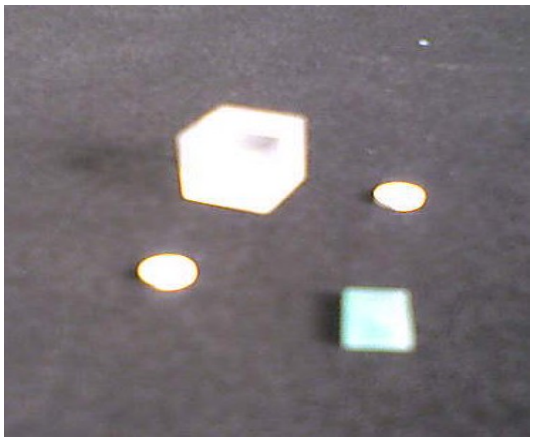
2.8. Phổ TL 3D của $Li_2B_4O_7$:Cu



Qua đo phổ TL 3D của bột LBO:Cu chúng tôi thu được như hình 8. Ở đây cường độ TL có cực đại tại 210^{o}C và vùng 370 nm

Hình 8: Phổ TL 3D của bột $Li_2B_4O_7$:Cu

2.9 Dạng của vật liệu $Li_2B_4O_7$:Cu tự chế tạo



3. Kết luận

- Đã chế tạo thành công vật liệu nhiệt phát quang nền Lithium Borate nhằm ứng dụng trong đo liều.
- Việc thêm Ag vào nền Lithium Borate sẽ làm cho việc chế tạo liều kế dạng viên được thuận lợi hơn.
- Pha tạp thêm P vào nền Lithium Borate làm tăng cường độ nhiệt phát quang, ở đây P đóng vai trò truyền năng lượng cho Cu^+ và dẫn đến hiện tượng phát quang mạnh lên.
- Có sự phát quang mạnh khi thủy tinh Lithium Borate hấp thụ ánh sáng tại vùng gần 250 nm, bên cạnh đó chúng có đỉnh hấp thụ tại gần 300 nm trong khi đó đơn tinh thể Lithium Borate pha tạp Cu. Có đỉnh tại 265 nm

Lời cám ơn

Chúng tôi xin chân thành cám ơn Giáo sư Misuru Ishii- Viện Công nghệ Shonan Nhật Bản, GS Masaaki Kobayashi- KEK Nhật Bản đã cung cấp đơn tinh thể LBO:Cu. Ngoài ra xin cám ơn các anh chị Phòng hóa phân tích – Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang, Trung tâm chiếu xạ Thủ Đức đã tạo điều kiện cho chúng tôi hoàn thành những công việc này.

Tài liệu tham khảo

1. Schulman, J.H.Kirk, R.D., West, E.J. Use of lithium borate for thermoluminescence dosimetry. Proceedings of the International Conference on Luminescence Dosimetry, Stanford University, CONF-650637 , pp. 113-118 (1967)
2. Taneka, M., Yamamoto,O. and Yamashita, T. Preparation and characteristics of $Li_2B_4O_7$:Cu phosphor. Nucl. Instr. And Meth. 175, pp.77-78 (1980)
3. M.Prokic. Lithium borate solid TL detectors. Jour. Radia. Measu. Vol. 33, Iss. 4, pp. 393-396 (2001)
4. Susan Trolier-McKinstry, L.Eric Cross, M.Ishii. Piezoelectric Sigle crystals and their application. pp. 90-91
5. Võ Thị Thu Hà. Luận văn cao học Vật lý. 2003
6. Susan Trolier-McKinstry, L.Eric Cross, M.Ishii. Piezoelectric Sigle crystals and their application. pp. 98-99

THE OPTICAL PROPERTIES OF THE THERMOLUMINESCENCE MATERIAL BASE ON IN-HOUSE PREPARED LITHIUM BORATE

Bui The Huy , Huynh Ky Hanh , Tong Van Tuat, Ha Xuan Vinh
Huynh Thi Bao Chau , Vu Quoc Viet , Vo Thi Thu Ha

Institute of Materials Science – Nha Trang branch
02 Hung Vuong str., Nha Trang, Viet Nam

Abstract: The first TL materials based on lithium borate which was introduced in radiation dosimeters, was $Li_2B_4O_7$:Mn (Schulman et al., 1967). But TL sensitivity low caused partly by the emission in the 600 nm region of the spectra, far from the response region of most photomultipliers. Author Takenaga et al. used copper activator instead of manganese in lithium borate overcomes the drawback of poor TL sensitivity and red TL emission spectra to an emission spectrum of copper at about 360 nm.

TL materials $Li_2B_4O_7$:Cu,Ag,P were prepared at the Institute of Materials Science – Nha Trang branch. The authors have investigated optical properties of $Li_2B_4O_7$:Cu,Ag,P. The effect of concentration dopands on the glow curve shapes, spectra TL, absort spectra … were examined in this study

CHẾ TẠO, TÍNH CHẤT NHIỆT HUỲNH QUANG CỦA VẬT LIỆU $Li_2B_4O_7$ PHA TẠP KIM LOẠI

Phan Tiến Dũng [a], Nguyễn Thị Thu Oanh [b], Ngô Quang Thành[c], Tạ Quang Thao[a], Vũ Xuân Quang [a].

[a)] Viện Khoa học vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[b)] Trường Đại học Y Thái Bình
[c)]Trường Cao đẳng Sư phạm Yên Bái

Tóm tắt: Lựa chọn vật liệu và phương pháp làm tăng độ nhạy nhiệt phát quang đã được khảo sát. Lithium borate pha tạp các kim loại chuyển tiếp khác nhau đã được chế tạo bằng phương pháp kết tinh pha rắn. Đồng đã được lựa chọn như là một chất hoạt hóa tốt nhất được sử dụng trong chế tạo liều kế đo liều bức xạ trong y tế. Để tối ưu hóa độ nhạy nhiệt phát quang các thông số chế tạo đã được khảo sát một cách có hệ thống: sự lựa chọn vật liệu nền, nồng độ pha tạp, đặc trưng đáp ứng liều. Các kết quả biểu diễn sự phụ thuộc của đường nhiệt phát quang vào các thông số chế tạo được trình bày trong bài báo này.

1. Mở đầu

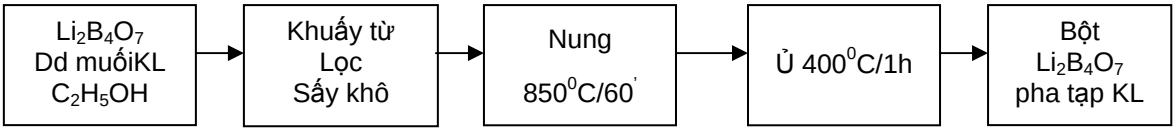
Liều kế nhiệt phát quang (LTD) có nhiều ưu điểm đặc biệt như đo được liều tích lũy, kích cỡ nhỏ độ nhạy cao cho phép đánh giá rủi ro ngay cả cho các liều thấp. Những đặc tính này làm cho LTD trở thành công cụ đo liều *in vivo* năng động nhất được sử dụng rộng rãi trong đo liều xạ trị trong y tế [1].

Vật liệu $Li_2B_4O_7$ (LBO) được quan tâm trong chế tạo liều kế đo liều bức xạ trong y tế chủ yếu do tương đương mô mềm sinh học của nó với số nguyên tử hiệu dụng Z_{eff} =3. Tại phòng QPUD& NH, chúng tôi đã tiến hành chế tạo các mẫu $Li_2B_4O_7$ pha tạp Ag, Cu, Mn và cả Cu và Ag để lựa chọn ra loại tạp tối ưu sau đó pha thêm B_2O_3 với các nồng độ khác nhau, khảo sát một số tính chất của chúng nhằm ứng dụng chế tạo liều kế.

2. Thực nghiệm

Lithium borate pha tạp các chất hoạt hóa khác nhau được chọn từ kim loại chuyển tiếp. Phương pháp kết tinh pha rắn được sử dụng, bắt đầu từ những Lithium tetraborate của các hãng hóa chất thương mại khác nhau và các muối kim loại hoặc oxit khác nhau.

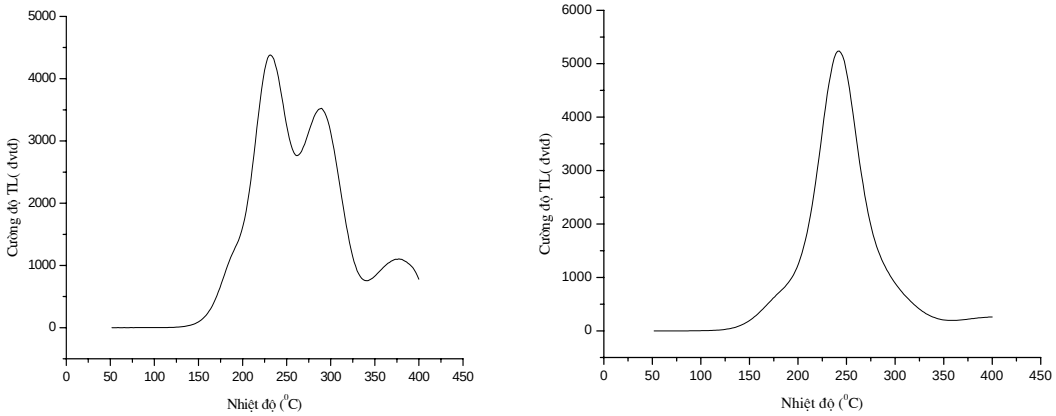
Chúng tôi đã lựa chọn chế tạo mẫu bằng phương pháp kết tinh pha rắn. Xuất phát từ vật liệu là bột $Li_2B_4O_7$ của hãng khác nhau, cồn tuyệt đối và dung dịch muối của các kim loại trên: $CuCl_2$; $AgNO_3$; $Mn(NO_3)_2$. Quy trình chế tạo mẫu được thực hiện qua các bước sau:



Vật liệu nhiệt phát quang trước khi kiểm tra được chiếu xạ bằng nguồn tia X với điện thế 25 KV và dòng 2 mA. Đường nhiệt huỳnh quang tích phân được thực hiện trên máy Harshaw 3500 của Mỹ với tốc độ gia nhiệt $5^oC\ s^{-1}$.

2.1. Lựa chọn vật liệu

Vật liệu $Li_2B_4O_7$ sạch thương phẩm ban đầu từ hai nhà sản xuất khác nhau Sigma (Mỹ) có độ sạch 99,9% và Merck (Đức) là 98,9% đã được sử dụng. Hình 1 cho thấy đường TL của $Li_2B_4O_7$:Cu trên vật liệu nền của Merck có ba đỉnh, trong khi đó vật liệu nền của Sigma chỉ có một đỉnh. Vật liệu nền của Merck có ba đỉnh có thể do một số tạp rất nhỏ (Fe, Ca, Al…) có sẵn từ trong vật liệu nền. Điều đó cho ta một nhận xét rằng vật liệu càng sạch thì đường nhiệt huỳnh quang càng đơn giản.



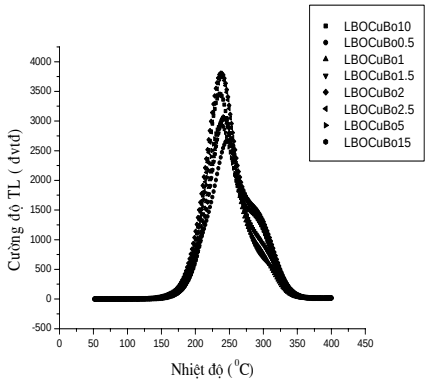
Hình 1: Đường nhiệt phát quang tích phân mẫu $Li_2B_4O_7$ pha tạp Cu 0,15% trên nền bột $Li_2B_4O_7$ của hãng Meck (trái) và của hãng Sigma (phải).

2.2. Lựa chọn chất hoạt hóa

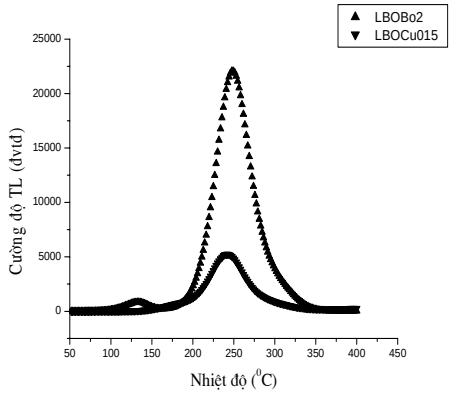
Sau khi đã lưa chọn được vật liệu nền chúng tôi đã chế tạo một loạt mẫu vật liệu $Li_2B_4O_7$ pha tạp Mn,Ag,Cu,CuAg. Hình 2 là các đường nhiệt phát quang tích phân của chúng. So sánh dạng đường cong nhiệt phát quang của $Li_2B_4O_7$ (Sigma) pha tạp trên với nồng độ 0,1% mol các mẫu:LBO:Ag; LBO:Cu; LBO:Cu,Ag; LBO:Mn thì thấy chỉ có mẫu LBO: Cu là tương đối đơn đỉnh, đỉnh nhiệt phát quang mạnh nhất rơi vào khoảng nhiệt độ từ 200^0C đến 250^0C phù hợp với mục đích đo liều, do đó vật liệu chúng tôi chọn để tiếp tục pha thêm B_2O_3 là LBO:Cu.

2.3. Pha tạp B_2O_3 và dạng đường cong nhiệt phát quang của các mẫu

Tiến hành chế tạo các mẫu với nồng độ đồng tối ưu LBO:Cu 0.15 %M pha thêm B_2O_3 với các nồng độ khác nhau:0,5%; 1%; 1,5%; 2% ; 2,5%, 5%; 10%, ta thấy rằng mẫu pha B_2O_3 có cường độ nhiệt phát quang tăng từ 0.5% đến 2% và bắt đầu giảm khi ta tiếp tục tăng thêm nồng độ B_2O_3. So với mẫu không pha thêm và trong các mẫu nhiệt phát quang pha thêm B_2O_3 thì mẫu với nồng độ B_2O_3 2% có cường độ nhiệt phát quang lớn nhất. Chế tạo lặp lại nhiều lần đều cho kết quả tương tự điều đó, chứng tỏ rằng pha B_2O_3 vào mẫu LBO:Cu làm tăng cường độ nhiệt phát quang .

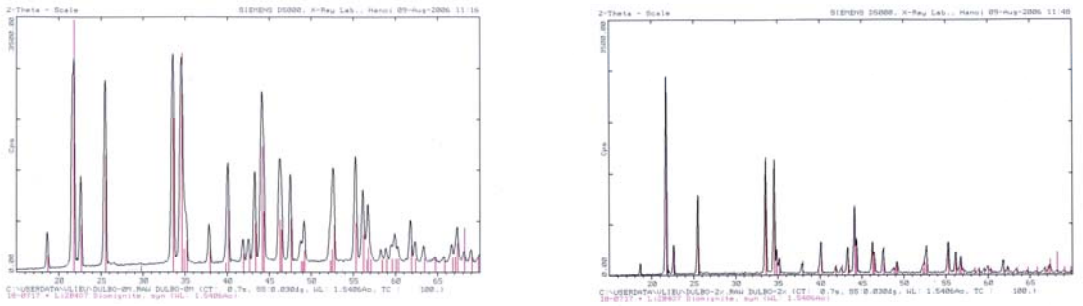


Hình 3: Đường nhiệt phát quang của LBO: Cu 0.15% M + B_2O_3 nồng độ khác nhau



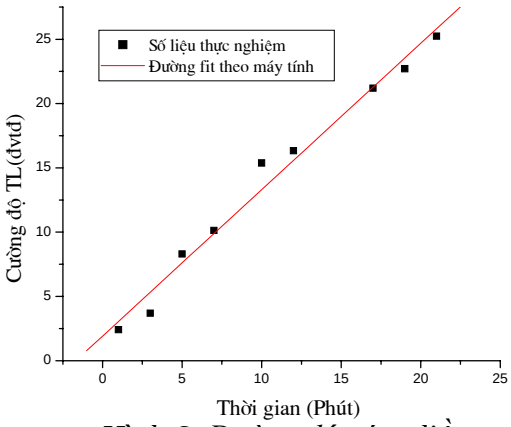
Hình 4: Đường nhiệt phát quang của LBO: Cu 0.15 % M và LBO: Cu 0.15% M +B_2O_3 2% Wt

2.4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu LBO:Cu và LBO:Cu + B_2O_3



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu $Li_2B_4O_7$: Cu (trái) và$Li_2B_4O_7$: Cu pha thêm B_2O_3 (phải)

Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu LBO:Cu pha thêm B_2O_3 2% và không pha B_2O_3 chỉ ra ở hình 5, ta thấy rằng trên giản đồ nhiễu xạ mẫu $Li_2B_4O_7$:Cu pha thêm B_2O_3 có các vạch hẹp hơn và sự tách vạch tốt hơn so với mẫu không pha B_2O_3 điều này chứng tỏ rằng mẫu LBO:Cu pha thêm B_2O_3 đã kết tinh tốt hơn mẫu không pha thêm. Ở đây có thể giải thích rằng ở nhiệt độ cao một lượng nhỏ B_2O_3 của vật liệu nền $Li_2B_4O_7$ đã bị bay hơi bám vào thành cốc hoặc khuyếch tán vào không khí gây ra sự mất cân bằng trong phản ứng hóa học và sự mất cân bằng đó được giải quyết bằng cách bổ sung một lượng nhỏ B_2O_3 vào.



Hình 6: Đường đáp ứng liều

2.5. Đáp ứng liều chiếu

Đặc trưng đáp ứng liều chiếu của vật liệu nhiệt phát quang cũng đã được nghiên cứu bằng chiếu xạ tia X chiếu theo thời gian từ 1 phút đến 20 phút. Các kết quả đo chỉ ra sự tuyến tính của đặc trưng đáp ứng liều trong khoảng thời gian chiếu xạ trên, đây là yêu cầu cần thiết đối với mỗi vật liệu nhiệt phát quang dùng làm liều kế. Đặc biệt là sự tuyến tính trong khoảng liều thường sử dụng trong chiếu xạ. Do liều chiếu là tích luỹ nên nó tỉ lệ với thời gian chiếu. Hình vẽ 6 là sự đáp ứng của cường độ nhiệt phát quang theo thời gian chiếu xạ tia X.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu đã cho ta sự so sánh các đường nhiệt phát quang của hai vật liệu nền khác nhau cũng như các pha tạp kim loại khác nhau trên cùng một vật liệu nền. Từ đó đã lựa chọn được vật liệu nền, kim loại phù hợp cho mục đích chế tạo liều kế đo liều bức xạ trong y tế. Bằng việc pha thêm B_2O_3 vào mẫu LBO:Cu làm cường độ nhiệt phát quang tăng lên đáng kể cho phép nâng cao độ nhạy của liều kế.

Lời cám ơn

Chúng tôi xin chân thành cám ơn NCS. Trần Đăng Thành đã giúp tôi đo nhiễu xạ tia X, Viện Khoa học vật liệu, Chương trình Điện tử và Vũ trụ của Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tài trợ cho nghiên cứu này

Tài liệu tham khảo

1. Kron, T. (1999) Rad. Prot. Dosimetry 85,1-4,333-340.
2. Azorin, J., Furetta, C. and Scacco, A. (1993) Preparation and properties of thermoluminescent Materials. Phys. Status Solidi a 138, 9-46.
3. Takennaga, M., Yamamoto, O. and Yamashita, T.(1983) A new Phosphor $Li_2B_4O_7$:Cu for LTD. Health Phys.44, 387-393.
4. Takennaga, M., Yamamoto, O. and Yamashita, T, (1980) Preparation and charateristics of $Li_2B_4O_7$:Cu phosphor. Nucl. Instrum. Methods.175, 77-78.

NATURAL RADIOACTIVITY IN SOME ANCIENT CERAMIC SAMPLES BY ALPHA COUNTING USING SCINTILLATION SCREEN ZnS:Ag

Huynh Ky Hanh[a*], Phan Tien Dung[b], Vu Quoc Viet[a], Tong Van Tuat[a]

[a)] *Institute of Materials Science-Nha trang Branch*
[b)] *Institute of Materials Science-Ha Noi*

Abstract: In the ancient pottery and their surrounding burial soil there are radioactive impurities: Th, U, K-40 at low concentrations (a few parts per million). The alpha particles emitted by radioactive elements (Th, U) when interacting with ZnS: Ag produce scintillations (light pulses), which could be easily acquired by some optical measurement, counting systems. Data of these pulses (height, counter rate, time distribution...) give much information about radioactivity in the samples, which is used to determine annual dose in many archaeological dating methods. This paper shows some results in studying and using ZnS:Ag screen as an effective detector for alpha particles in ceramic samples. It also introduces some results of alpha radioactivity, annual dose of some ancient ceramic, and brick samples in Viet Nam by a Digital Phosphor Oscilloscope and by our home made alpha counter.

1. Introduction

Thick source alpha particle counting (TSAC) is known as a preferred technique for determining very low thorium and uranium concentration in the archaeological samples and the surrounding burial soil in the early days. Using conversion factors we could then obtain the important quantity: the dose-rates used in luminescence and ESR dating. The phosphor screens used efficiently in this method are zinc sulphide screen ZnS:Ag, supplied commercially by some manufacturers. ZnS:Ag is one of the older inorganic scintillators whose scintillation efficiency is very high comparable to that of NaI(Tl). It is available only as a polycrystalline powder and used for alpha particle or other heavy ion detection [1].

There are some problems in calibrating TASC related to the efficiency of the zinc sulphide screens and the Th/U ratio concentration in the measured samples [2,3].Our present experiments focused on the following points: (1) in detail observation of the scintillant pulses emitted by interaction between the alpha particles and the phosphor

* E-mail: huynhkyhanh@yahoo.com.

(ZnS:Ag) and there from studying pulse height distribution for alpha particles incident on the scintillator. These data will be necessary to design of our home made TASC device; (2) some results of radioactivity and annual dose of some ancient ceramic in My Son,Viet nam, using our homemade TSAC.

2. Material and method

2.1. Sample preparation

Samples were bricks and ceramic sherds and surrounding burial soil from ancient towers in My son, Central of Viet nam . About 1 g of sample was ground into powder form using pestle and mortar, then spread evenly on the screen. A thick layer of sample is then in direct contact with the ZnS screen, its thickness is thicker than the range R for the most energetic alpha emitter of the series -49.6μm and 40μm, Th and U, respectively [1]. About 0.2 of powdered sample is enough to get π geometry

2.2. Calibration standard

The standard chosen was S329, (kindly given by TL dating laboratory - Bicocca Milan University) a standard sand that has been accurately analyzed by several nuclear techniques and of course it could meet some other demands (similarity of alpha spectra, the average Z and A, grain size, radioactive equilibrium...). S329 gives a predicted count-rate of 15 counts per minute.

2.3. Zinc sulphide screen

Mylar screen, diameter: 44mm, supplied by Daybreak Nuclear & Medical system, Inc.

2.4. Instrumentation

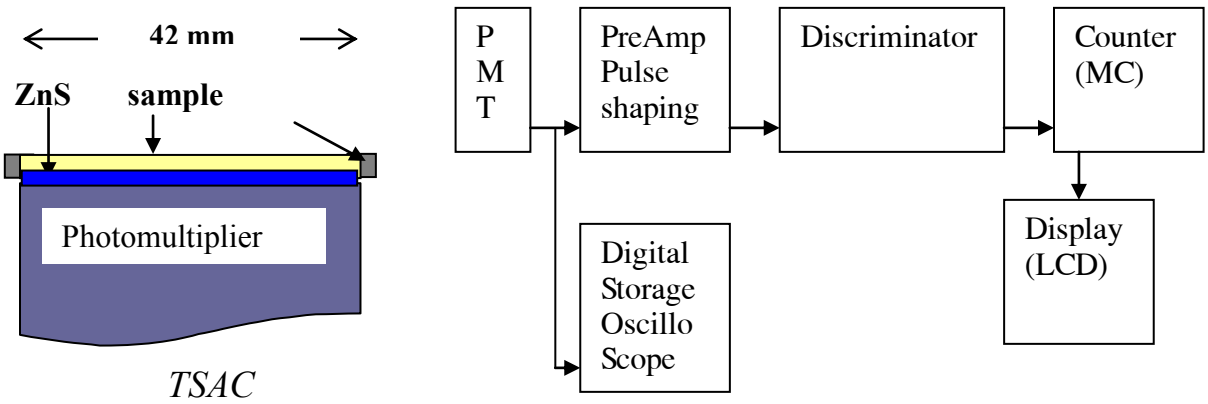


Fig 1. Experiment set up for TSAC technique

3. Results and discussion

3.1. Light pulses for alpha particles incident on Zinc sulphide scintillator

A light pulse emitted by the screen due to an incident alpha particle, amplified by a PMT, recorded by an Digital Phosphor Oscilloscope in fig 1. shows the principal decay constant of the luminescence is about 850 ns. This is notable for the pulse shaping circuitry (shortening the pulse duration at about 1usec) in order not to miss the successive pulses in pair counting technique.

The distribution of pulse height for these light pulses in fig 2 shows the wide spread in shape of the spectrum from a radioactive source having high concentration of uranium (the standard sand S329). This is mainly due to the thick source geometry: the alpha particles lost most of its energy in a long path within the sample. When setting the threshold to reject the low PMT noise pulses and the low pulses due to beta particles, gamma ray, we also rejected a fraction of alpha particle pulses in total counts.

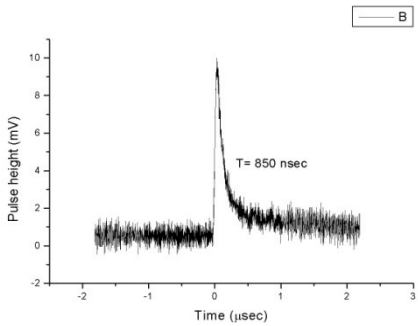


Fig 2. Scintillant pulse by an alpha particle incident on ZnS:Ag screen

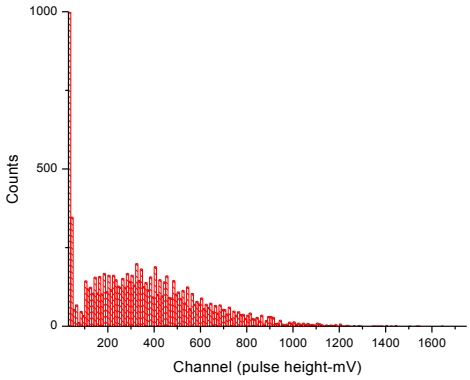


Fig 3. Pulse height distribution of the pulses due to alpha particles incident on ZnS:Ag screen

3.2. Natural radioactivity of the samples from My son Holy land

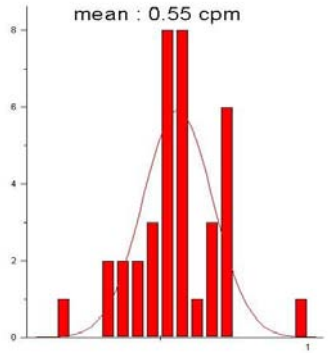


Fig 4. Distribution of alpha count rate (cpm) by natural Th, U in the samples

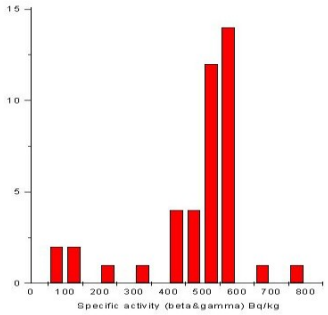


Fig 5. Distribution of specific activity (Bq/kg) by natural K-40 in the samples

As shown in fig.3, of nearly 40 samples (brick, ceramic, soil) from the site, the average alpha count rate is 0.55 cpm (max: 0.96, min 0.17cpm) lower than the one of the typical ceramic (1.3 cpm for 10 ppm Th, 3 ppm U). But the posstasium concentrations (using flame photometry) in our samples are higher (mean: 1.88% K_2O) than the typical pottery and soil. (1%). The average specific activity of natural posstasium in the samples is 496 Bq/kg. (fig. 4). So the gamma and beta radiation contributes an important percentage of the total annual dose of the samples beside that of alpha radiation, this means it is an advantage for reducing the error in annual dose calculation.

3.3. Dose -rate

We present results of annual dose calculation of some samples, which come from My son Holy land as an illustration to our progressing work. Our calculation method is directed by the "handbook" [Aitken,1985]. The remain samples are "on ground " brick that need more environmental dose rate evaluation.

Table 1. Dose rate of some typical samples from My Son

Sample	Alpha count rate (cpm)	K_2O (%)	Water saturation (%)	Dose rate (Gy/ky)
CA-1	0.73	2.03	7.8	6.72
CA-2	0.34	1.83	4.6	4.49
CA-3	0.71	1.69	6.8	5.97
CJ-1	0.6	2.17	5	5.59
CJ-2	0.55	2.03	4.8	6.99
CJ-3	0.6	1.97	4.6	5.63
TE-1	0.96	2.03	2.8	9.21
TE-2	0.67	1.9	2.9	5.76
TE-3	0.75	2.92	2.2	7.29

4. conclusions

TSAC is a simple and inexpensive method but more sensitive than other practical methods. Recently, this method is used for radioactivity measurements on ceramic surfaces and its results are compared with that of ion chamber with a window electret device (EIC). Reasonable agreement was observed for the results from the two methods. Pair counting TASC technique is also used for thorium concentration measurements and gives good agreement with NAA[3,4]. Our homemade TSAC

device and some above results could partly meet the demand of natural radioactivity measurements for dating of ancient objects and glazed ceramic surfaces.

Acknowledgements

Our work was supported by the Project No 20: Bilateral Protocol of Science and Technology Cooperation Vietnam-Italy (Session: Conservation and Restoration of ancient monuments).

References

1. Glenn F. Knoll, Radiation Detection and Measurement, New York, John Wiley&Sons
2. Aitken M.J., Thermoluminescence Dating, London, Academic Press (1985)
3. Sjostrand H. and Prescott J.R , Thick source alpha counting: the measurement of thorium, Ancient TLVol 20 No 1 (2002) pp.7-10
4. Thomas G. Hobbs, Radioactivity measurements on glazed ceramic surfaces, Journal of Research of the National Institute of Standard and Technology, Vol 105, No 2 (2000), pp 275-283

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THỦY TINH SILICA PHA TẠP ION Cr^{3+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL VÀ MỘT SỐ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG

Vũ Phi Tuyến [a], Nguyễn Trọng Thành [a] và Nguyễn Thu Trang [b]

[a)] *Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*
[b)] *Trường PTTH Lê Hồng Phong, Thành phố Nam Định*

Tóm tắt: Thủy tinh Silica có pha tạp Crom đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel với các nồng độ 200ppm, 500ppm, 1000ppm và 5000ppm. Các mẫu này cũng đã được khảo sát một số tính chất quang phổ thông qua phổ hấp thụ trong dải nghiên cứu từ 200nm tới 800nm và phổ huỳnh quang trong khoảng 422nm tới 700nm với bước sóng kích thích 365nm của đèn thủy ngân. Các thí nghiệm này cũng được thực hiện khi ủ mẫu 500ppm theo các nhiệt độ tới 1000^0C. Thông qua đó phát hiện có sự thay đổi tâm mầu của vật liệu này sau khi được ủ nhiệt.

1. Mở đầu

Hiện nay, thuỷ tinh được xem là loại vật liệu rất tốt để làm nền trong nhiều loại vật liệu. Việc pha tạp Crom hoặc đất hiếm trong những nền như vậy đang được nghiên cứu một cách sâu rộng. Một số loại thuỷ tinh nếu pha tạp crom sẽ cho những vị trí của trường tinh thể yếu hoặc trung bình nên sẽ cho những phổ phát xạ đám để có thể được sử dụng thích hợp với việc thay đổi được tần số. Hơn nữa, thông qua việc pha tạp Crom trong thủy tinh mà có thể tạo ra các linh kiện có khả năng tập trung huỳnh quang của ánh sáng mặt trời - Luminescent Solar Concentrators - (LSC) [2].

Để định hướng cho những mục tiêu trên, thủy tinh Silica được pha tạp Crom bằng phương pháp sol - gel là dễ có điều kiện để thực hiện hơn cả, nhưng vẫn có thể tạo ra đặc tính của thủy tinh theo những mong muốn. Hơn nữa nó cho phép tạo ra được các mẫu khối với kích thước lựa chọn, cũng như dễ dàng đạt đươc các nồng độ của tạp theo đòi hỏi [3].

Trong nghiên cứu này, việc chế tạo mẫu và một số khảo sát tính chất quang phổ của các Ion crom có trong nền thuỷ tinh Silia chế tạo bằng phương pháp sol – gel sẽ được trình bày. Thông qua các đặc tính quang học này, có thể hiểu thêm tính chất của loại vật liệu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu.

Các chất ban đầu được chuẩn bị bao gồm H_2O (nước cất), EtOH (Ethanol), NH_4OH; TEOS (Tetraethyl ortho silane), DMF (Dimethyl formal mide) và muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$. Tất cả các hóa chất trên của hãng Aldrich.

Để chế tạo Sol của SiO_2, qui trình được thực hiện: TEOS+H_2O +EtOh với tỉ lệ pha của TEOS : H_2O : EtOh là 1 : 4 : 15. Hỗn hợp này sẽ được khuấy liên tục trong vòng 30 phút. Tiếp đó sẽ thêm 1 lượng NH_4OH và DMF và khuấy tiếp 30 phút nữa. Trong đó, thành phần NH_4OH chiếm tỉ lệ khoảng 1% đóng vai trò xúc tác cho quá trình thủy phân và trùng ngưng của TEOS để tạo các liên kết Si-O-Si. Tạp Cr^{3+} được đưa vào từ muối $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ sẽ được hòa tan trong EtOH. Để làm đều hỗn hợp này, cần phải khuấy thêm khoảng 30 phút nữa. Nồng độ tạp được tính theo tỉ lệ của trọng lượng Cr/Si là 200, 500, 1000, 2000, 5000 (ppm).

Sol SiO_2:Cr^{3+} được đựng trong lọ kín 10ml, và được sấy ở nhiệt độ $35,5^0$ C trong thời gian 30 ngày. Khi đó sol sẽ chuyển thành dạng gel với màu xanh lá cây. Với các nồng độ pha của Cr^{3+} khác nhau mà ta thu được các mẫu gel có độ đậm nhạt khác nhau của màu xanh.

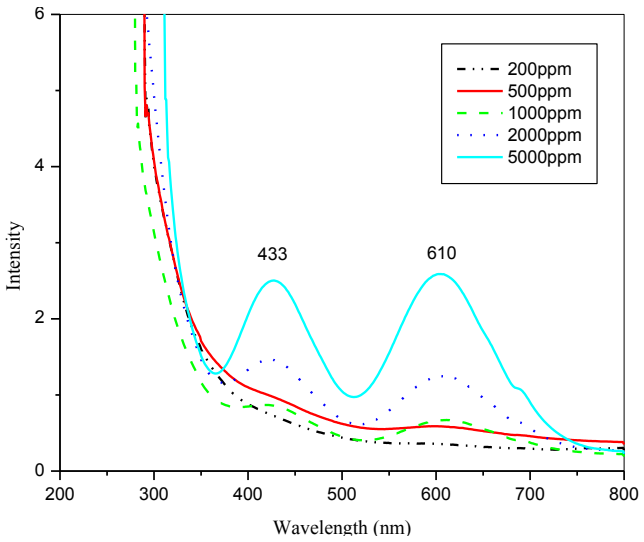
Hình 1: Mẫu thủy tinh Silica pha tạp Cr^{3+} bằng phương pháp Sol-Gel với các nồng độ khác nhau

2.2. Thí nghiệm khảo sát đặc tính quang học.

Các mẫu thuỷ tinh Silica pha Cr^{3+} với các nồng độ khác nhau từ 200ppm đến 5000ppm đã được chế tạo bằng phương pháp sol – gel. Các gel khô đã được khảo sát phổ hấp thụ trong điều kiện nhiệt độ phòng bởi hệ đo UV-VIS 3101 tại trung tâm phát triển bền vững, Đại học khoa học tự nhiên, và cũng được đo lặp lại trên hệ đo Carry 5000, tại phòng thí nghiệm trọng điểm, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam (Hình 2).

Từ những đường phổ hấp thụ này, ta dễ dàng nhận thấy có hai vùng hấp thụ thuộc vùng nhìn thấy là 420-440nm và 600-620nm. Đây cũng là hai vùng hấp thụ tương đương đặc trưng cho Cr^{3+} trong trường mạnh của tinh thể như Spinel (390nm/540nm) với vị trí bát diện. Điều này cho phép khẳng định rằng Ion Crom trong nền thủy tinh Silica có hoá trị +3, và nó cũng cho thấy vị trí có đối xứng bát diện. Kết quả này phù hợp với kết quả đã khảo sát ở các mẫu gels khô SiO_2 pha Crom đã được nghiên cứu bởi nhóm Ramanan [4]. Theo các nghiên cứu trên thì dải 420-440nm ứng với chuyển dời hấp thụ $4A_2 \rightarrow 4T_1$, còn dải 600-620nm ứng với chuyển dời hấp thụ $4A_2 \rightarrow 4T_2$.

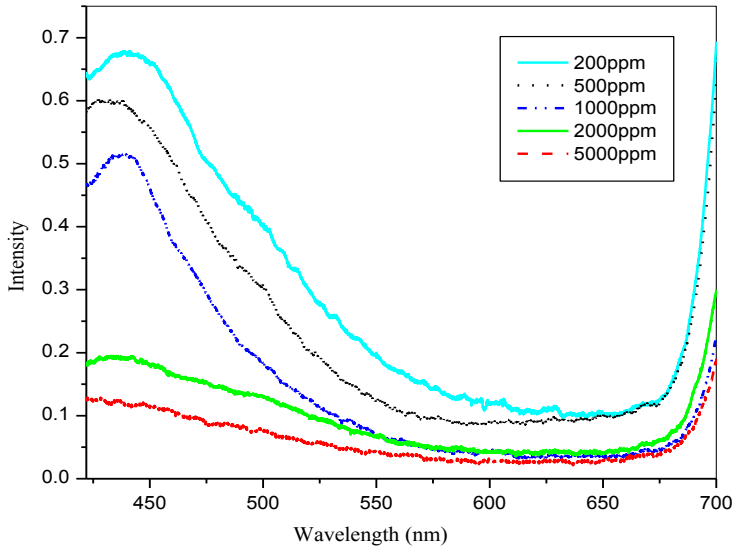
Với dải hấp thụ tử ngoại, từ 400nm trở đi, ta quan sát được sự tăng cường độ hấp thụ rất mạnh và nhanh chóng.



Hình 2. Phổ hấp thụ của thủy tinh Silica khi chưa xử lý nhiệt

Thêm vào đó, các phép đo huỳnh quang tại nhiệt độ phòng cũng được tiến hành bởi hệ đo huỳnh quang Fluorolog 322, tại trung tâm khoa học vật liệu, trường đại học khoa học tự nhiên Hà nội, cũng như tại hệ đo của phòng Quang phổ ứng dụng và ngọc học, Viện khoa học vật liệu.

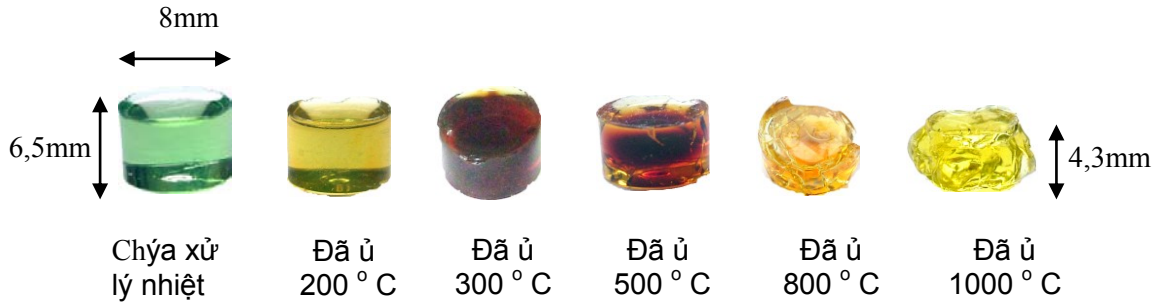
Với các phổ huỳnh quang được ghi nhận tại hệ đo của phòng Quang phổ ứng dụng và Ngọc học, mẫu được kích thích bởi năng lượng ứng với bước sóng 365nm của đèn thủy ngân. Với các mẫu chưa xử lý nhiệt, các kết quả huỳnh quang cho thấy một dải rộng bắt đầu từ vùng xanh lam 550nm tới dưới vùng tử ngoại 400nm (Hình 3).



Hình 3:Phổ huỳnh quang của thủy tinh Silica khi chưa xử lý nhiệt

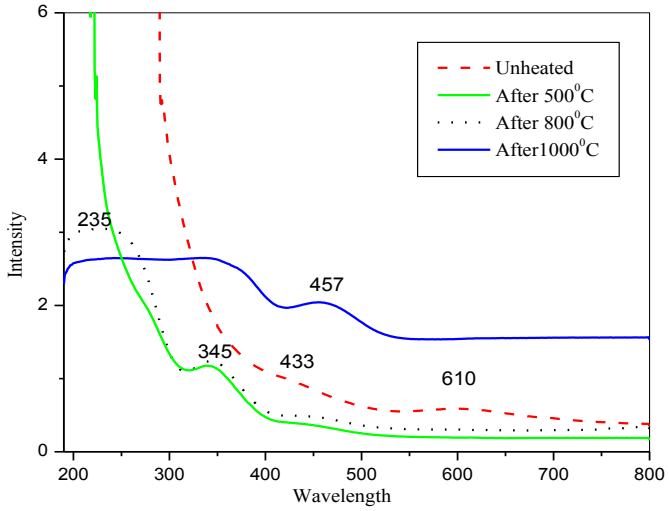
Từ phổ thu được, ta cũng có thể quan sát được hiện tượng dập tắt huỳnh quang khi nồng độ Crom tăng hơn 200ppm, trong khi với một nghiên cứu khác của [3], cường độ của huỳnh quang sẽ tăng theo nông độ của Crom đươc đưa vào, với tỉ lệ của Ion Crom từ 20ppm trở lên.

Việc nghiên cứu mẫu thủy tinh Silica này sau khi ủ tại nhiệt độ cao cũng được tiến hành nghiên cứu với mẫu có nồng độ 500ppm ở các nhiệt độ ủ 300°C, 400°C, 500°C, 800°C và 1000°C (Hình 4), trong điều kiện áp suất khí quyển, với thời gian ủ là 2 tiếng. Tốc độ gia nhiệt được khống chế cỡ 1°C/phút bởi hệ lò của phòng Quang phổ ứng dụng và ngọc học.



Hình 4: Mẫu thủy tinh Silica pha tạp Cr^{3+} / 500ppm bằng phương pháp Sol-Gel sau khi xử lý nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau

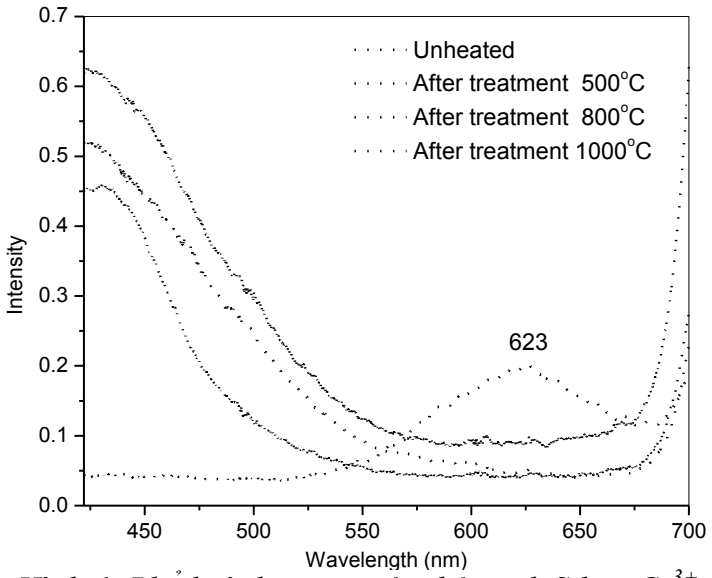
Ta thấy các mẫu đã bị đổi màu từ xanh lá cây sang màu vàng chanh. Các phổ hấp thụ theo nhiệt độ đã được chỉ ra ở hình 5. Trong đồ thị này, chúng ta quan sát được một sự thay đổi rõ rệt khi nhiệt độ ủ từ 500°C, đó là vùng hấp thụ bờ đã bị đẩy lùi về phía tử ngoại hơn nữa và xuất hiện dải hấp thụ tại 330-350nm.



Hình 5: Phổ hấp thụ của thủy tinh Silica.Cr^{3+}:500ppm theo nhiệt độ ủ

và một dải hấp thụ chưa rõ rệt tại khoảng 225-280nm, chỉ quan sát được như vai của dải hấp thụ bờ. Vùng hấp thụ này được quan sát rõ hơn khi nhiệt độ tăng đến 800°C, khi mẫu thủy tinh được xem là trong suốt đi rất nhiều với ánh sang tử ngoại tới vùng 200nm. Khi ủ tại nhiệt độ 1000°C, phổ hấp thụ còn cho thấy những thay đổi khá nhiều. Bên cạnh việc tăng dải truyền của vùng tử ngoại, ta cũng thấy sự tăng cường độ của hai dải hấp thụ tại vùng 225-280nm và 330-350nm. Còn dải hấp thụ 420-440nm của chuyển mức $4A_2 \rightarrow 4T_1$ và dải hấp thụ 600-610nm chuyển dời hấp thụ $4A_2 \rightarrow 4T_2$ gần như không còn dễ ghi nhận trên đường phổ thu được.

Còn trong các kết quả của huỳnh quang thu được theo nhiệt độ ủ (hình 6), ta có thể thấy một thay đổi rất lớn khi mẫu được ủ tới 1000°C, đó là dải huỳnh quang dưới 500nm đã gần như không còn được trông thấy nữa, mà thay vào đó xuất hiện dải huỳnh quang mới được dịch về phía năng lượng thấp hơn 550-800nm



Hình 6: Phổ huỳnh quang của thủy tinh Silica.Cr^{3+}.500ppm Theo nhiệt độ ủ

3. Thảo luận kết quả và giải thích

Từ các kết quả đo phổ hấp thụ với mẫu thủy tinh Silica chưa qua xử lý nhiệt, có thể thấy hai dải hấp thụ trên ứng với vùng hấp thụ của ion Crom ở trạng thái hoá trị 3+ nằm ở các vị trí có đối xứng bát diện, với dải 420-440mm ứng với chuyển dời hấp thụ $4A_2 \rightarrow 4T_1$, còn dải 600-620mm ứng với chuyền dời hấp thụ $4A_2 \rightarrow 4T_2$.

Tuy nhiên, khi thủy tinh Silica này được ủ sau 800°C, đã xuất hiện một số dải hấp thụ mới đáng lưu ý, đó là vùng 225-280mm và 330-350mm. Theo [3] thì dây chính là 2 dải hấp thụ đặc trưng cho Cr^{+6}.

Khi nhiệt độ ủ đạt tới 1000°C, Ta cũng thấy một dải hấp thụ mới trong vùng 450nm-470nm mà với những xử lý nhiệt từ 800°C trở xuống chưa thấy được. Cũng theo [3], dải hấp thụ này có thể được tạo bởi sự liên kết với Crom có hoá trị +4. Cũng tại nhiệt độ ủ này, hai dải hấp thụ đặc trưng cho Cr^{3+} tại 420-440nm và 600-620nm gần như không cn quan sát được nữa . Điều này cũng là hợp lý để lý giải, bởi dưới tác dụng của nhiệt độ cao, đã có sự chuyển hoá trị của Crom ban đầu từ +3 sang hoá trị +6 và +4. Do đó lượng Crom có hoá trị +3 cũng sẽ giảm thiểu và đã khiến sự quan sát phổ hấp thụ đặc trưng của nó trở nên khó hơn.

Ta cũng thấy được quá trình xử lý nhiệt đã đem lại những kết quả tốt hơn cho vật liệu thủy tinh Silica này, đó chính là sự mở rộng vùng truyền qua đối với vùng tử ngoại, một đặc tính quí giá mà chỉ các tinh thể và thủy tinh hoàn hảo có nền SiO_2 mang lại.

Đối với phổ huỳnh quang, có thể thấy sự thay đổi rất lớn của mẫu thủy tinh Silica có pha tạp Crom sau khi ủ 1000^{o}C. Có thể thấy 2 đặc điểm của phổ này, đó là dải huỳnh quang rất rộng, phân bố từ 570 đến 800mm.

Đối chiếu với bản đồ Tanabe - Sugcano ta có thể đoán rằng các mẫu sol - gel sau khi ủ này cho đa số các ion Cr nằm ở phía trường tinh thể yếu. Chính các đặc điểm cấu trúc phổ huỳnh quang nói trên có thể là tiền đề vật lý để chế tạo các laser rắn có thể thay đổi tần số bởi vật liệu thủy tinh Silica có pha tạp Crom.

4. Kết luận

Sau khi xử lý nhiệt 100^{0}C, các mẫu gel SiO_2:Cr sẽ tạo ra các cấu trúc bền vững và ổn định hơn về đặc tính quang học. Nó tạo ra các đặc tính của vật liệu sol-gel tiến gần với những đặc tính của vật liệu tinh thể và thủy tinh hoàn hảo của SiO_2 cùng loại. Tuy nhiên, trường tinh thể đó vẫn đủ yếu để các ion Cr^{3+} phát huỳnh quang dải rộng.

Đã quan sát được sự sự biến đổi hoá trị của ion Cr^{3+} trong nền SiO_2 Sol-Gel sau khi được xử lý ở nhiệt độ cao, khoảng từ 800^{0}C, với các hoá trị được tìm thấy là +4 và hoá trị +6. Đó chính là nguyên nhân đã làm thay đổi tâm màu trong thủy tinh, khiến mẫu Silica sol-gel này có màu vàng sau khi được ủ 1000^{0}C. Đây là vấn đề cũng đang còn tranh cãi giữa một số tác giả khác nhau [3, 4] gần đây. Để khẳng định thêm sâu vấn đề này chúng tôi cần phải tiến hành các thí nghiệm tiếp theo nữa.

Tài liệu tham khảo

1. C.L. Kanth, B.V. Ragavaiah, B. A. Rao, N. Veeraiah J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 90, 2005, 97-113.
2. R. Reisfeld, Materialo Science and Engineering 71, 1985, 375-382
3. W. Streck, D. J. Deren, E.Lukowiak, J. Hankra V. Gaishun, H. Brubis, A. Bednarkie Wicz J. Non Grys. Sol. 288 20012, 56-65
4. S. R. Ramanan, D. Ganguli J. Non Gufs Sol, 212 1997 (299 - 302)
5. A.B.P.Lever.InorganicElectronic Spectroscopy Elsevier Publishing Company, 1968.

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG ORMOSIL

Vũ Thị Thùy Dương [a*], Khúc Quang Đạt [b], Nghiêm Thị Hà Liên [a], Nguyễn Xuân Nghĩa [c], Nguyễn Tất Thành [c], Trần Hồng Nhung [a]

[a)] *Viện Vật lý và Điện tử, 10 Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội*
[b)] *Trường ĐH Khoa học Tự nhiên Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội*
[c)] *Viện Khoa học Vật liệu, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

Tóm tắt: Màng mỏng ormosil đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel trên cơ sở các precusor Methyl Triethoxysilane (MTEOS) và Phenyl Triethoxy-silane (PhTEOS). Cấu trúc hóa học của màng được xác định bằng phổ tán xạ Raman và hấp thụ hồng ngoại. Các phép đo phổ hấp thụ và huỳnh quang của mẫu pha tâm màu Rhodamine B cho thấy các tâm màu phân tán tốt trong nền rắn, điều này cho phép tiên đoán về khả năng ứng dụng của màng ormosil pha chất màu cho laser tích hợp.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, vật liệu Ormosil (Organically modified silicate) chế tạo bằng phương pháp sol-gel đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu bởi các ứng dụng cho linh kiện quang học [1,2,4]. Màng mỏng ormosil chế tạo bằng phương pháp sol-gel có chất lượng phụ thuộc nhiều vào tốc độ thủy phân và ngưng tụ, nói cách khác là vào tỷ lệ của thành phần các chất tham gia như precusor, dung môi, lượng nước và độ pH của môi trường [3,5].

Trong báo cáo này chúng tôi trình bày các kết quả chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của màng mỏng ormosil trên cơ sở các precusor Methyl Triethoxysilane (MTEOS) và Phenyl Triethoxysilane (PhTEOS).

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo mẫu.

Các màng mỏng ormosil được chế tạo bằng phương pháp sol-gel từ precusor ban đầu là MTEOS và PhTEOS có công thức tương ứng là (CH_3-Si-(O-C_2H_5)$_3$) và (C_6H_5-Si-(O-C_2H_5)$_3$). Dung môi dùng trong quá trình chế tạo mẫu được lựa chọn là ethanol-là một chất sinh ra trong quá trình thủy phân và ngưng tụ của các precursor. Các precusor được khuấy từ trong dung môi, sau đó cho nước cất 2 lần đã được axit hóa bằng axit HCl với nồng độ là 0,04N nhằm tăng tốc độ phản ứng thủy phân và khuấy từ thêm 1 giờ. Dung dịch nhận được sau khi khuấy từ tiếp tục để ổn định trong khoảng 1 giờ. Sau đó dung dịch được pha thêm một lượng bazơ để tăng tốc độ

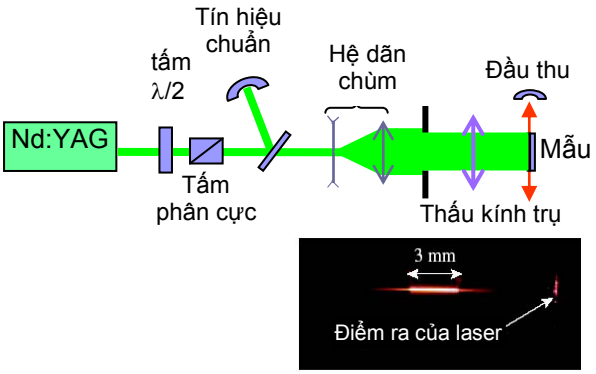
* E-mail: vtduong@iop.vast.ac.vn

ngưng tụ. Thành phần tỷ lệ các dung dịch trải màng được trình bày trong bảng 1. Các dung dịch được làm với các thành phần nước axit và bazơ khác nhau nhằm tìm hiểu ảnh hưởng của tốc độ thủy phân và ngưng tụ lên chất lượng của màng. Ngoài ra thời điểm trải màng cũng là một thông số được quan tâm nghiên cứu. Các màng được trải bằng phương pháp quay ly tâm với tốc độ 1000 vòng/phút, sau đó xấy khô ở nhiệt độ 40÷50^{o}C. Sau khi đã xác định được quy trình chế tạo màng nền, màng mỏng pha tâm mầu được chế tạo bằng cách đưa các tâm mầu Rhodamine B vào dung dịch nền trước khi trải màng với nồng độ 1.10^{-3} M/l .

2.2. Đo đạc.

Các mẫu màng ormosil đã chế tạo đều được khảo sát cấu trúc và tính chất quang bằng các kỹ thuật khác nhau. Phổ tán xạ Raman được đo trên máy micro-Raman LAMBRAM trong vùng 100 ÷ 4000 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng với nguồn kích laser He-Ne 632,8 nm. Phổ hấp thụ hồng ngoại được đo trên máy FTIR Nicolet (CHLB Đức) trong vùng từ 400 ÷ 4000 cm^{-1}. Bề mặt và độ dày mẫu được khảo sát trên thiết bị Alpha-step IQ. Chiết xuất màng được đo bằng thiết bị PRISM TOURNER.

Các mẫu chứa tâm màu được đo phổ huỳnh quang trên máy quang phổ FL3-22 Jobin-Yvon, kích bằng đèn Xenon bước sóng 532 nm. Hiệu suất laser được xác định trên hệ đo có cấu hình như trong hình 1 với nguồn bơm laser Nd-YAG 532nm 10Hz.

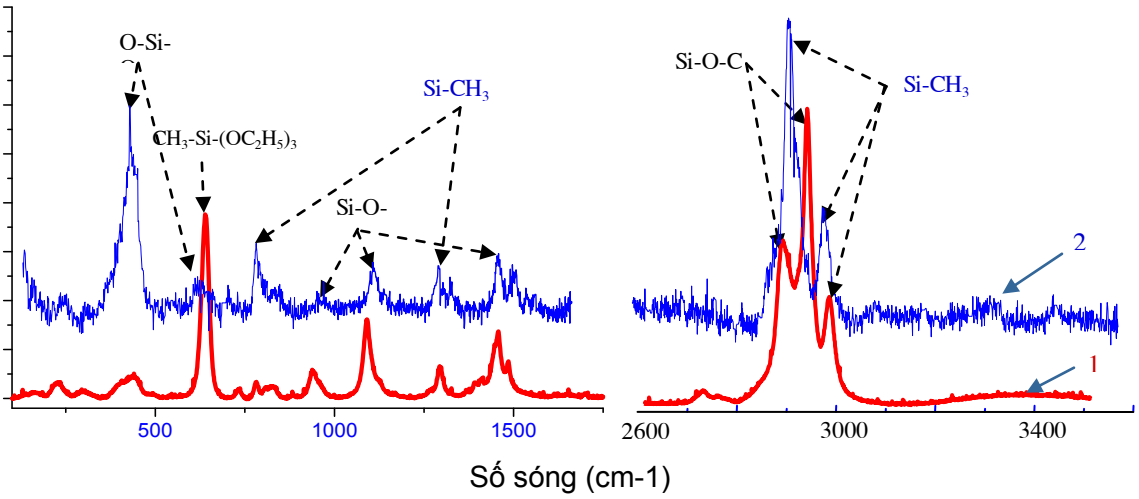


Hình 1: Cấu hình đo đặc trưng laser của mẫu và ảnh chụp điểm ra của laser trên màng PhTEOS

3. Kết quả

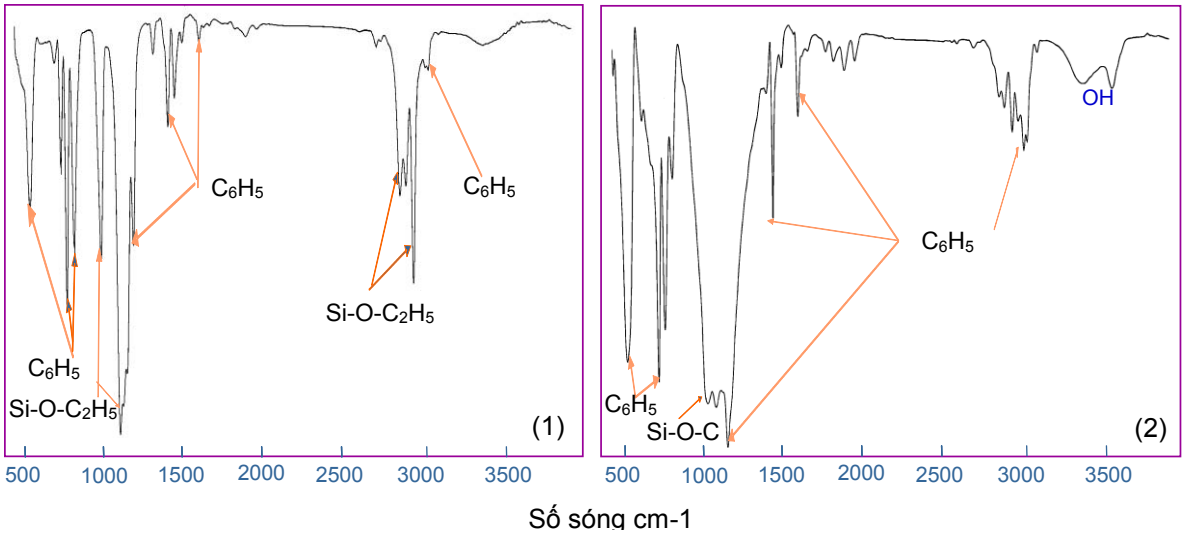
Kết quả đo phổ Raman (hình 2) của phân tử MTEOS bao gồm 3 nhóm vạch chính: nhóm 1 được quy cho dao động của phân tử MTEOS là vạch 639 cm^{-1}, nhóm 2 là các vạch đặc trưng cho dao động Si-O-C_2H_5, đó là: 937, 1090, 1456, 1487, 2886 và 2930 cm^{-1}, nhóm 3 gồm các vạch 1297, 2913 và 2976 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của nhóm methyl CH_3 liên kết trực tiếp với nguyên tử Si. Phổ Raman của mẫu màng gồm 3 nhóm vạch chính: nhóm 1 là vạch 480 cm^{-1} có cường độ rất mạnh đặc trưng cho dao động của liên kết Si-O-Si và dải phổ 700-800 cm^{-1} là dao động của mạng (network) SiO_2. Nhóm 2 gồm các vạch 1090, 1456, 1487, 2886, 2930 cm^{-1} là các nhóm vạch đặc trưng cho các dao động của CH_2, CH_3 trong liên kết Si-OC_2H_5 còn dư trong mẫu. Nhóm 3 gồm các vạch 794, 1297, 2913, 2976 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của nhóm methyl CH_3 liên kết trực tiếp với nguyên tử Si. Kết quả phân tích phổ micro-Raman cho thấy các màng mỏng chế tạo được là một mạng SiO_2 xốp với các nhóm hữu cơ CH_3 liên kết trực tiếp với nguyên tử Si nằm trên bề mặt lỗ xốp.

Hình 3 là phổ hấp thụ hồng ngoại của phân tử precusor PhTEOS (hình 3.1) và mẫu màng PhTEOS (hình 3.2). Phổ hồng ngoại của phân tử PhTEOS bao gồm các vạch đặc trưng cho dao động C_6H_5 liên kết trực tiếp với nguyên tử Si: 501, 741,



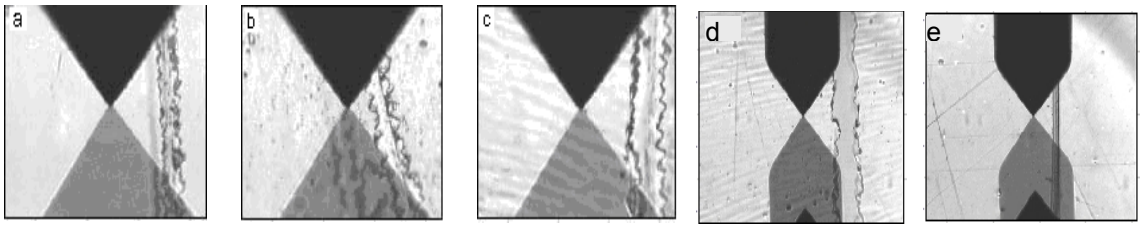
Hình 2: Phổ tán xạ Raman: 1- phân tử MTEOS,
2- màng mỏng làm từ MTEOS với tỷ lệ (mol) Pr: dung môi: nước = 1:2:1,5

788, 1168, 1432,1590, 3077 cm^{-1} và các vạch đặc trưng cho dao động Si-O-C_2H_5 : 963, 1082, 2905, 2926, 2977 cm^{-1}. Phổ hồng ngoại của mẫu màng PhTEOS (hình 3.2) cho thấy cường độ của các vạch đặc trưng cho dao động Si-O-C_2H_5 giảm mạnh chứng tỏ quá trình phản ứng thủy phân và ngưng tụ đã xảy ra. Không quan sát được vạch đặc trưng cho dao động của mạng SiO_2 trên phổ hồng ngoại. Điều này được giải thích bởi việc các dao động đối xứng qua tâm bị cấm trong phổ hồng ngoại [6].



Hình 3: Phổ hấp thụ hồng ngoại: (1) - phân tử PhTEOS, (2) - màng mỏng làm từ PhTEOS

Hình thái bề mặt, độ dày, độ mấp mô của các màng mỏng đã chế tạo được trình bày trong bảng 1 và minh họa trên hình 4. Mẫu làm từ MTEOS cho thấy màng làm với tốc độ thủy phân trung bình (r=2) cho bề mặt mịn. Màng làm với tốc độ thủy phân và ngưng tụ chậm có các hạt trên bề mặt, có thể do trong dung dịch vẫn còn nhiều đám oligome chưa liên kết tạo thành khung polyme nên sau khi trải màng sẽ tạo thành hạt. Với những mẫu có cùng tỷ lệ MTEOS : C_2H_5OH : H_2O thì mẫu nhiều amin sẽ có độ dày lớn hơn mẫu ít amin do lượng amin nhiều làm tăng tốc độ ngưng tụ dẫn đến độ nhớt dung dịch lớn nên khi trải màng sẽ cho độ dày cao.



Hình 4: Bề mặt mẫu làm các tỷ lệ Precusor : C_2H_5OH : H_2O là:
Mẫu làm từ MTEOS: a - 1 : 2 : 2 trải sau 0,5 ngày, dày 3,68 µm
b - 1 : 2 : 2 trải sau 1,5 ngày, dày 5,80 µm
c - 1 : 2 : 2 trải sau 2,5 ngày, dày 7,08 µm
Mẫu làm từ PhTEOS: d - 1 : 4 : 3 trải sau 8 ngày, dày 2,25 µm
e - 1 : 4 : 3 trải sau 13 ngày, dày 2,70 µm

Lượng amin quá cao sẽ khó điều khiển được độ dầy và bề mặt màng. Mẫu làm từ PhTEOS cũng cho thấy màng làm với tốc độ thủy phân trung bình và thời điểm trải màng thích hợp sẽ cho bề mặt mịn. Thời gian từ lúc cho bazơ tới khi trải màng quyết định độ nhớt của dung dịch trải màng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng lớn đến bề mặt (độ mấp mô) - chất lượng dẫn sóng của màng, do đó phải lựa chọn thời điểm thích hợp để trải màng. Đây là một vấn đề cần được nghiên cứu định lượng kỹ càng hơn. Chúng tôi đã xác định được quy trình chế tạo màng thích hợp với tốc độ thủy phân và ngưng tụ trung bình, tỉ lệ cụ thể là MTEOS : C_2H_5OH : H_2O : bazơ = 1 : 2 : 2 : 0,02 (mol) với thời gian trải màng sau 0,5 ngày và vận tốc 1000v/p.

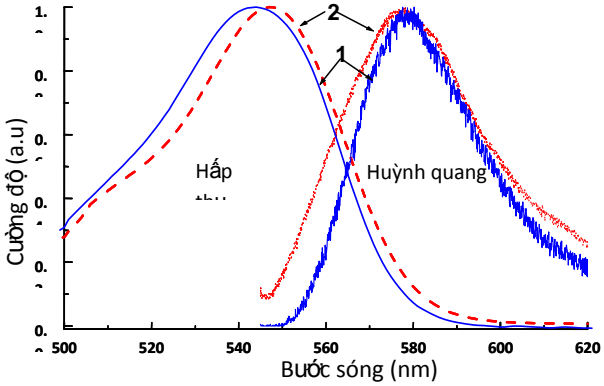
Chiết suất của màng đã chế tạo được xác định đối với màng MTEOS là n=1,43 và của màng PhTEOS là n=1,55 đúng với các giá trị đã được công bố [2].

Bảng 1: Thành phần dung dịch và các thông số của màng MTEOS và PhTEOS

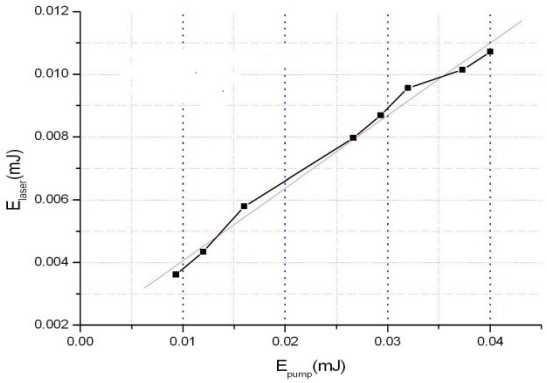
MTEOS (mol)	C_2H_5OH (mol)	H_2O (mol)	Bazơ (mol)	Trải màng sau (ngày)	Độ dầy (µm)	Độ mấp mô (nm)	Đánh giá bề mặt
1	2	1,5	0,015	3	4,69	1,43	xấu, nhiều hạt
				5	4,83	1,43	xấu, nhiều hạt
1	2	1,5	0,02	3,5	4,72		xấu, khuyết tật tụ đám
1	2	1,5	0,025	1	5,59		xấu, nhiều hạt
1	2	2	0,02	0,5	3,68	1,56	mịn, rất ít hạt
				1,5	5,80		mấp mô nhỏ, ít hạt
				2,5	7,08		mấp mô lớn, ít hạt
1	2	2	0,025	0,5	3,71	1,88	mịn, nhiều hạt
				2	8,41		độ mấp mô lớn
1	3	1,5	0,02	11	2,81		xấu, nhiều hạt
1	3	2	0,015	11	1,56		Xấu, nhiều hạt
1	4	3	0.02	0.5			Xấu, nhiều hạt
				4			Xấu, nhiều đám
				8	2,25	0,83	Mịn, rất ít hạt
				13	2,70	1,18	Mịn, rất ít hạt
1	4	2	0.02	0,5			Xấu, nhiều hạt
				4			Xấu, nhiều hạt

4. Khảo sát đặc trưng laser

Phổ hấp thụ và huỳnh quang của chất màu Rhodamine B (RB) trong màng MTEOS và trong dung môi được biểu diễn trên hình 5 cho thấy độ bán rộng và vị trí các đỉnh phổ của phổ hấp thụ và huỳnh quang là tương đương nhau. Điều này không những cho thấy các phân tử màu phân tán tốt trong mạng nền mà còn khẳng định sự tương tác giữa chất màu và nền rắn là yếu.



Hình 5: Phổ hấp thụ và huỳnh quang của RB trong: 1- ethanol, 2- nền MTEOS



Hình 6: Đặc trưng laser của RB trong PhTEOS

Màng PhTEOS có chiết suất n=1,55 cao hơn chiết suất của đế thủy tinh n=1,51, nên màng mỏng PhTEOS chứa tâm màu thỏa mãn điều kiện đòi hỏi của ống dẫn sóng và khuếch đại ánh sáng. Cấu hình đo đặc trưng laser của màng PhTEOS và ảnh chụp điểm ra của laser quan sát trên hình 1. Phép đo đặc trưng laser của RB trong PhTEOS cho hiệu suất chuyển đổi khoảng 0,26% (hình 6).

5. Kết luận

Màng mỏng từ MTEOS và PhTEOS đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel cấu trúc hóa học của màng đã được xác định trên cơ sở các kết quả phổ tán xạ Raman và hấp thụ hồng ngoại. Xác định được quy trình chế tạo cho màng có bề mặt mịn, độ mấp mô thấp, độ dày từ 3 đến 6 µm và phân tán tốt tâm màu hữu cơ. Hiệu suất chuyển đổi laser của chất mầu RB trong nền PhTEOS đạt 0,26%. Mặc dù còn nhiều vấn đề cần nghiên cứu kỹ hơn để nâng cao chất lượng màng nhưng những kết quả ban đầu trên cho phép chúng ta thấy khả năng ứng dụng của màng mỏng ormosil pha chất màu hữu cơ dùng cho laser tích hợp.

Đề tài được thực hiện trong khuôn khổ chương trình nghiên cứu cơ bản nhà nước, đề án số KC01.44.07.04

Tài liệu tham khảo

1. H. Goudket, T.H. Nhung, M. Canva, V.T. Duong, *Spectral and integrated lasingproperties of dye-doped organic and sol-gel polymer matrices*, The Night Asia Pacific Physics Conference, Hanoi, (2004).

2. K.A. Vorotilov, V.A. Vasiljev, M.V. Sobolevsky, N.I. Afanasyeva, *Structure, properiesand applications of phenyl-modified silicate films*, Thin solid films 288, (1996), 57-63.
3. Tang, Fulong; Gan, Fuxi; Zhu, CongshanUhlmann, *Dye-doped optical storage filmsprepared by the sol-gel process*, Sol-Gel Optics III, (1994), Volume 2288-40.
4. A.B. Seddon, *Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials for photonicapplication*, IEE Colloquium on Sol-gel materials for device applications, (1998).
5. X.Li, T.A.King, *Spectroscopic studies of sol-gel derived organically midified silicates*,J. Non-Crystalline Solids 204, (1996), 235-242.
6. V.T.T. Dương, N.T.H. Liên, P.B.Đức, Đ. Quyền, A. Brun, T.H Nhung, V. T Bích,*Nghiên cứu vật liệu quang học lai vô cơ-hữu cơ (Ormosil) bằng phổ dao động,* Hội nghị Vật lý Chất rắn lần thứ IV, (2003).

SYNTHESIS AND STUDY OF OPTICAL PROPETIES OF ORMOSIL THIN FILMS

Vu Thi Thuy Duong [a], Khuc Quang Đat [b], Nghiem Thi Ha Lien [a], Nguyen Xuan Nghia [c], Nguyen Tat Thanh [c], Tran Hong Nhung [a]

[a)] *Institute of Physics & Electronic,, 10 Dao Tan, Badinh, Hanoii*
[b)] *University of natural Science of Hanoi, 19 Le Thanh Tong, Hanoi*
[c)] *Instituteo Materials Science, 18 Hoong Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

Abstract: Ormosil (organically modified silicate) thin films were prepared by the sol-gel method from Phenyl Triethoxysilane (PhTEOS) precursor. Synthesis process of the thin films was monitored by infrared absorption and microRaman spectroscopy. The study of absorption and fluorescences spectra of Rhodamine B, Pyrromenthen 567 dye-doped spin-coating films has enabled us to predict application possibility of the dye-doped ormosil films for the integrated lasers.

***Key words**: photonic materials and devices*

NGHIÊN CỨU HỆ VẬT LIỆU SPIN TỬ Zn-Mn-O BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÁN XẠ RAMAN

Nguyễn Thị Thúy Liễu[a], Phan Thế Long[b], Nguyễn Xuân Nghĩa[c]

[a)] Học viện Công nghệ Bưu chính - Viễn thông, Hà Nội, Việt Nam,
[b)] Khoa Vật lý, Trường Đại học Tổng hợp Bristol, Vương quốc Anh,
[c)] Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội.

Tóm tắt: Hệ vật liệu Zn-Mn-O có hàm lượng Mn khác nhau và pha tạp phospho được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn tại các nhiệt độ khác nhau ($200^o \div 1100^o$ C). Cấu trúc của các mẫu được khảo sát bằng phương pháp tán xạ Raman tại nhiệt độ phòng. Ngoài các đỉnh tương ứng với ZnO, trên phổ Raman của hệ Zn-Mn-O xuất hiện một số đỉnh mới. Nguồn gốc và sự thay đổi đặc trưng phổ của các đỉnh này theo nhiệt độ chế tạo đã được thảo luận chi tiết. Sự phụ thuộc từ độ bão hòa của hệ Zn-Mn-O vào nhiệt độ chế tạo đã được giải thích.

Từ khóa: *Spin tử, từ độ bão hòa, tán xạ Raman.*

1. Mở đầu

Vật liệu bán dẫn từ pha loãng trên cơ sở ZnO hiện đang là hướng nghiên cứu được quan tâm do triển vọng ứng dụng của chúng. Còn rất nhiều vấn đề của loại vật liệu này chưa được giải quyết cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm như nguồn gốc tính sắt từ nhiệt độ phòng, từ độ bão hòa và độ lặp lại thấp. Mới đây, từ độ bão hòa cao đã nhận được trên hệ Zn-Mn-O chế tạo tại nhiệt độ thấp [1]. Một số kết quả nghiên cứu bước đầu đã cho thấy mối liên quan giữa tính sắt từ nhiệt độ phòng với các pha cấu trúc đặc trưng của hệ vật liệu Zn-Mn-O chế tạo ở nhiệt độ thấp. Trong bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu cấu trúc của hệ vật liệu Zn-Mn-O bằng phương pháp tán xạ Raman nhằm làm sáng tỏ mối liên quan giữa từ độ bão hòa nhận được và nhiệt độ chế tạo.

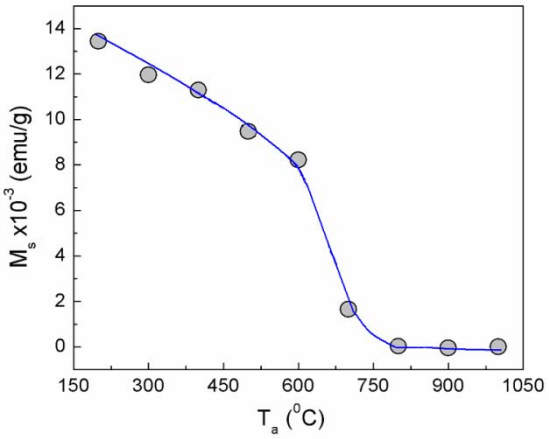
2. Thực nghiệm

Hệ vật liệu Zn-Mn-O có hàm lượng Mn 1 % (mẫu N1) và 2 % (mẫu N2) pha tạp P được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Nguyên liệu sử dụng là các loại bột thương mại ZnO (99,99 %), MnO_2 (99,99 %) và Zn_3P_2 (99,999 %). Việc bổ sung 1 mol % Zn_3P_2 nhằm tạo mẫu có độ dẫn điện loại p. Hỗn hợp bột có thành phần định trước được nghiền bằng máy theo kỹ thuật nghiền ướt trong khoảng 10 giờ, sau đó được tách khỏi nước và sấy khô ở 80^o C. Cuối cùng, hỗn hợp bột được ủ 12 giờ trong không khí tại các nhiệt độ khác nhau trong khoảng $200^o \div 1100^o$C. Nhằm mục đích kiểm tra, các mẫu có tỉ lệ thành phần đúng hợp thức, giàu và nghèo Zn hơn so với spinel $ZnMn_2O_4$ cũng được chế tạo trong cùng điều kiện.

Đường từ trễ của hệ Zn-Mn-O nhận được trên thiết bị SQUID. Phổ Raman tại nhiệt độ phòng được ghi trên hệ micro-Raman LABRAM-1B (Jobin Yvon), sử dụng vạch kích thích 632,8 nm của laser He-Ne. Các phép đo tán xạ Raman được thực hiện trong cấu hình tán xạ ngược. Mật độ công suất kích thích thấp được sử dụng để tránh đốt nóng mẫu. Mỗi mẫu được đo phổ Raman tại 5 điểm khác nhau. Đặc trưng phổ Raman như vị trí đỉnh và độ rộng bán phổ được xác định từ phép làm khớp đồng thời nhiều đỉnh Raman trên phổ bằng hàm Lorentz (đối xứng, bất đối xứng) hoặc hàm hỗn hợp Gauss-Lorentz.

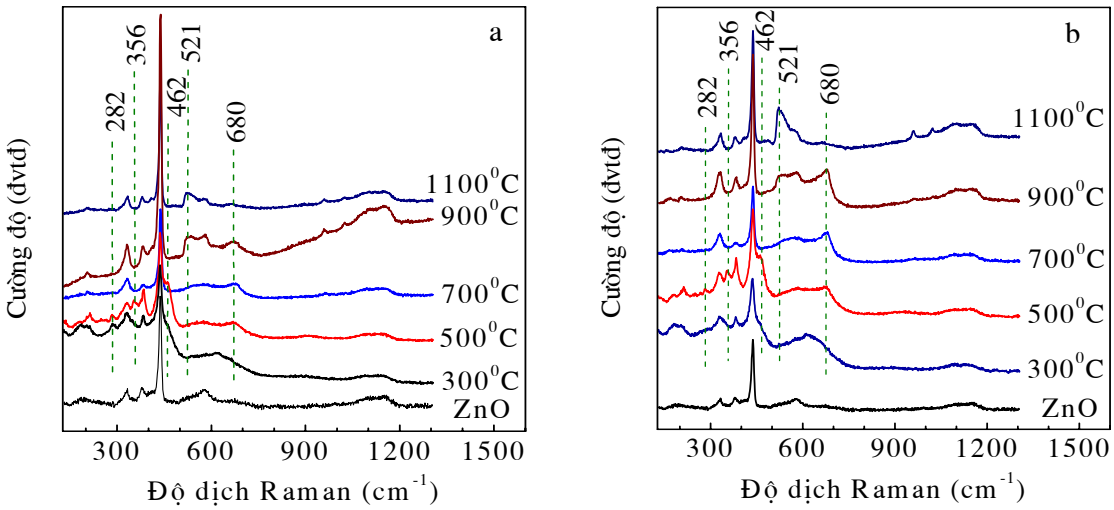
3. Kết quả và thảo luận

Xu hướng thay đổi từ độ bão hòa của mẫu N1 và N2 theo nhiệt độ chế tạo là tương tự nhau và được minh họa trên Hình 1. Mẫu ủ tại 200^0 C có từ độ bão hòa lớn nhất (~ 13,5 x 10^{-3} emu/g).Từ độ bão hòa giảm dần khi tăng nhiệt độ ủ và giảm mạnh bắt đầu từ 600^0 C. Tại các nhiệt độ ủ cao hơn ($800^0 \div 1100^0$ C) mẫu biểu hiện tính thuận từ. Giá trị cao của từ độ bão hòa đối với hệ vật liệu Zn–Mn-O chế tạo tại nhiệt độ thấp cũng đã được công bố trong [1], [2], [3].



Hình 1: Sự thay đổi từ độ bão hòa của hệ Zn–Mn–O theo nhiệt độ ủ (Mẫu N2).

Phương pháp tán xạ Raman đã được sử dụng để khảo sát cấu trúc của hệ Zn–Mn–O ủ tại các nhiệt độ khác nhau trong khoảng $200^0 \div 1100^0$ C. Sự thay đổi phổ Raman của mẫu N1 và N2 theo nhiệt độ chế tạo là tương tự nhau (Hình 2a và 2b). Ngoài các đỉnh Raman tại 197, 330, 380, 410, 438, 540, 580, 665, 990, 1097 và 1151 cm^{-1} như mẫu bột ZnO ủ tại 1100^0 C, trên phổ Raman của hệ Zn-Mn-O ủ trong khoảng nhiệt độ $200^0 \div 600^0$ C xuất hiện các đỉnh mới tại 282, 356, 462 cm^{-1} và các đỉnh 521, 680 cm^{-1} khi ủ tại các nhiệt độ cao hơn.



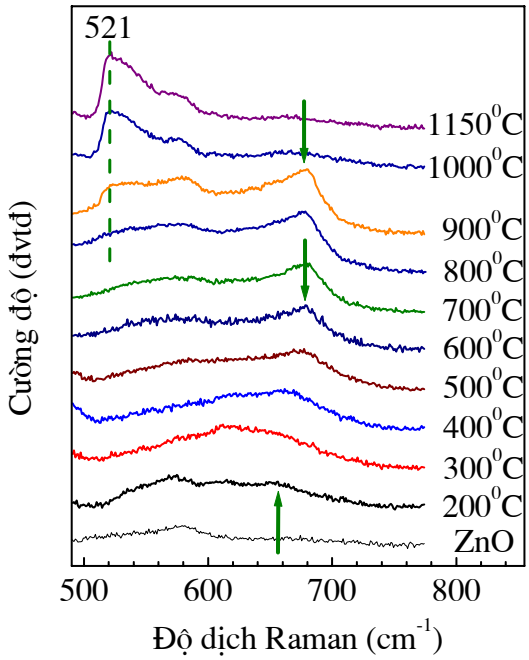
Hình 2. Phổ Raman điển hình của hệ Zn-Mn-O ủ tại các nhiệt độ khác nhau: a) Mẫu N1; b) Mẫu N2

Kết quả kiểm tra cho thấy phổ Raman của hệ Zn-Mn-O không pha tạp P ủ tại nhiệt độ thấp không chứa các đỉnh 282, 356, 462 cm^{-1}. Do đó, các đỉnh Raman này có khả năng liên quan với Zn_3P_2. Ngoài ra, các đỉnh Raman tại 364 và 478 cm^{-1} (tương ứng với liên kết Zn-P và P-O [4]) không xuất hiện trên phổ Raman của các mẫu cho thấy lượng P khuếch tán vào mạng tinh thể ZnO là không nhiều khi thực hiện pha tạp trong hệ hở.

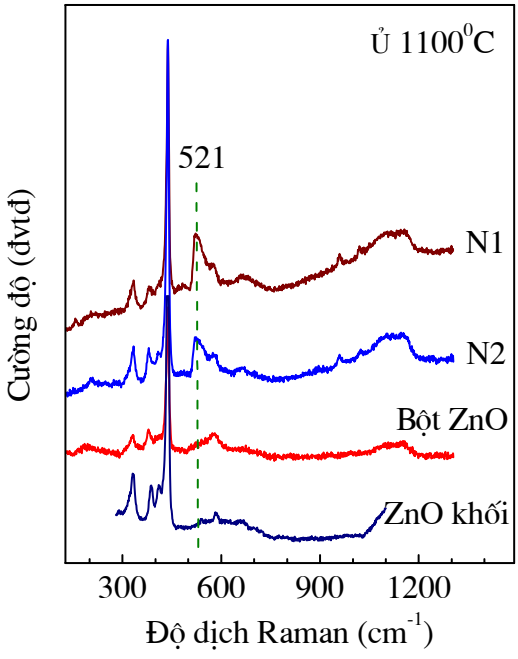
Dải phổ Raman trong khoảng 500 ÷ 800 cm^{-1} thay đổi mạnh theo nhiệt độ ủ (Hình 3). Phổ Raman của bột ZnO ủ tại 1100^0 C được đưa vào hình để so sánh. Có thể nhận thấy sự tăng dần cường độ tương đối của đỉnh Raman 521 cm^{-1} bắt đầu từ nhiệt độ khoảng 800^0 C. Thực tế cho thấy đỉnh 521 cm^{-1} không xuất hiện trên phổ Raman của đơn tinh thể khối ZnO, bột ZnO (Hình 4), nano tinh thể ZnO [5], màng ZnO pha tạp Sb, Ga, Fe [6] nhưng lại quan sát thấy trên phổ Raman của cả nano tinh thể ZnO:Mn [5] và màng ZnO:P [4]. Vì vậy, chưa có cơ sở để khẳng định đỉnh 521 cm^{-1} liên quan với việc pha Mn vào ZnO như được giả thiết trong [5]. Nguồn gốc của đỉnh Raman này hiện còn chưa rõ ràng.

So với đỉnh 521 cm^{-1}, đỉnh Raman tại 657 cm^{-1} (được chỉ bằng mũi tên quay lên trên Hình 3) thay đổi khá phức tạp theo nhiệt độ ủ mẫu: Tăng cường độ và dịch dần về phía số sóng lớn hơn, đạt giá trị 680 cm^{-1} khi ủ mẫu tại nhiệt độ $600^0 \div 700^0$ C. Sau đó vị trí đỉnh hầu như không thay đổi và cuối cùng biến mất tại các nhiệt độ ủ 1000^0 và 1100^0 C. Theo [7] đỉnh Raman tại 659 cm^{-1} đặc trưng cho trạng thái oxy hóa trung gian của Mn (tồn tại đồng thời cả ion Mn^{4+} và Mn^{3+}), còn pha cấu trúc spinel chế tạo ở 500^0 C có đỉnh Raman tại 674 cm^{-1}.

Kết quả kiểm tra phổ Raman của các mẫu ủ tại 1100^0 C và có thành phần hợp thức, giàu và nghèo Zn so với spinel $ZnMn_2O_4$ đã cho thấy vị trí đỉnh Raman phía số sóng cao phụ thuộc mạnh vào độ hợp thức của mẫu: Có giá trị 672 cm^{-1} đối với mẫu nghèo Zn và đạt giá trị lớn nhất 682 cm^{-1} đối với mẫu hợp thức (Hình 5). Trong trường hợp mẫu giàu Zn so với spinel $ZnMn_2O_4$ và ủ tại 1100^0 C dường như



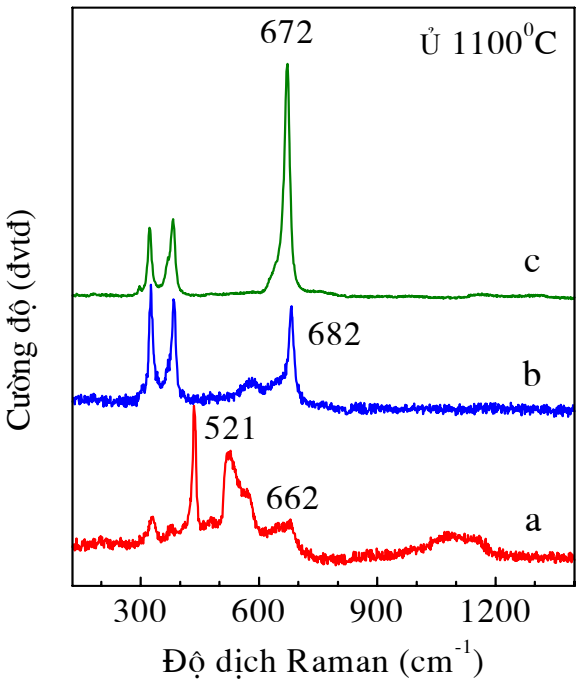
Hình 3. Dải phổ Raman 500 ÷ 800 cm^{-1} của mẫu N2 ủ tại các nhiệt độ khác nhau.



Hình 4. Phổ Raman của tinh thể khối ZnO, bột ZnO và ZnO:Mn

Mn "hòa tan" trong mạng tinh thể ZnO và đường a trên Hình 5 là phổ Raman của ZnO:Mn. Có thể nhận thấy sự xuất hiện đỉnh 521 cm^{-1} và sự tăng cường độ của đỉnh 540, 580 và 665 cm^{-1} so với phổ Raman của bột ZnO ủ tại 1100^o C.

Đánh giá gần đúng tần số dao động của ion Mn khi thay thế vị trí của ion Zn trong mạng tinh thể ZnO theo biểu thức $\omega_{Mn-O} = \omega_{Zn-O}\left[\mu_{Zn-O}/\mu_{Mn-O}\right]^{1/2}$ (khi lấy $\omega_{Zn-O} = 438$ cm^{-1}) cho giá trị $\omega_{Mn-O} = 446$ cm^{-1}. Vì vậy, sự tăng cường độ của các đỉnh Raman này không liên quan với dao động của Mn tại vị trí của Zn trong mạng nền ZnO, mà có khả năng liên quan với bất trật tự về phương diện hình học (phân bố ion Mn) và/hoặc sai hỏng cấu trúc tinh thể của mạng nền ZnO khi có mặt ion Mn. Sự thay thế Mn^{2+} vào vị trí của Zn^{2+} hoàn toàn có khả năng gây ra các sai hỏng cấu trúc trong mạng tinh thể ZnO do bán kính ion của Mn^{2+} (80Å) là lớn hơn bán kính ion của Zn^{2+} (74Å).

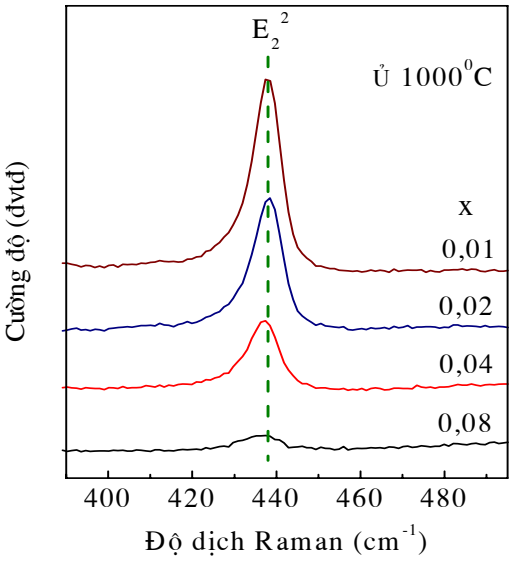


Hình 5. Phổ Raman của mẫu ủ tại 1100^0 C có thành phần giàu Zn (a), đúng hợp thức (b) và nghèo Zn (c) so với spinel $ZnMn_2O_4$.

Quan sát chi tiết cho thấy đỉnh phía số sóng cao trên Hình 3 có dạng bất đối xứng. Sự mở rộng hơn về phía số sóng thấp là do đóng góp của đỉnh 665 cm^{-1} (quá trình tán xạ hai phonon [A_1(LO) + E_1(thấp)] [8]) vào đỉnh 680 cm^{-1} của pha spinel $ZnMn_2O_4$. Tại các nhiệt độ ủ cao (1000^0 và 1100^0 C) sự "hòa tan" của Mn vào mạng tinh thể ZnO làm biến mất pha spinel $ZnMn_2O_4$, và tương ứng là sự biến mất của đỉnh Raman tại 680 cm^{-1}. Khi đó, hệ Zn-Mn-O trở thành vật liệu bán dẫn từ pha loãng $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Như vậy, các phổ Raman nhận được phản ánh sự thay đổi cấu trúc của hệ Zn-Mn-O chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau. Có thể giải thích sự thay đổi dải phổ Raman 500 ÷ 800 cm^{-1} trên Hình 3 như sau: Hỗn hợp bột trước khi ủ nhiệt bao gồm các hạt ZnO và MnO_2 và phổ Raman nhận được là chồng chập phổ Raman của ZnO, của lớp $Zn_xMn_{3-x}O_4$ và của oxide mangan. Mức độ đóng góp của chúng thay đổi theo nhiệt độ ủ mẫu. Tại 200^0 C, Zn bắt đầu khuếch tán vào hạt MnO_2 [7] và sự chuyển trạng thái hóa trị của ion Mn ($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$) xảy ra ngay trên lớp bề mặt của hạt MnO_2. Đỉnh Raman tại 657 cm^{-1} đặc trưng cho chính trạng thái oxy hóa trung gian này. Tại 300^0 C, Zn khuếch tán vào hạt MnO_2 nhiều hơn, hình thành lớp $Zn_xMn_{3-x}O_4$ nghèo Zn và vai phổ 660 cm^{-1} là do sự phủ nhau giữa đỉnh Raman 657 cm^{-1} và đỉnh Raman của lớp $Zn_xMn_{3-x}O_4$. Tại các nhiệt độ ủ cao hơn, lớp $Zn_xMn_{3-x}O_4$ trở nên dày hơn do sự khuếch tán các nguyên tử Zn vào sâu hơn bên trong hạt MnO_2, đồng thời lớp bề mặt hạt MnO_2 giàu Zn hơn, và tương ứng đỉnh Raman đặc trưng cho pha spinel $Zn_xMn_{3-x}O_4$ trội lên và dịch dần về phía số sóng

cao. Quá trình chuyển trạng thái hóa trị $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ kết thúc tại nhiệt độ 600^0 C [7]. Đồng thời lớp bề mặt hạt MnO_2 có thành phần hợp thức $ZnMn_2O_4$, và đỉnh Raman có vị trí tại 680 cm^{-1}. Khi tăng nhiệt độ ủ hơn nữa Zn tiếp tục khuếch tán mạnh vào hạt MnO_2 và từ 1000^o C các nguyên tử Mn "hòa tan" vào mạng ZnO, chiếm vị trí của nguyên tử Zn và có hóa trị +2, làm biến mất đột ngột đỉnh Raman tại 680 cm^{-1}.



Hình 6. Đỉnh Raman tại 438 cm^{-1} của các mẫu $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x = 0,01 ÷ 0,08)

Trong trạng thái "hòa tan" này, hàm lượng Mn ảnh hưởng mạnh lên phổ Raman của vật liệu bán dẫn từ pha loãng $Zn_{1-x}Mn_xO$. Trên hình 6 so sánh đỉnh Raman 438 cm^{-1} của các mẫu $Zn_xMn_{1-x}O$ có hàm lượng Mn khác nhau (x = 0,01 ÷ 0,08) được ủ nhiệt tại 1000^0 C. Khi tăng hàm lượng Mn đỉnh Raman 438 cm^{-1} dịch và mở rộng bất đối xứng về phía số sóng nhỏ hơn, đồng thời cường độ bị giảm khá mạnh.

Như trình bày ở trên, sự thay thế nguyên tử Mn vào vị trí của nguyên tử Zn trong mạng tinh thể ZnO gây ra bất trật tự cấu trúc, phá vỡ tính đối xứng tịnh tiến của mạng và các phonon với $q \neq 0$ cũng có thể đóng góp vào phổ Raman (tương tự như hiệu ứng kích thước hữu hạn). Sự dịch đỉnh Raman về phía số sóng thấp và sự mở rộng vạch phổ do hiệu ứng bất trật tự trong dung dịch rắn ba thành phần $Zn_xMn_{1-x}O$ có thể giải thích dựa trên mô hình tương quan không gian [9]: Trong tinh thể lý tưởng hàm tương quan không gian của phonon mở rộng trong miền vô hạn. Tuy nhiên, trong vật liệu $Zn_xMn_{1-x}O$ miền tương quan không gian của phonon trở nên hữu hạn do thăng giáng thế gây bởi sự bất trật tự cấu trúc trong dung dịch rắn này.

Thông qua sự thay đổi cấu trúc và kèm theo là sự thay đổi hóa trị của ion Mn, có thể giải thích sự thay đổi từ độ bão hòa của hệ Zn-Mn-O theo nhiệt độ chế tạo mẫu. Phần lớn các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng pha oxit mangan đơn lẻ và pha spinel không có tính sắt từ. Tính sắt từ nhiệt độ cao được gây ra bởi tương tác trao đổi kép trong pha chứa đồng thời cả ion Mn^{3+} và ion Mn^{4+}. Pha này luôn tồn tại trên bề mặt khuếch tán Zn trong hạt MnO_2 tại các nhiệt độ ủ $200^o \div 600^o$ C. Sự thu hẹp diện tích bề mặt khuếch tán Zn khi tăng nhiệt độ ủ chính là nguyên nhân làm giảm từ độ bão hòa trong khoảng $200^o \div 600^o$ C. Sự giảm mạnh từ độ bão hòa ở $600^o \div 700^o$ C là do trong khoảng nhiệt độ này MnO_2 hầu như chuyển hoàn toàn thành Mn_2O_3 và/hoặc spinel $Zn_xMn_{3-x}O_4$. Tại các nhiệt độ ủ cao hơn sự khuếch tán của cả Zn và Mn xảy ra mạnh, tạo ra vật liệu bán dẫn từ pha loãng $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Vật liệu $Zn_{1-x}Mn_xO$ có độ dẫn điện loại p được dự đoán có tính sắt từ tại nhiệt độ phòng do tương tác trao đổi p-d [10]. Thực tế đã không quan sát thấy tính sắt từ nhiệt độ phòng đối với các mẫu chế tạo tại nhiệt độ cao. Nguyên nhân có thể do nồng độ P trong mẫu thấp và sai hỏng cấu trúc của mạng ZnO pha Mn.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu phổ Raman của hệ vật liệu Zn-Mn-O đã cho phép giải thích sự phụ thuộc giá trị từ độ bão hòa vào nhiệt độ chế tạo. Sự giảm dần từ độ bão hòa trong khoảng nhiệt độ ủ $200^o \div 600^o$ C là do sự giảm dần thể tích của pha chứa đồng thời cả ion Mn^{3+} và ion Mn^{4+} tại bề mặt khuếch tán Zn trong hạt MnO_2 khi tăng nhiệt độ ủ trong khoảng này. Trong khi đó sự giảm mạnh từ độ bão hòa của các mẫu chế tạo tại $600^o \div 700^o$ C gây ra bởi sự chuyển hầu như hoàn toàn MnO_2 thành Mn_2O_3 và/hoặc tạo thành spinel $Zn_xMn_{3-x}O_4$. Các mẫu chế tạo tại các nhiệt độ cao hơn 700^o C không có tính sắt từ tại nhiệt độ phòng mà nguyên nhân có thể do nồng độ lỗ trống không đạt được giá trị cần thiết và sai hỏng cấu trúc trong vật liệu $Zn_{1-x}Mn_xO$, làm giảm độ linh động của các hạt tải tự do.

Công trình được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu Khoa học – Công nghệ cấp Học viện Công nghệ Bưu chính - Viễn thông năm 2006.

Tài liệu tham khảo

1. P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring, *Nature Materials*, **2** (2003), 673.
2. D. C. Kundalya, S. B. Ogale, S. E. Lofland, S. Dhar, C. J. Metting, S. R. Shinde, Z. Ma, B. Varughese, K. V. Ramanujachary, L. Salamanca-Riba, T. Venkatesan, *Nature Materials*, **3** (2004), 709.
3. S. Kolesnik, B. Dabrowski, *J. Appl. Ph*ys. **96** (2004), 5379.
4. J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, S. M. Liu, Y. D. Zheng, R. Zhang, Y. Shi, Q. Chen, H. Q. Yu, Y. D. Ye, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006), 101905.
5. L. W. Yang, X. L. Wu, G. S. Huang, T. Qiu, Y. M. Yang, *J. Appl. Phys.* **97** (2005), 014308.
6. C. Budesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kadaishev, M. Lorentz, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003), 1974.
7. M. A. Garcia, M. L. Ruiz-Gonzalez, A. Quesada, J. L. Costa-Kramer, J. F. Fernandez, S. J. Khatib, A. Wennberg, A. C. Caballero, M. S. Martin-Gonzalez, M. Villegas, F. Briones, J. M. Gonzalez-Calbet, A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 217206.
8. J. B. Wang, H. M. Zhong, Z. F. Li, Wei Lu, *j. Appl. Phys.* **97** (2005), 086105.
9. P. Parayanthal, F. H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984), 1822.
10. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferand, *Science* **287** (2000), 1019.

TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA ĐƠN TINH THỂ $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$

Ngô Thu Hương*

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội.

1. Mở đầu

Các vật liệu nhiệt điện như Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, và Sb_2Se_3 là các vật liệu được sử dụng rộng rãi ở nhiệt độ phòng. Từ những năm 1960 trở lại đây, có rất nhiều nhóm các nhà khoa học đi sâu vào nghiên cứu về hiện tượng nhiệt điện của các vật liệu bán dẫn loại n và loại p. Những nhà nghiên cứu đã cố gắng tìm cách làm tăng hệ số phẩm chất (Z) cũng như tích số ZT của vật liệu ở nhiệt độ cao và nhiệt độ phòng bằng nhiều phương pháp chế tạo mẫu khác nhau cũng như thay đổi thành phần của vật liệu, tìm cách đưa chúng vào ứng dụng ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng [1-4]. Nhiều vật liệu nhiệt điện có hệ số phẩm chất rất cao ở nhiệt độ cao đã được phát hiện [5]. Gần đây, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tìm ra một họ vật liệu $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3+\delta}$ (6N) đạt hệ số phẩm chất cao, đặc biệt là mẫu có thành phần Te dư δ=0,259 có ZT = 1,2 và hệ số Seebeck đạt 500 μV/K ở nhiệt độ 200 K [6]. Tuy nhiên, việc nghiên cứu đồng thời tính chất nhiệt điện cũng như tính chất quang của loại vật liệu này chưa được thực hiện một cách tỉ mỉ.

Trong công trình này, chúng tôi đi sâu vào khảo sát tính chất cấu trúc, tính dị hướng của vật liệu nhiệt điện $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ loại n cũng như tính chất quang của chúng.

2. Thực nhiệm

Đơn tinh thể $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$ được chế tạo bằng phương pháp Gradient-Freeze từ các vật liệu Bi, Te, Sb ban đầu có độ sạch 4N. Hỗn hợp Bi, Te, Sb theo thành phần hợp thức được cho vào ống thạch anh hàn kín hai đầu với áp suất 1x 10^{-5} Torr. Hỗn hợp được nung nóng chảy ở 610 ^oC trong 12 giờ và làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Quá trình được lặp lại 3 lần và có sự đảo đầu ống để tạo ra sự đồng nhất trong quá trình nung vật liệu. Cuối cùng đơn tinh thể được nuôi với tốc độ 1,25 mm/giờ và với gradient nhiệt độ là 40 K/cm.

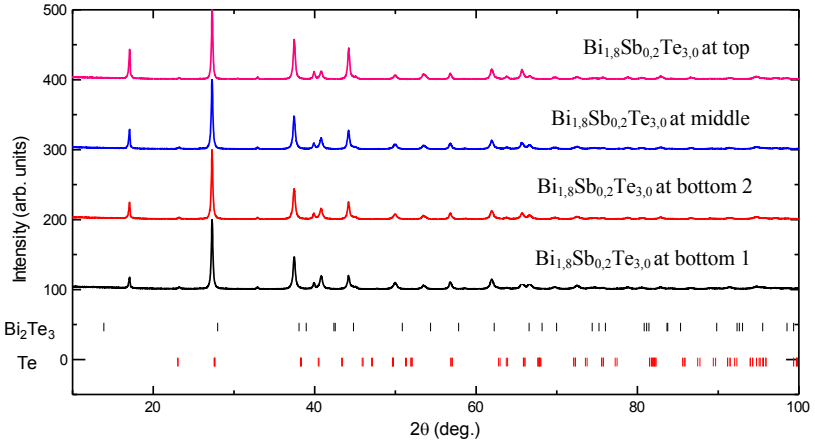
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột được đo trên máy Rigaku RINT 2000 dùng bức xạ CuKα. Hệ số Seebeck, điện trở suất, độ dẫn nhiệt của các mẫu dọc theo trục a và trục c được đo trong dải nhiệt độ từ 4,2 K đến 300K trên hệ đo PPMS (Physical Property Measurment System). Phép đo Hall được đo trong từ trường 0,6

* E-mail: huongnt_kvl@vnu.edu.vn

Tesla trong dải nhiệt độ từ 77 K đến 300 K theo cả hai trục *a* và *c*. Phổ tán xạ Raman được đo trên máy Jobin Yvon Ramanor T64000 với công suất 100 mW.

3. Kết quả và thảo luận

Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$ được đo tại 3 vị trí đầu, giữa và cuối của thỏi đơn tinh thể được đưa ra trên hình 1. Hầu hết các đỉnh đều ứng với đỉnh của pha Bi_2Te_3 chứng tỏ mẫu là đơn pha và khá đồng nhất tại ba vị trí trên thỏi đơn tinh thể. Khi so sánh phổ tia X của mẫu chúng tôi chế tạo được với phổ chuẩn của vật liệu Bi_2Te_3 và phổ chuẩn của Te ta thấy không xuất hiện một đỉnh nào của Te chứng tỏ mẫu hoàn toàn là đơn pha. Hằng số mạng được tính thông qua phép phân tích Rietveld. Kết quả thu được a = 4,377 Å và c = 30,419 Å. Tất cả các mẫu dùng để đo các tính chất điện và quang đều được cắt từ vị trí giữa theo cả hai trục *a* và *c* của thỏi đơn tinh thể.

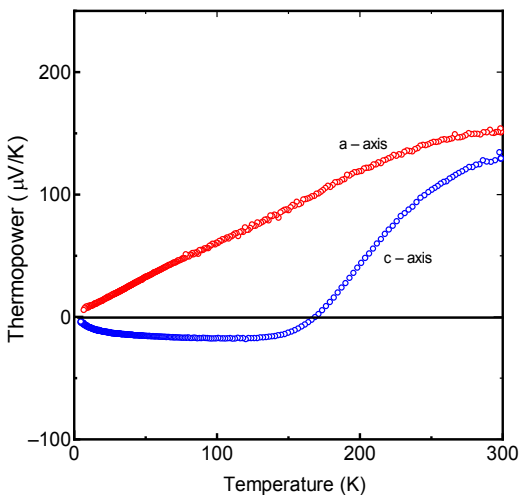


Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu tại ba vị trí: đầu, giữa và cuối của đơn tinh thể.

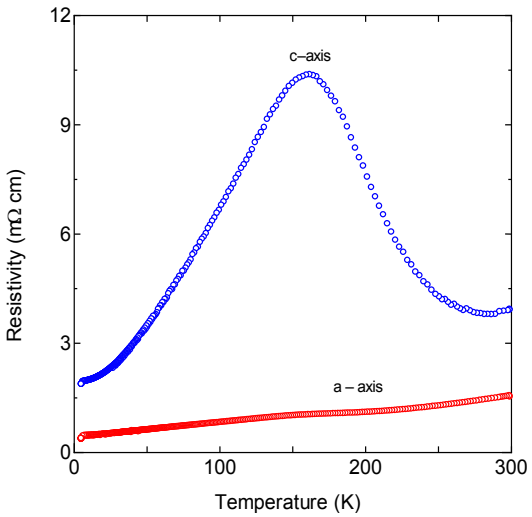
Sự phụ thuộc của hệ số Seebeck (α) vào nhiệt độ được đưa ra trên hình 2. Hệ số Seebeck tăng khi nhiệt độ tăng và đạt giá trị 150 μV/K ở nhiệt độ phòng khi đo dọc theo trục *a*. Trong khi đó, với mẫu đo dọc theo trục *c* thì giá trị α thấp hơn và có sự chuyển dấu từ dương sang âm xung quanh nhiệt độ 150 K. Như vậy ta thấy rõ ràng có sự xuất hiện của tính dị hướng trong mẫu.

Hình 3 là đồ thị sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở suất dọc theo trục *a* và *c*. Giá trị điện trở suất dọc trục *a* nhỏ hơn rất nhiều so với điện trở suất dọc trục *c*. Hơn nữa xung quanh giá trị nhiệt độ 150 K, giá trị điện trở suất dọc trục *c* có cực đại và đạt giá trị cỡ 10 mΩcm. Sự xuất hiện cực đại và dị hướng có thể giải thích là do trong mẫu đồng thời tồn tại cả hai loại phần tử tải điện tử và lỗ trống.

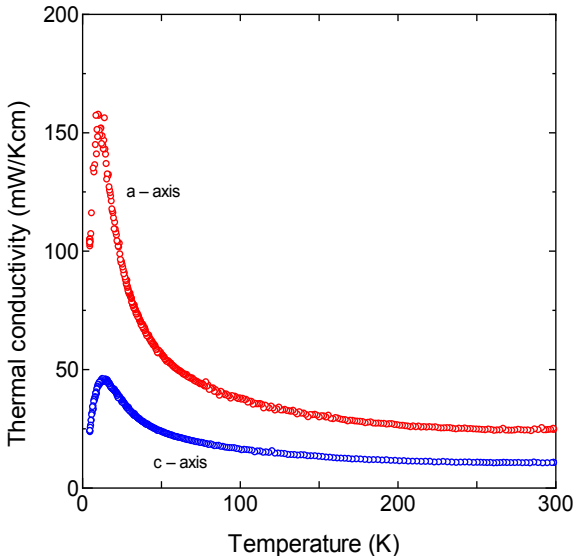
Hình 4 là sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số dẫn nhiệt dọc theo hai trục *a* và *c*. Hệ số dẫn nhiệt ở nhiệt độ phòng của mẫu dọc theo trục *a* lớn gấp đôi so hệ số dẫn nhiệt của mẫu đo dọc theo trục *c*. Trên cả hai đường, xuất hiện cực đại xung quanh giá trị nhiệt độ 30 K. Khi tính sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dẫn nhiệt phonon (κ_{ph}) ta thấy: ở nhiệt độ dưới 50 K, $1/\kappa_{ph}$ tuân theo cơ chế tán xạ điện tử - phonon; khi nhiệt độ nằm trong khoảng 50 K và 200 K, $1/\kappa_{ph}$ tỷ lệ thuận với nhiệt độ và tuân theo quá trình Umklapp; ở nhiệt độ cao hơn 200 K nó tuân theo cơ chế khuếch tán ambipolar.



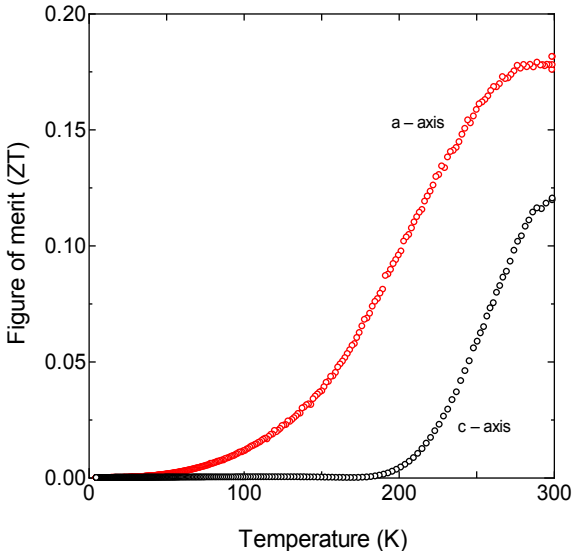
Hình 2: Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số Seebeck dọc theo trục a và c.



Hình 3: Sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở suất dọc theo trục a và c.



Hình 4: Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số dẫn nhiệt dọc theo trục a và c.



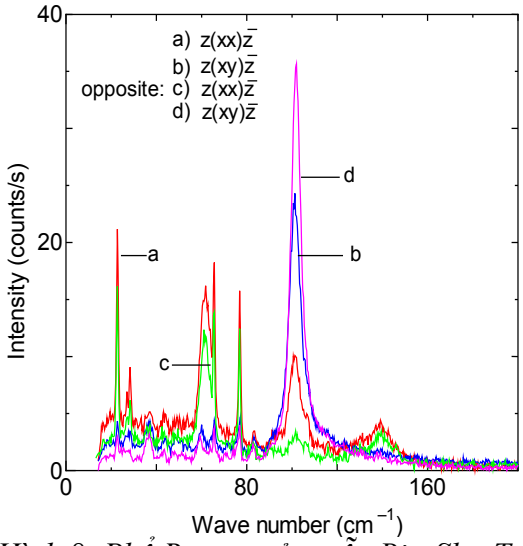
Hình 5: Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số phẩm chất dọc theo trục a và c.

Giá trị *ZT* được tính từ các kết quả thực nghiệm của hệ số Seebeck, điện trở suất và hệ số dẫn nhiệt (hình 5). Từ đồ thị ta thấy ở nhiệt độ phòng giá trị *ZT* đạt 0,175 và 0,125 tương ứng với trục *a* và trục *c*. Khi so sánh các giá trị này với giá trị của mẫu Bi_2Te_3 [7] hoặc mẫu $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$ 6N [6] chúng đều nhỏ hơn. Điều đó chứng tỏ độ sạch của vật liệu ban đầu cũng như công nghệ chế tạo mẫu có ảnh hưởng rất lớn đến hệ số phẩm chất của mẫu. Nhưng ở đây, mục đích chính của chúng tôi đi sâu vào nghiên cứu tính dị hướng của vật liệu do vậy mục đích tăng tích số *ZT* không phải là mục tiêu hàng đầu. Ở nhiệt độ thấp (dưới 200 K), *ZT* giảm rất nhanh dần đến không điều đó cho thấy với mẫu $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$ này chỉ được ứng dụng ở vùng nhiệt độ phòng.

Để tiến hành khảo sát đồng thời các tính chất điện của vật liệu này, chúng tôi đã tiến hành đo hệ số Hall trong từ trường 0,6 Tesla trong dải nhiệt độ từ 77 K đến 300

K với dọc theo trục *a* và *c*. Hằng số Hall là một đại lượng phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ. Trùng với kết quả đo hệ số Seebeck, hằng số Hall dọc theo trục *c* cũng có sự đổi dấu xung quanh nhiệt độ 150 K. Nồng độ hạt tải đo dọc trục *a* và *c* đạt cỡ 1,5x 10^{19} cm^{-3} ở nhiệt độ phòng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành đo phổ tán xạ Raman của mẫu dọc theo trục *a* ở cả hai mặt của mẫu hình hộp và đo theo hai cấu hình $z(xx)\bar{z}$ và $z(xy)\bar{z}$. Từ kết quả thực nghiệm chúng tôi thấy, khi mẫu đo theo cấu hình $z(xx)\bar{z}$ thì trên phổ Raman xuất hiện ba đỉnh với số sóng tương ứng là 64, 101 và 138 cm^{-1}. Ba đỉnh này tương ứng với A^1_{1g}, E^2_g và A^2_{1g} trong phonon mốt. Còn khi đo theo cấu hình $z(xy)\bar{z}$ chỉ xuất hiện một đỉnh với số sóng 101 cm^{-1} tương ứng với đỉnh E^2_g trong phonon mốt.



Hình 8: Phổ Raman của mẫu $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$ ở nhiệt độ phòng.

Từ phổ tán xạ Raman, chúng tôi đã tính toán được năng lượng phonon cũng như sự phụ thuộc của nửa độ rộng cực đại vào vị trí của các đỉnh.

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã thành công trong việc tạo được vật liệu đơn tinh thể $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$ và khảo sát các tính chất nhiệt điện và tính chất quang của đơn tinh thể $Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{3,0}$. Kết quả cho thấy vật liệu có tính dị hướng rất mạnh trong dải nhiệt độ từ 4,2 K đến 300 K. Phổ tán xạ Raman khi đo theo hai cấu hình $z(xx)\bar{z}$ và $z(xy)\bar{z}$ là hoàn toàn khác nhau.

Lời cảm ơn

Công trình được tài trợ bởi Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST).

Tài liệu tham khảo

1. M. H. Ettenberg, W. A. Jesser, and F. D. Rossi, *in Proceeding of XV International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany*, (1997) 159.
2. S. K. Mishra, S. Satpathy and O. Jepsen, *J. P. Condens. Matter*, **9**, (1997) 461.
3. V. A. Kutasov, L. N. Lukyanova, and P. P. Konstatinov, *Semiconductors*, **34**, (2000) 376.
4. G. T. Alekseeva, M. V. Vedernikov, P. P. Konstantinov, V. A. Kutasov, and L. N. Lukyanova, *Semiconductors*, **30**, (1996) 489.
5. J. P. Fleurial, *Proc. SCT – 93*, (1993) Lecture 3.
6. N. T. Huong**,** Y. Setou, G. Nakamoto, M. Kurisu, T. Kajihara, H. Mizukami, S. Sano, *Journal of Alloys and Compounds,* **48**, (2004) 44.

7. H. Kaibe, M. Sakata, I. J. Ohsuji, and I. Nishida, *J. Phys. Chem. Solids*, **50** (1989) 945.

THERMOELECTRIC AND OPTICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTAL $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$

Ngo Thu Huong

Faculty of Physics, Hanoi University of Science, VNU,

Abstract: Single crystal $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ has been grown by a Gradient Freeze method. The thermoelectric properties such as Seebeck coefficient, resistivity and thermal conductivity of single crystal $Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{3.0}$ were investigated in the temperature range from 4.2 K to 300 K along *a* and *c* axes. Raman spectra were measured in the $z(xx)\bar{z}$ and in the $z(xy)\bar{z}$ geometries. We have found that the thermopower and figure of merit *ZT* along the *a*-axis are larger than along the *c*-axis. Raman spectra in the geometry $z(xx)\bar{z}$ have three peaks but only one peak appears in the $z(xy)\bar{z}$ geometry.

Keywords: *Thermoelectric materials, Bi_2Te_3, Raman scattering*

SỰ PHỤ THUỘC CỦA CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ BIÊN HẠT CỦA $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ + 3%Al_2O_3 VÀO NHIỆT ĐỘ NUNG

Phạm Thanh Phong[a,c*], Nguyễn Văn Khiêm[b], Nguyễn Xuân Phúc[c], Đỗ Hùng Manh[c], Lê Văn Hồng[c],

[a)] Phòng Giáo dục - Đào tạo huyện Ninh Hòa, Khánh Hòa
[b)] Đại học Hồng Đức, Thanh Hóa
[c)] Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội

Tóm tắt: $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ + 3%Al_2O_3 (3% là tỷ phần khối lượng của Al_2O) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn kết hợp với nghiền cơ năng lượng cao. Các mẫu được nung lần lượt tại các nhiệt độ 700^0C, 900^0C và 1100^0C. Cấu trúc biên hạt, các tính chất quang, từ và dạng thù hình của các mẫu đã được nghiên cứu bằng các phép đo hấp thụ hồng ngoại (IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM), từ độ theo nhiệt độ (M(T)) và từ trở từ trường thấp (LFMR).

Cấu trúc tinh thể của các mẫu hầu như không thay đổi khi nung đến các nhiệt độ 700^0C và 900^0C. Giá trị của từ trở từ trường thấp (LFMR) đạt được khoảng 20% ở nhiệt độ 70K.

1. Mở đầu

Trong các manganite từ trở khổng lồ là hiệu ứng nội có liên quan đến cơ chế tương tác trao đổi kép (double exchange -DE) do Zener [1] đề xuất từ năm 1951. Trong khi đó hiệu ứng từ trở ngoại do sự xuyên hầm qua biên các hạt của các điện tử dẫn phụ thuộc spin lại phụ thuộc vào hình thái biên của các hạt. Lúc này biên hạt đóng vai trò như hàng rào thế và quá trình xuyên hầm có liên quan đến sự nhiễu loạn của các mạng từ [2]. Mặt khác sự xuất hiện pha thứ cấp cũng làm mạng từ bị pha loãng và do đó tính đồng nhất từ ở vùng biên hạt bị giảm, kết quả là độ lớn của hàng rào thế bị thay đổi và làm ảnh hưởng lớn đến quá trình xuyên hầm của các điện tử qua biên các hạt. Vì vậy khi các vách đô men dịch chuyển, với tác dụng của từ trường bé cũng đủ để định hướng các hạt từ lân cận nhau và làm cho từ trở tăng lên trong từ trường thấp (cỡ dưới 1kOe) và nhiệt độ thấp [3],. Chính vì thế hiệu ứng từ trở này còn được gọi là từ trở từ trường thấp (low field magntoresistance – LFMR) [4] và có nhiều khả năng ứng dụng.

Nhiều tác giả đã nghiên cứu chế tạo các hệ vật liệu tổ hợp gồm các ô-xit manganite như $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ (LCMO) hoặc $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (LSMO) có kích thước nano với các ô-xít điện môi [5-9], vật liệu từ cứng [10], vật liệu từ mềm [11], các po-ly-me [12], kim loại [14], các ô-xit kim loại [15] hoặc các ô-xit manganite khác [16,17] được ép vào biên của các hạt manganite nhằm tăng cường hiệu ứng biên hạt và hiệu ứng LFMR. Tuy nhiên khi chế tạo vật liệu đều không khống chế

* E-mail: khnguyen1995@yahoo.com

được các nguyên tố pha tạp nằm hoàn toàn ở biên hạt mà có một phần nhỏ vào mạng tinh thể thay thế vào vị trí của ion Mn^{3+} (vị trí B của cấu trúc perovskite ABO_3) hoặc thay thế vị trí A. Mặt khác bên cạnh mô hình tương tác DE do Zener đề xuất nhằm giải thích nguồn gốc của CMR, hiện nay đã có nhiều nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm chỉ ra chính sự méo mạng Janhn-Teller (JT) đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành hiệu ứng CMR. Hiệu ứng JT và tương tác electron – phônôn làm xuất hiện các polaron JT, vì thế việc nghiên cứu các mode dao động mạng trong các mangnite không những góp phần làm sáng tỏ thêm nguồn gốc của CMR mà còn biết được các chất pha tạp có vào trong mạng và thay thế các vị trí trong cấu trúc ABO_3 hay hoàn toàn nằm ở biên hạt và ảnh hưởng đến LFMR. Vì vậy trong bài báo này, chúng tôi đề cập đến sự phụ thuộc của thời gian nung lên cấu trúc tinh thể, cấu trúc biên hạt của hệ vật liệu $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ + 3%Al_2O_3 thông qua các phép đo X ray, SEM, EDX, hấp thụ hồng ngoại và các phép đo từ nhằm tìm ra nhiệt độ tối ưu trong việc khống chế Al_2O_3 nằm ở biên hạt.

2. Thực nghiệm

Hỗn hợp $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ + 3%Al_2O_3 được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn thông thường kết hợp nghiền cơ năng lượng cao. Các hóa chất ban đầu là La_2O_3, $CaCO_3$, MnO và Al_2O_3 với độ sạch 99%. Mẫu được chế tạo theo ba bước sau: (i) La_2O_3, $CaCO_3$, MnO được trộn theo hợp thức $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$(LCMO) (A) và đem nghiền cơ trong 2 giờ, sau đó ép viên dưới áp lực 7 tấn/cm^2, nung sơ bộ ở 1250^{o}C trong 15 giờ, tiếp tục nghiền cơ trong 3 giờ, ép viên dưới áp lực 7 tấn/cm^2 và nung thiêu kết ở 1300^{0}C trong 10 giờ. (ii) $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ và Al_2O_3 được nghiền cơ trong 2 giờ và trộn chúng theo hợp thức $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ + 3%Al_2O_3 (% tỉ phần khối lượng) đem nghiền mịn trong cối mã não trong 3 giờ. (iii) Mẫu $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ + 3%Al_2O_3 được ép viên và nung ở 3 nhiệt độ khác nhau là 700^{o}C (B), 900^{o}C (C) và 1100^{o}C (D) cùng trong 3 giờ.

Cả 4 mẫu lần lượt ghi giản đồ nhiễu xạ cho mẫu bột trên nhiễu xạ kế D5000 của hãng SIEMENS. Các giản đồ dùng để phân tích định tính pha tinh thể (hình 1).

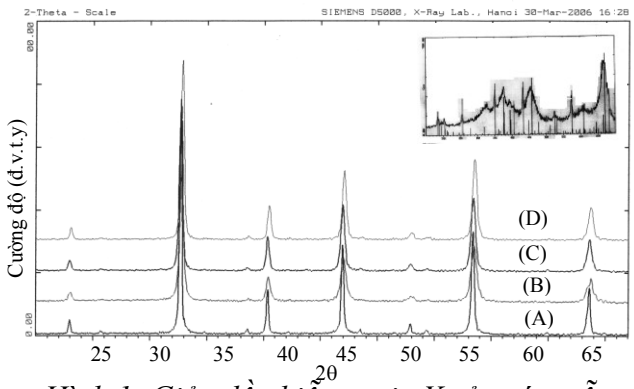
Các mẫu còn được khảo sát hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (hình 2) kết hợp với phân tích EDX để xác định thành phần khối lượng các nguyên tố có trong mẫu và vị trí của ô-xit nhôm trong mẫu.

Phép đo M(T) được đo trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) để đánh giá nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) (hình 3) và R(H) đo tại nhiệt độ 70K bằng phương pháp bốn mũi dò. Giá trị LFMR tại 70K được tính bằng công thức MR(%) = ($R_{H=0}$ – $R_{H=3kOe}$)/$R_{H=0}$ x100% (hình 6).

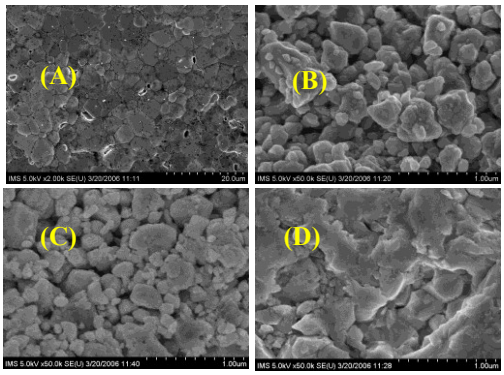
Phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) được đo cho mẫu bột cùng với KBr trên dải 400 – 1000cm^{-1} (hình 5)

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả phân tích pha tinh thể chứng tỏ mẫu LCMO (A) ban đầu kết tinh tốt (hình 1) vì trên hình 1 không có các vạch nhiễu xạ của các pha tạp chất. Khi pha Al_2O_3 vào LCMO, vị trí các đỉnh nhiễu xạ của LCMO vẫn không thay đổi, tuy nhiên do nhôm là nguyên tố nhẹ, kết tinh kém nên các đỉnh nhiễu xạ của ô-xit nhôm có cường độ bé và không rõ ràng (hình nhỏ phía trên bên phải của hình 1) nên các



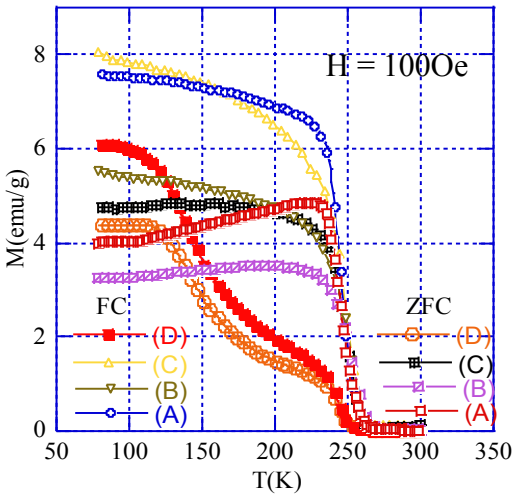
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu LCMO, LCMO +3%Al_2O_3. Hình nhỏ ở trên là giản đồ nhiễu xạ của Al_2O_3



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu LCMO và LCMO+3%Al_2O_3

vạch nhiễu xạ của ô-xit nhôm không xuất hiện rõ rệt như một pha riêng rẽ trên giản đồ nhiễu xạ của các mẫu (B), (C) và (D). Ảnh SEM (hình 2) cho thấy hình thái bề mặt của các mẫu là khác nhau, biên hạt của mẫu LCMO là hết sức rõ ràng. Khi đưa 3% khối lượng Al_2O_3 vào biên hạt, hình thái bề mặt của các hạt khi nung ở 700^0C và 900^0C là giống nhau, trong khi đó nếu mẫu được nung đến 1100^0C đã có sự tạo đám rõ rệt hơn. Điều này có thể là do một phần ion Al^{3+} đã vào mạng thay thế vị trí của ion Mn^{3+} làm cho hình thái bề mặt các hạt thay đổi. Kết quả phân tích EDX chứng tỏ các vệt trắng bao quanh các hạt ở các mẫu (B), (C) và (D) là Al_2O_3. Ảnh SEM còn cho thấy kích thước trung bình của các hạt cỡ từ 75 – 100nm..

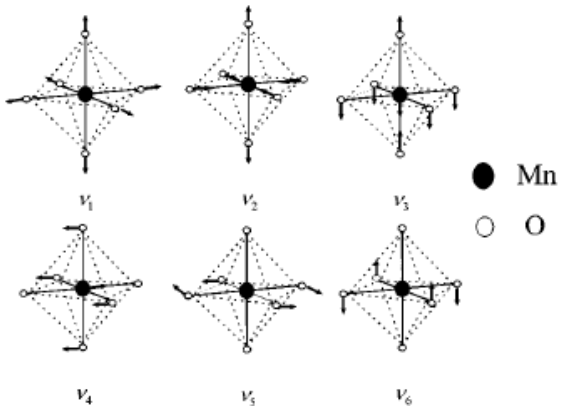
Hình 3 trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ các mẫu LCMO và LCMO+3%Al_2O_3 trong từ trường 100Oe theo chế độ làm lạnh không có từ trường (ZFC) và có từ trường (FC). Từ hình 3 cho thấy với mẫu LCMO (A), nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ sắc nét tại T_C =260K phù hợp với công bố trước đây của các tác giả khác [5-9]. Khi pha 3% khối lượng Al_2O_3 vào biên hạt và nung ở nhiệt độ 700^0C và 900^0C, nhiệt độ chuyển pha T_C của mẫu (B) và (C) hầu như không thay đổi. Điều này chứng tỏ trong mẫu chỉ có một pha từ LCMO và không tồn tại pha từ nào khác, nghĩa là ion Al^{3+} không vào vị trí của ion Mn^{3+} để tạo ra pha từ mới. Nhiệt độ chuyển pha T_C không thay đổi là một bằng chúng cho thấy Al_2O_3 chỉ hoàn toàn nằm ở vùng biên các hạt. Ngược lại khi nung mẫu lên 1100^0C, đường từ nhiệt cho thấy đã xuất hiện hai pha từ rõ rệt, trong đó một phần pha từ ban đầu đã bị thay thế bằng pha từ khác. Sự hình thành pha từ mới là do có một phần ion Al^{3+} vào vị trí của ion Mn^{3+}, làm nhiệt độ chuyển pha T_C giảm, chứng tỏ tương tác DE bị suy yếu khi có sự thay thế ion Mn^{3+} bằng ion phi từ Al^{3+} [18,19].



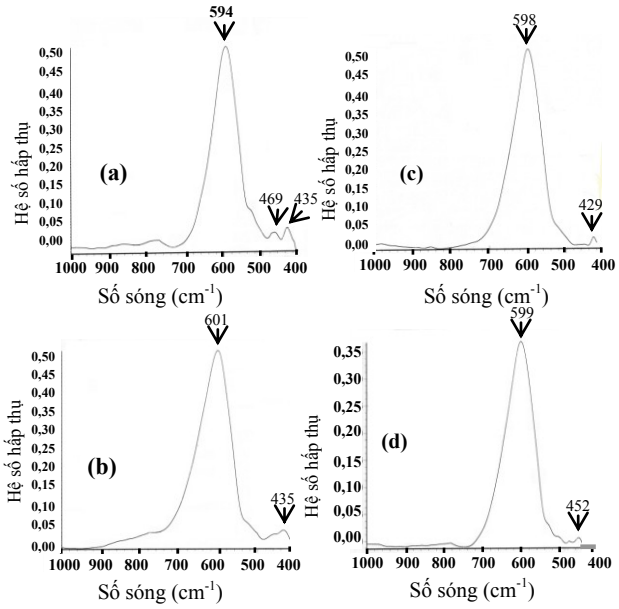
Hình 3:Đường từ nhiệt của các mẫu LCMO và LCMO +3%Al_2O_3

Mặt khác do bán kinh ion Al^{3+} (0,675Å) nhỏ hơn bán kính ion Mn^{3+}(0,72Å) nên thể tích ô cơ sở và độ dài liên kết B – O giảm khi tăng nồng độ thay thế ion Al^{3+}, tuy

nhiên sự thay thế này chỉ làm giảm khoảng cách trung bình Mn - O còn góc liên kết Mn-O-Mn trong bát diện MnO_6 của cấu trúc ABO_3 hầu như không thay đổi [19]. Hơn nữa vì $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ có cấu trúc tinh thể ABO_3 méo lập phương, với nhóm không gian P_{m3m}, trong đó các ion La^{3+} và Ca^{2+} chiếm giữ vị trí A và ion Mn ở vị trí B, ion Mn và sáu ion O^{2-} chung quanh tạo nên bát diện MnO_6 với nhóm đối xứng O^h_6. Bát diện MnO_6 tạo nên sáu mode dao động được minh họa như hình 4 [20], trong đó ba mode đầu tiên là các mode dao động biến dạng làm thay đổi góc liên kết Mn - O và ba mode còn lại là các mode dao động hóa trị làm thay đổi độ dài liên kết O – Mn - O, nhưng chỉ có hai mode ν_3 và ν_4 là tích cực hồng ngoại [21]. Theo [22, 23] các mode xuất hiện trong dải từ 670 – 500cm^{-1} là do dao động biến dạng Mn – O và các mode còn lại là dao động hóa trị [22].

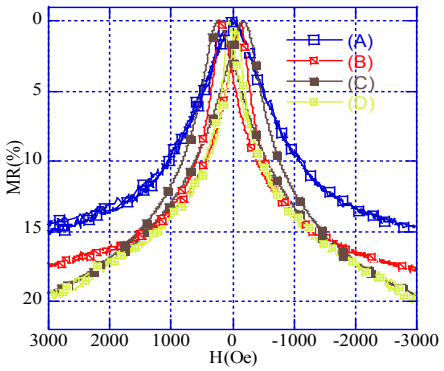


Hình 4: Các mode dao động của bát diện MnO_6 trong perovskite [21]



Hình 5:Phổ hấp thụ hồng ngoại của LCMO (a), LCMO+3%Al_2O_3 lần lượt nung ở 700^{0}C (b), 900^{0}C (c) và 1100^{0}C (d)

Hình 5 biểu diễn các mode dao động trong phổ hấp thụ hồng ngoại của hệ mẫu. Từ hình 5 có thể thấy đỉnh dao động biến dạng ν_3 = 594 cm^{-1} (LCMO) dịch đi không đáng kể khi pha Al_2O_3 vào biên. Khi nung ở 700^{0}C, đỉnh này có giá trị là 598cm^{-1}, tương ứng là 601cm^{-1} (nung ở 900^{0}C) và 599cm^{-1} (nung ở 1100^{0}C). Trong biên độ của độ phân giải của thiết bị đo (từ 3 – 5cm^{-1}) có thể cho rằng mode này không hề dịch chuyển. Điều này chứng tỏ nếu ion Al^{3+} có vào mạng tinh thể khi nung ở 1100^{0}C thì hàm lượng Al^{3+} thay thế cũng không lớn. Kết luận trên cũng phù hợp với công bố của [18] là khi tăng hàm lượng của nhôm lên đến 0,05 (tỷ phần phân tử) thì thể tích ô cơ sở mới giảm 1%, sự thay thế của ion Al^{3+} đã làm hằng số mạng giảm nên thể tích ô cơ sở giảm theo. Do đó ảnh hưởng của việc thay thế Al^{3+} lên hệ cần phải được quan sát sự dịch chuyển của mode dao động hóa trị ν_4 . Đối với



Hình 6: Từ trở của LCMO và LCMO+3%Al_2O_3 tại 70K

LCMO, ν_4 định xứ tại hai đỉnh 469cm^{-1} và 435cm^{-1}, việc tách mức này phù hợp với [21], trong khi đó đối với các mẫu pha 3% Al_2O_3 khi nung ở 700^{0}C, 900^{0}C, 1100^{0}C, thì đỉnh 469cm^{-1} bị mất đi còn đỉnh 435cm^{-1} hầu như giữ nguyên vị trí (khi nung ở 700^{0}C và 900^{0}C) và dịch đến 452cm^{-1} chứng tỏ ion Al^{3+} đã ảnh hưởng đáng kể đến độ dài liên kết O – Mn – O.

Hình 6 là giá trị từ trở của hệ tại nhiệt độ 70K, giá trị lớn nhất là 20% cho mẫu pha 3% Al_2O_3 nung ở 900^{0}C và 1100^{0}C. So sánh với giá trị của mẫu LCMO (A) đạt được 15% thì sự chênh lệch là khá ý nghĩa (khoảng 5%). Tuy nhiên hiệu ứng biên hạt đóng vai trò quan trọng trong đặc tính của LCMO là do kích thước hạt nhỏ (kích thước nano), trong khi đó vùng điện môi gần biên hạt của các mẫu có Al_2O_3 không chỉ làm giảm nhiệt độ chuyển pha từ mà còn làm thay đổi lớn tính chất điện của mẫu và làm tăng từ trở của mẫu lên nhiều so với LCMO [24]

4. Kết luận

Các phép đo từ và quang cho thấy khi nung vật liệu lên đến 1100^{0}C trong 3 giờ, một phần ion phi từ Al^{3+} đã thay thế vị trí của ion Mn^{3+} và làm thay đổi các tính chất từ và quang của vật liệu. Kết quả này còn cho thấy ô-xit điện môi Al_2O_3 đã ảnh hưởng đến vùng biên của các hạt và làm tăng từ trở của hệ lên giá trị 20% tại 70K.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin cảm ơn PGS.TS Phan Vĩnh Phúc vì đã có nhiều bàn luận khoa học quý báu.

Tài liệu tham khảo:

1. Zener C., *Phys.Rev* **82**, 403 (1951)
2. Hwang H.Y. Cheong S.W, Ong N.P. and Batlogg B., *Phys.Rev. Lett* **77**, 2041(1996)
3. Shlyakhtin O.A, Shin K.H and Oh Y.J., *Appl.Phys. Lett.* **91**, 7403 (2002);
4. Das D., Srivastava C.M, Bahadur D., Nigam A.K. and Malik S.K, *J.Phys: Condens Matter.* **16,** 4089 (2004)
5. Balcells L.I., Carrillo A.E., Martinez B. and Fontcuberta J., *Appl.Phys. Lett.* **74**, 4014 (1999)
6. Petrov D.K., Krusin-Elbaum L., Sun J.Z., Feild C. And Duncombe P.R., *Appl.Phys. Lett.* **75**, 4995 (1999)
7. Koster S.A., Moshnyaga V., Samwer K., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Shapoval O. And Belenchuk A., *Appl.Phys. Lett.* **81**, 1648 (2002)
8. Das D., Chowdhury P., Das R.N.,Srivastava C.M, Nigam A.K. and Bahadur D.,*J.Magn.Magn.Mater.* **238,** 178 (2002)
9. Das D. Saha A., Russek S.E., Raj R. And Bahadur D., *J.Appl.Phys.* **93**, 8301 (2003)
10. Huang Q., Li J., Huang X.J., Ong C.K. and Gao X.S., *J.Appl.Phys.* **90**, 2924 (2001)
11. Yan C.H., Xu Z.C., Zhu T., Wang Z.M., Cheng F.X., Huang Y.H. and Liao C.S., *J. Appl. Phys.* **87**, 5588 (2000)
12. Yan C.H., Huang Y.H., Cheng X., Liao C.S. and Wang Z.M., *J.Phys: Condens Matter.* **14,** 9607 (2002)
13. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P. And Pinto R., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 362 (2002)
14. Huang Y.H., Yan C.H., Luo F., Song W., Wang Z.M. and Liao C.S., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 76 (2002)

15. Tang T., Zhang S.Y., Huang R.S. and Du Y.W., *J. Alloys Compounds* **353**, 91(2003)
16. Yan C.H., Luo F., Huang Y.H., Li X.H., Wang Z.M., Liao C.S, Zhao H.W and Shen B.G., *J. Appl.Phys.* **91**, 7406 (2002)
17. Liu J.M., Yuan G.L., Sang H., Wu Z.C., Chen X.Y., Liu Z.G., Du Y.W., Huang Q. and Ong C.K., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1110 (2001)
18. Bath R., Shinde S.R., Gapchup K.M., Adhi K.P., Patil S.I., *J.Magn.Magn.Mater.* **256,** 425 (2003)
19. Blasco J., Garci J., De Teresa J.M., Ibarra M.R., Perez J., Algarabel P.A. and Marquina C., *Phys. Rev. B* **55,** 8905-8910 (1997)
20. *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edition by Kazuo Nakamoto (Wiley, New York, 1986), p.148
21. Kebin L., Xijun L. and Kaigui Z., *J. Appl. Phys.* **81**, 6943 (1997)
22. [22] Staneva A., Gattef E., Dimitriev Y., Mikhov M., Geshev J., *Solid State Sciences* **6**, 47 (2004)
23. Rao G.V., Rao C.N.R., Ferraro R., *Appl. Spectrosc.* 24, 436 (1970)
24. Huang Y.H., Yan C.H., Luo F., Song W., Wang Z.M., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 76 (2002)

SOME PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SILVER NANOCRYSTALLINE MATERIALS

Le Thi Cat Tuong[a*] , Phan Vinh Phuc[a] , Phan Thi Ngoc Bich[b]

[a)]Institute of Materials Science, VAST
[b)]Institute of Chemistry, VAST
18 Hoang Quoc Viet Rd., Cau Giay, Hanoi

Abstract: Silver nanocrystalline material was prepared by thermal decomposition method. The obtained product was characterized by XRD, TEM and UV-vis methods. The broadening effect of peaks on the diffraction patterns confirmed the formation of silver nanocrystallites. The TEM images clearly showed the existence of nanograins. The determination of nanocrystallites' sizes and their distributions was carried out using XRD data and Warren-Averbach method. The results showed that the crystallites' sizes ranged from 2 to 10 nm. The previous studies [1,2] indicated that characteristics of the absorption band depend on properties of nanoparticles such as shape, size, distribution and concentration, and nanoparticles of noble metals exhibit strong UV-vis surface plasmon absorption bands that are not present in the bulk metals.

Key words*: Silver, Nanoparticles, thermal decomposition, characterization.*

1. Introduction

Nanoparticles of silver, gold and other noble metals have been extensively investigated because of their promising applications in a broad range of areas such as photography, catalysis, biological labeling, photonics, optoelectronics, etc. These nanometals are also used to enhance the surface sensitivity of several spectroscopic measurements including fluorescence and Raman scattering. Especially for nano silver, one can take full advantage of the natural antibiotic and antifungal properties of silver. Silver nanoparticles are already on the market as an antiseptic in washing machine or air conditionerm, ...[1, 2, 3, 4]

Thermal decomposition is one of the common methods used to synthesize silver nanoparticle. In this work, nano silver obtained from the themal decomposition of one organic compound of silver (compounds of silver and long chain fatty acid are commonly used) without adding any other stabilizer such as polymers or surfactants. In addition, this method can be used easily in large scale preparation. [7,8].

The results of the preparation and characteristics of silver nanoparticles were presented and some parameters effecting on particle size were given.

* E-mail: ltctuong@ims.vast.ac.vn

2. Experimental

2.1. Preparation of silver myristate

$AgNO_3$, myristic acid and other necessary chemicals were purchased from Merck Co. Firstly, sodium myristate was formed by neutralizing myristic acid with NaOH. The reaction was carried out at about 80^oC to avoid gelation of the obtained sodium myristate. Secondly, $AgNO_3$ was added to the solution with stirring. The solution separated into clear solution at the bottom above which there appeared a white, creamy material. The latter was filtered, washed with distillation water and dried. The resulting product was a white powder.

2.2. Thermal decomposion of silver myristate

The white powder of silver myristate was heated to 240-250^oC in a pure Ar atmosphere for 1–2 h with a heating rate at about 2^oC/min. It started melting at about 180^oC, and became purple as it melted. Finally, this fluid is cooled down to room temperature and became a waxy substance. The excess myristic acid was removed by dissolving it in methanol 2-3 times. The obtained powder has a blue-back colour.

2.3. Characterizations

- *X-ray diffraction (XRD)* was measured on SIEMENS X-ray diffractometer with $Cu_{k\alpha}$ radiation.
- *Transmission electron microscopy (TEM) images* were taken on a EM-125 KV microscope. Specimens were prepared by depositing a drop of silver colloid in isooctane onto a standard copper grid and evaporating the solvent in air at room temperature.
- *UV-vis spectra* were recorded using CINTRA-40 spectrophotometer. Silver colloid samples were prepared in isooctane.

3. Results and discussion

3.1. Formation and characterizations of silver nanoparticles

Thermal decomposition process of prepared Ag myristate was carried out to create silver nanoparticles. Basing on the TGA data of Ag myristate, decomposition temperature was chosen to be at 240-250^oC .

XRD characterization:

XRD data of the decomposition product (figure 1) confirmed the formation of silver nanocrystals from thermal decomposition of silver myristate. For all the samples, XRD data indicated a single phase of Ag with cubic structure. In the XRD pattern, the diffraction peak broadening can be clearly observed, revealing nano size of silver crystallines.

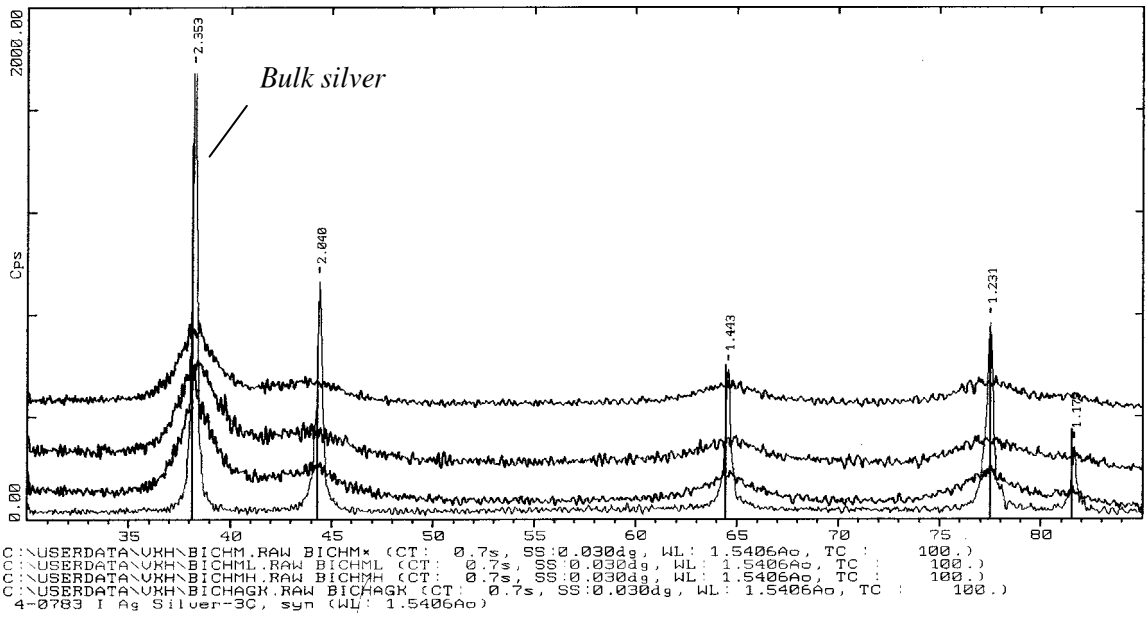


Figure 1. XRD pattern of obtained samples of silver nanoparticles in comparison to bulk

After the measurement data have been analyzed by a special program packet, the profiles of diffracting peaks were fitted to the ps-voigt1 function [5]. The obtained parameters of these peaks' profiles were then used to determine grain sizes and size-distribution by the WIN-CRYSIZE program parket based on Warren-Averbach analysiz [6]. According to this method the reflection intensity of a given set of lattice planes is expressed in term of a sum of the intensities from all collumns of lattice cells perpendicular to the set of planes [7,8]. The collumn length distribution can be obtained from a double differentiation of the Fourier transform of the line profile [6]. The relative frequency distribution of nanocrystallite sizes for studied samples are given on Figure 2. From these distributions we can see that the crystallite sizes range from 2 to 10 nm, and are mainly concentrated in range of 2 to 6 nm.

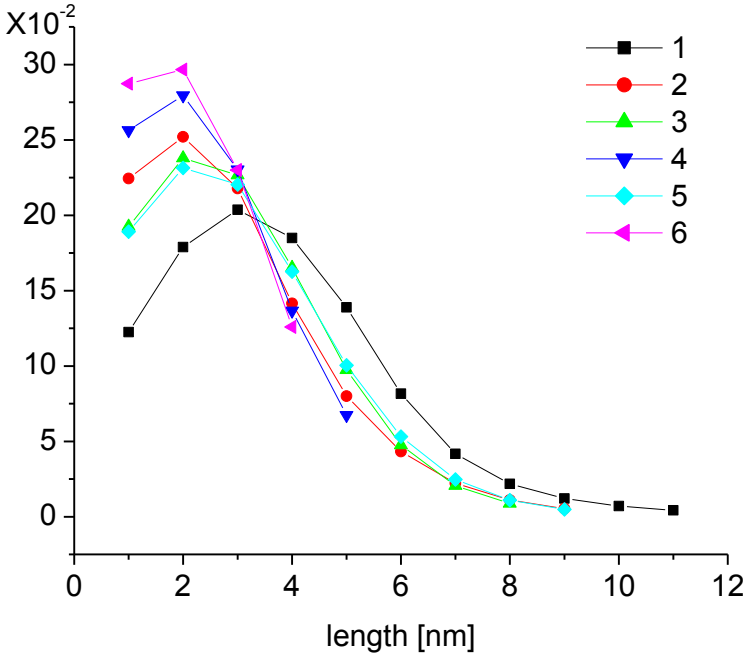


Figure 2. Relative frequency distribution of nanocrystallite sizes for studied samples 1-6

TEM observation:

TEM images (Figure 3) demonstrated that the formed silver nanoparticles are rather uniform, nearly spherical with the size distribution of 5 – 20 nm. The mean size of the particles is about 12 nm.

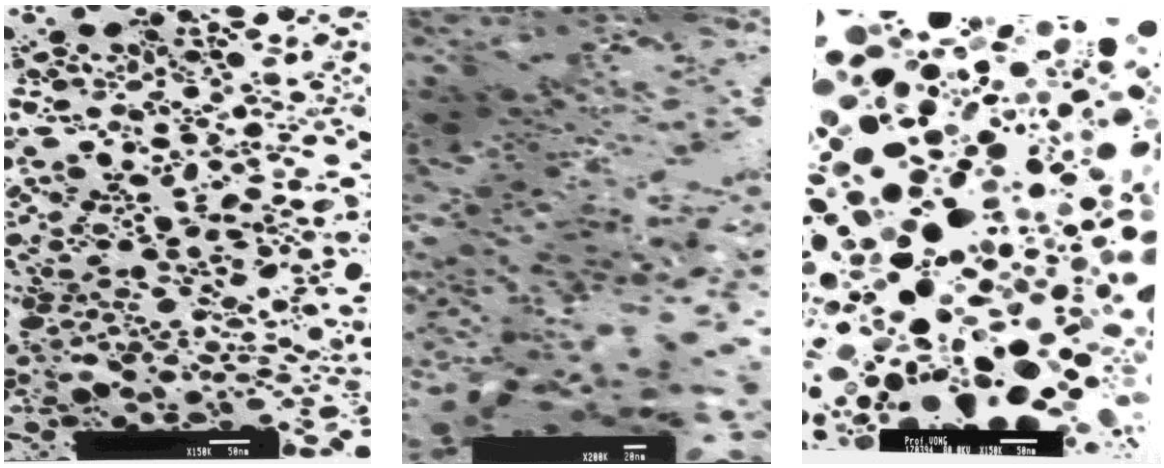


Figure 3. TEM images of some samples of silver nanoparticles

A space of about 2-3 nm around every silver particle was obviously observed in the TEM picture. It did not exhibit any diffraction contrast and is considered as the organic shell protecting silver core in side.

The gain sizes from TEM observation are biger than crystallite sizes estimated by X-ray diffraction method because of in one grain might be exist more than one crystallite Ag.

UV-vis characterization:

Nanoparticles of noble metals exhibit strong UV-vis surface plasmon absorption bands that are not present in the bulk metal. The previous studies[9, 10] indicated that the characteristics of the absorption band depend on properties of nanoparticles such as shape, size distribution and concentration. So this absorption band obtained by UV-visible spectroscopy can provide information on particle size. UV-vis spectra of some synthesized samples were presented in Figure 4.

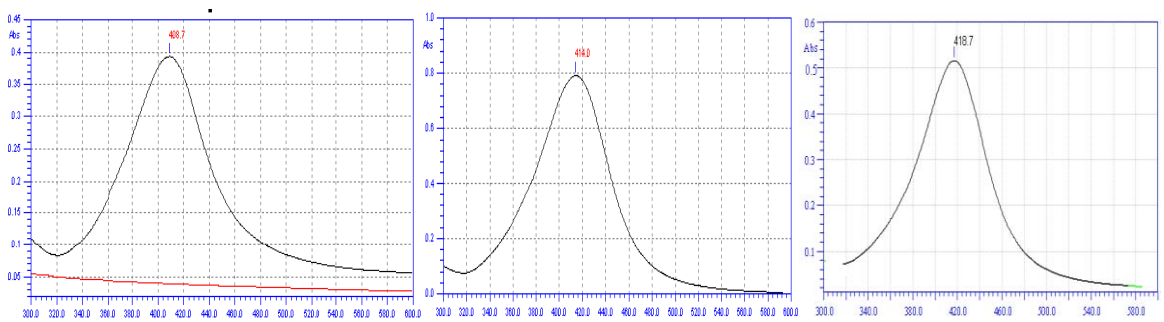


Fig. 4. UV-vis spectra of samples of silver nanoparticles

A symmetric and broaden absorption peak is located around 410 nm for all samples. This plasmon peak is indicative of relatively small silver particles with narrow size distribution. From the position of the plasmon absorption peak one can deduce the particle size and its distribution. In this study, the specific relation between plasmon absorption bands and morphology of silver nanoparticles obtained in the experiments have not benn established yet. However, it is possible to preliminarily estimate particle sizes by comparison with theoretical curves based on Mie theory.[8] The comparison showed that the average size of nanoparticles is below 15 nm for all samples.

4. Conclusion

Silver nanoparticles were succesfully synthesized by thermal decomposition of silver myristate. Analytical results obtained by XRD, UV-vis, TGA and TEM methods indicated the formation of metallic silver nanoparticles stabilized by protective coating of silver myristate. The particles were rather uniform, nearly spherical with the sizes of 5 – 20 nm and crystallite size distribution of 2 - 10 nm.

References

1. Yadong Yin, Zhi-Yuan Li, Ziyi Zhong, Byron Gates, Younan Xia and Sagar Venkateswaran, ***Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process***, J. Mater. Chem. 12, 522–527 (2002).
2. Chil Seong Ah, Hyouk Soo Han, Kwan Kim, and Du-Jeon Jang, ***Photofragmentation Dynamics of n-Dodecanethiol-Derivatized Silver Nanoparticles in Cyclohexane***, J. Phys. Chem. B 104, 8153-8159 (2000).
3. Kaushik Mallick, Z.L. Wang, Tarasankar Pal, ***Seed-mediated successive growth of gold particles accomplished by UV irradiation: a photochemical approach for size-controlled synthesis***, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 140, 75–80 (2001).
4. D.A. Stuart, A.J. Haes, C.R. Yonzon, E.M. Hicks and R.P. Van Duyne, ***Biological applications of localised surface plasmonic Phenomenae***, IEE Proc.-Nanobiotechnol., Vol. 152, No. 1, 13-32 (2005).
5. SIEMENS, ***Profile User's Guide*** (1994)
6. SIEMENS, ***Win-Crysize*** (1998)
7. Warren.B.E. and Averbach B.I., J. Appl. Phys. 21 595(1950)
8. Warren B.E., ***X-Ray Diffraction*** (New York: Dover) ch. 13.4(1990)
9. Robert Wilson, Geoffrey Lynn, Bratoljub Milosavljevic and Dan Meisel, ***Synthesis and Characterization of "Naked" Silver Particles***, http://www.nd.edu/~nanoreu/finalreports/r.wilson.g.lynn.pdf
10. Kerstin Ramser, ***Materials Science: Characterization (FFT155),*** Chalmers University of Technology, Göteborgs University, HT 2003

ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Sr LÊN CẤU TRÚC VÀ PHỔ TÁN XẠ RAMAN CỦA $La_{2-x}Sr_xNiO_4$

Trần Đăng Thành[a*], Nguyễn Xuân Nghĩa[a], Nguyễn Văn Minh[b] và Lê Văn Hồng[a]

[a)] *Viện Khoa học Vật liệu, VAST Việt Nam, 18 - Hoàng Quốc Việt, Hà Nội*
[b)] *Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Km số 8 đường Xuân Thủy, Hà Nội*

Tóm tắt: Vật liệu $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ với x thay đổi từ 0,0 đến 1,0 được chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp với ủ nhiệt. Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột cho thấy vật liệu thu được sau tổng hợp là đơn pha tinh thể và có cấu trúc perovskite lớp kiểu K_2NiF_4. Trong toàn dải thay thế Sr cho La (từ 0,0 đến 1,0), hệ tinh thể của vật liệu là tứ giác, nhóm đối xứng không gian là I4/mmm (139). Thể tích ô mạng suy giảm khi nồng đồ Sr tăng. Hằng số mạng a và b giảm theo chiều tăng của Sr đến giá trị x = 0,6 sau đó tăng trở lại khi nồng độ Sr lớn hơn 0,6. Ngược lại, hằng số mạng c tăng theo chiều tăng của Sr đến giá trị x = 0,5 sau đó giảm khi nồng độ Sr lớn hơn 0,5. Phổ tán xạ Raman đo tại nhiệt độ phòng cho các mẫu gốm với các hạt có kích thước nhỏ cho thấy có 2 vạch tại các giá trị ~ 224 cm^{-1} và ~ 433 cm^{-1}. Các vạch này được quy cho các dao động E_g, A_{1g} của ôxy trong liên kết La/Sr-O. Khi nồng độ Sr tăng, vạch ~ 433 cm^{-1} dịch về phía năng lượng cao, vạch ~ 224 cm^{-1} dịch về phía năng lượng thấp. Sự dịch vạch phổ Raman này có liên quan đến sự thay đổi khoảng cách giữa các cặp nguyên tử và lực tương tác liên kết.

Keywords: *X-ray, tán xạ Raman*

1. Mở đầu

Sau kết quả công bố của J. G. Bednorz and K. A. Muller [1] về hệ vật liệu siêu dẫn nhiệt độ cao $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ với cấu trúc tinh thể kiểu K_2NiF_4, nhiều hợp chất siêu dẫn nhiệt độ cao khác đã được tìm thấy. Nhằm làm sáng tỏ cơ chế vật lý trong các hợp chất ôxit chứa Cu, một số hợp chất ôxit kim loại chuyển tiếp 3d khác đã được nghiên cứu một cách tỉ mỉ. Hệ vật liệu nền nickelate $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ có cấu trúc tương tự trở thành đối tượng quan tâm nghiên cứu nhằm bổ trợ cho những đánh giá về vật liệu và các tính chất vật lý liên quan. Cụ thể nó trở thành đối tượng thích hợp cho các nghiên cứu về trật tự điện tích và trật tự spin và mối liên quan giữa chúng trong loại vật liệu này. Điều đáng quan tâm ở đây là vật liệu $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ có nhiều tính chất vật lý tương đồng với vật liệu $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: ví dụ như cấu trúc tinh thể, tính chất từ và các tính chất dẫn điện. Khi nồng độ pha tạp Sr trong hệ vật liệu La_2NiO_4 tăng, tính dẫn điện chuyển từ bán dẫn sang kim loại với x = 0,7 ở nhiệt độ phòng [2, 3]. Sự thay đổi trong tính chất dẫn có tương quan với sự thay đổi cấu hình

* E-mail: thanhtd@ims.vast.ac.vn

spin của ion Ni từ trạng thái spin cao sang trạng thái spin thấp [4, 5]. Theo G. Demazeau [6], cấu hình spin của ion Ni^{3+} trong hợp chất $LaSrNiO_4$ là spin thấp với $S = 1/2$ ở nhiệt độ phòng. Một số kết quả nghiên cứu đã quan sát được nhiệt độ chuyển pha trật tự điện tích (charge order) $T_{CO} \sim 240K$ và trật tự spin (spin order) $T_{SO} \sim 180K$ trên hệ vật liệu $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ [7, 13]. R. Kajimoto và cộng sự [8] đã nghiên cứu trật tự điện tích của vật liệu $La_{1,5}Sr_{0,5}NiO_4$ bằng nhiễu xạ nơtron, họ đã quan sát thấy có sự sắp xếp lại từ trật tự điện tích bàn cờ (checkerboard-type charge order) ở ~ 480K sang trật tự điện tích dải (stripe-type charge order) ở ~ 180K. Phần lớn các kết quả nghiên cứu cấu trúc tinh thể của hệ vật liệu La_2NiO_4 pha tạp Sr tại nhiệt độ phòng đều công bố rằng hệ vật liệu này có cấu trúc tinh thể là tứ giác, nhóm đối xứng không gian là I4/mmm (139) [2, 3, 14]. Hệ vật liệu này thuộc loại perovskite lớp kiểu K_2NiF_4. Tuy nhiên có một số tác giả khác kết luận rằng cấu trúc tinh thể của hệ vật liệu này là trực giao, nhóm đối xứng không gian là Fmmm [15]. Sự khác nhau này được các tác giả giải thích là do sự bất hợp thức về nồng độ ôxy trong vật liệu.

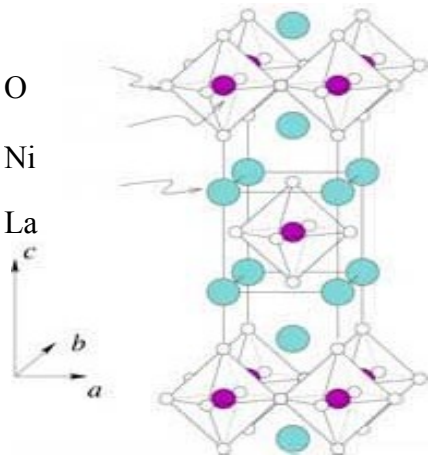
2. Thực nghiệm

Hệ vật liệu La_2NiO_4 với nồng độ Sr pha tạp thay thế từ 0 đến 50% nguyên tử vào vị trí La trong ô mạng được chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp với ủ nhiệt. Các ôxít La_2O_3, NiO và SrO có độ sạch 99,9% được sấy khô, cân theo tỷ lệ $La^{3+}:Sr^{2+}:Ni^{2+} = (2-x):x:1$. Hỗn hợp các ôxit được nghiền trộn 6 giờ bằng máy Spex 8000D ở nhiệt độ phòng và trong môi trường không khí. Sản phẩm sau nghiền được ép viên và ủ nhiệt 6 giờ tại 900^oC trong không khí.

Vật liệu sau khi chế tạo được ghi giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột tại nhiệt độ phòng với bức xạ Cu-kα (λ = 1,5406 Å) trên hệ nhiễu xạ kế D5000 của hãng SIEMENS. Từ số liệu nhiễu xạ tia X mẫu bột, chúng tôi xác định các thông số mạng của ô cơ sở bằng chương trình Win-Metric. Phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu được đo tại nhiệt độ phòng trên hệ LABRAM-1B, với nguồn laser kích thích là He-Ne (λ = 632,817 nm).

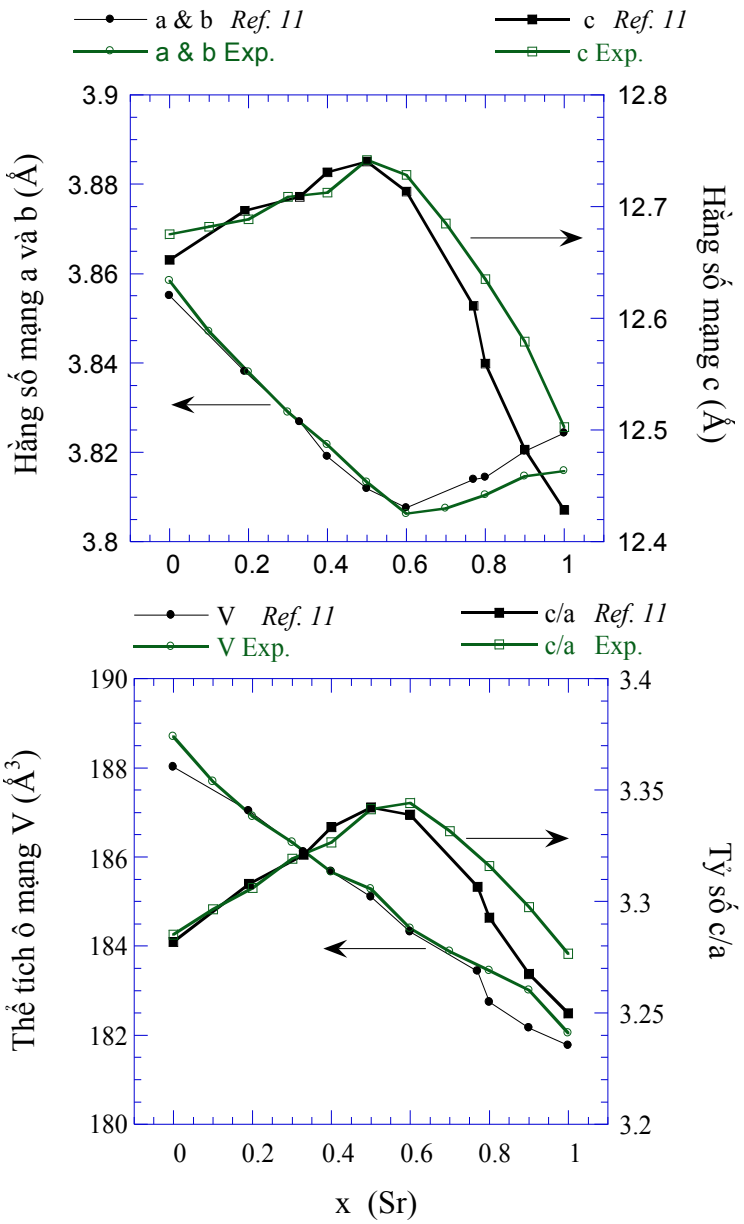
3. Kết quả và thảo luận

Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột tại nhiệt độ phòng cho thấy các mẫu đã chế tạo hoàn toàn đơn pha tinh thể $La_{2-x}Sr_xNiO_4$. Trong toàn dải pha tạp Sr từ 0 đến 50% nguyên tử (x = 0,0 - 1,0) thay thế cho vị trí La trong ô mạng, cấu trúc tinh thể của vật liệu là tetragonal, nhóm đối xứng không gian là I4/mmm và z = 2. Vật liệu có cấu trúc kiểu perovskite lớp loại K_2NiF_4 (hình 1). Trong ô mạng, ôxy chiếm dữ hai vị trí O(1) và O(2). O(1) nằm trong mặt phẳng Ni-O chứa hai trục a và b. O(2) nằm trong mặt phẳng La-O và là cầu nối giữa



Hình 1: Cấu trúc tinh thể của La_2NiO_4 tetragonal, I4/mmm (139).

hai ion La và Ni. Ion Ni được bao bọc bởi 6 ion O xung quanh tạo thành khối bát diện NiO_6. Các khối bát diện NiO_6 sắp xếp thành từng lớp theo mặt ab. Giữa các lớp NiO_6 là hai lớp La-O. Kết quả xác định các hằng số mạng bằng chương trình Win-Metric từ số liệu nhiễu xạ tia X mẫu bột tại nhiệt độ phòng của hệ vật liệu $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) được trình bày trên hình 2. Từ hình 2 ta thấy: trên đường phụ thuộc nồng độ pha tạp Sr (x) của các hằng số mạng tồn tại một cực trị tại giá trị x ~ 0,5 - 0,6 và thể tích ô mạng giảm tuyến tính theo chiều tăng của x. Tỷ số c/a tăng dần và đạt giá trị lớn nhất tại x = 0,6 (theo [11], giá trị tỷ số c/a lớn nhất tại x = 0,5) sau đó giảm dần khi x tăng. Phải chăng sự thay đổi hằng số mạng theo nồng độ pha tạp Sr là do sự thay đổi bán kính ion của các nguyên tố trong ô mạng. Theo Y. Takeda [2], hệ cấu trúc tetragonal I4/mmm của vật liệu này không bị thay đổi khi pha tạp Sr với x < 1,6 đồng thời sự bất hợp thức của ôxy trong cấu trúc là không đáng kể. Vậy khi pha tạp nguyên tố hóa trị II (Sr^{2+})vào vị trí của La^{3+}, để cân bằng điện tích, một phần Ni^{2+} phải chuyển sang trạng thái Ni^{3+} [5, 8, 9, 12]. Theo R. D. Shannon [10], bán kính ion của các nguyên tố có giá trị: r_{La3+} = 1.032 Å, r_{Sr2+} = 1.18 Å, r_{Ni2+} = 0.69 Å và r_{Ni3+} = 0.56 Å (trạng thái spin thấp), r_{Ni3+} = 0.6 Å (trạng thái spin cao).

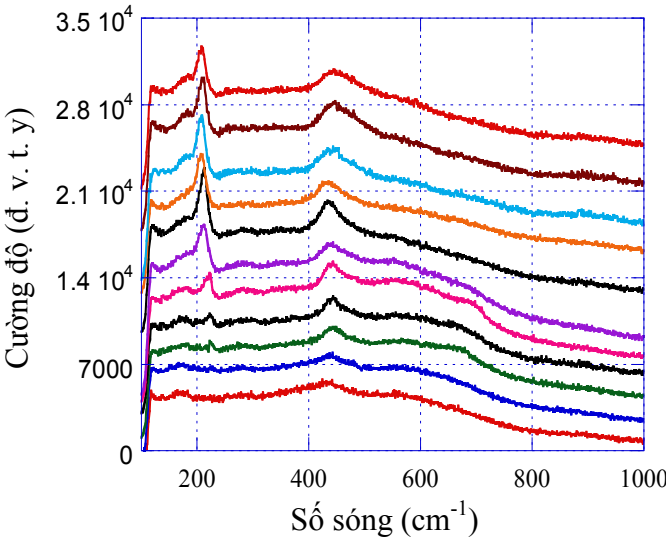


Hình 2: Kết quả xác định các thông số mạng của hệ $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ đã chế tạo (Exp.) và số liệu của [11].

Bán kính ion trung bình tại vị trí La/Sr được xác định là $\langle r_A \rangle = \frac{1}{2}[(2-x)r_{La3+} + (x)r_{Sr2+}]$ và bán kính ion trung bình tại vị trí Ni là $\langle r_B \rangle = \frac{1}{2}[(2-x)r_{Ni2+} + (x)r_{Ni3+}]$. Do đó khi nồng độ Sr tăng (x tăng), bán kính ion trung bình của La^{3+} và Sr^{2+} ($\langle r_A \rangle$) luôn tăng trong khi đó bán kính ion trung bình của Ni^{2+} và Ni^{3+} ($\langle r_B \rangle$) luôn giảm. Sự tăng, giảm của hai giá trị bán kính ion trung bình xảy ra một cách đồng thời trong toàn giải nồng độ Sr pha tạp. Kết quả là xuất hiện cực trị trong sự phụ thuộc nồng độ pha tạp Sr của các hằng số mạng. Cụ thể, hằng số mạng a và b đạt cực tiểu

tại giá trị x = 0,6. Ngược lại, hằng số mạng c đạt cực đại tại giá trị x = 0,5. Quy luật này rất phù hợp với các kết quả thu được của [2, 3, 16] và số liệu trong thư viện tinh thể học quốc tế [11].

Phổ tán xạ Raman (với bước sóng laser kích thích λ = 632,817 nm) đo tại nhiệt độ phòng cho hệ vật liệu $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (với $0,0 \le x \le 1,0$) chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp ủ nhiệt 6 giờ tại 900°C được trình bày trên hình 3. Từ hình 3 ta thấy: trong vùng từ 100 cm^{-1} đến 1000 cm^{-1} có 2 vạch tại các giá trị ~ 224 cm^{-1} và ~ 433 cm^{-1}.

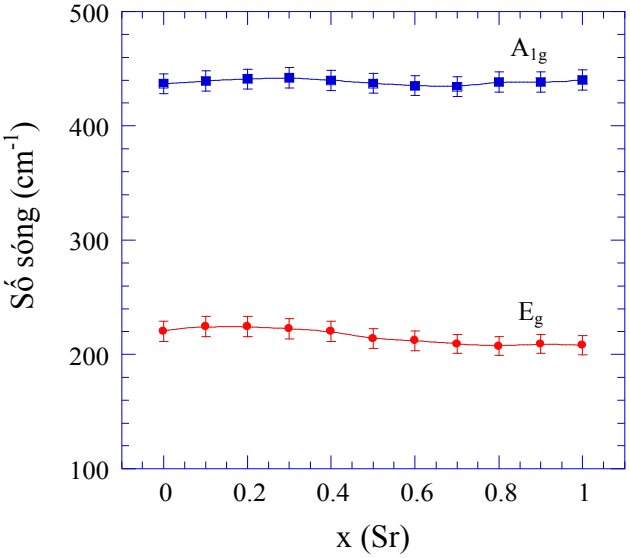


Hình 3: Phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ chế tạo bằng phương pháp nghiền phản ứng kết hợp với ủ nhiệt 6 giờ tại 900°C. Nồng độ Sr (x) tăng từ 0,0 đến 1,0 theo chiều từ dưới

Theo kết quả tính toán lý thuyết cho tinh thể tetragonal La_2NiO_4 I4/mmm:

$\Gamma^{cry} = 3A_{2u}(IR) + 4E_u(IR) + B_{2u} + 2A_{1g}(R) + 2E_g(R)$.

Như vậy hệ vật liệu La_2NiO_4 có 4 mode dao động tích cực Raman, trong đó 2 mode A_{1g} và 2 mode E_g. Theo các kết quả thu được của M. Udagawa và các cộng sự [3], vạch ~ 230 cm^{-1} là đặc trưng dao động của O dọc theo trục a trong lớp La/Sr-O với đối xứng E_g, vạch ~ 433 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của O dọc theo trục c với đối xứng A_{1g}. Khi pha tạp thay thế một phần Sr ($x \le 1,0$) vào vị trí của La trong ô mạng đã làm khoảng cách giữa các ion trong ô mạng bị thay đổi. Điều này dẫn đến sự thay đổi năng lượng liên kết giữa các ion trong ô mạng. Kết quả là các vạch phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ bị dịch đi so với phổ tán xạ Raman của vật liệu La_2NiO_4 (hình 4). Khi nồng độ Sr tăng, vạch ~ 433 cm^{-1} có xu hướng dịch về phía năng lượng cao, vạch ~ 224 cm^{-1} dịch về phía năng lượng thấp.



Hình 4: Sự phụ thuộc vị trí các mode A_{1g} và E_g vào x (Sr)

4. Kết luận

Bằng cách kết hợp phương pháp nghiền cơ năng lượng cao với ủ nhiệt 6 giờ tại 900°C trong không khí, chúng tôi đã chế tạo thành công hệ vật liệu $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ với

$0,0 \leq x \leq 1,0$ đơn pha tinh thể. Việc pha tạp thay thế một phần các ion La^{3+} bằng các ion Sr^{2+} trong ô mạng không làm thay đổi hệ cấu trúc tinh thể (tetragonal, I4/mmm). Nhưng sự không vừa khớp bán kính của các ion trong ô mạng đã làm thay đổi các giá trị của hằng số mạng. Khi x = 0,6, giá trị a và b thu được là cực tiểu. Trong khi đó giá trị c đạt cực đại tại x = 0,5 và thể tích ô mạng giảm tuyến tính khi x tăng.
Phổ tán xạ Raman với nguồn kích thích là laser He-Ne tại nhiệt độ phòng đã thu được 2 vạch khá rõ. Vạch ~ 230 cm^{-1} là đặc trưng dao động của O dọc theo trục a trong lớp La/Sr-O với đối xứng E_g, vạch ~ 433 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của O dọc theo trục c với đối xứng A_{1g}. Khi pha tạp Sr, năng lượng liên kết giữa các ion trong ô mạng bị thay đổi dẫn đến sự thay đổi năng lượng của các mode dao động tích cực Raman.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của đề tài nghiên cứu cấp cơ sở Viện Khoa học Vật liệu 2006.

Tài liệu tham khảo

1. J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B **46**, (1986), 189.
2. Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Yakano, Y. Bando, H. Akinaga, H. Takita and J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull. **25**, (1990), 293.
3. M. Udagawa, T. Yamaguchi, Y. Nagaoka, N. Ogita M. Kato, Y. Maeno and T. Fujita, Phys. Rev. B **47,** (1993),11391.
4. J. Gopalakrishnan, G. Colsmann and B. Reuter, J. Solid State Chem. **22**, (1977), 145.
5. M. Kato, Y. Maeno and T. Fujita, Physica C **176**, (1991), 533.
6. G. Demazeau, J. L. Marty, B. Buffat, J. M. Dance, M. Pouchard, P. Dordor and B. Chevalier, Mat. Res. Bull. **17**, (1982), 37.
7. S. H. Lee and S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett. 79, (1997), 2514.
8. R. Kajimoto, K. Ishizaka, H. Yoshizawa and Y. Tokura, Phys. Rev. B **67**, (2003), 014511.
9. C. Shivakumara, M. S. Hegde, A. S. Prakash, A. M. A. Khadar, G. N. Subbanna and N. P. Lalla, Solid State Sciences **5**, (2003), 351.
10. R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, (1976), 751.
11. Podew Data Files card, JCPDS-ICDD copyright (2005).
12. J. H. Jung, D. W. Kim, T. W. Noh, H. C. Kim, H. C. Ri, S. J. Levett, M. R. Lees, D. McK. Paul and G. Balakrishnan, Phys. Rev. B **64**, (2001), 165106.
13. P. D. Hatton, M. E. Ghazi, S. B. Wilkings, P. D. Spencer, D. Mannix, T. D. Almeida, P. Prabhakaran and A. Boothroyd, International Journal of Modern physics B, Vol. 16, Nos. 11 & 12, (2002), 1633.
14. G. Wu, J. J. Neumeier, C. D. Ling and D. N. Argyriou, Phys. Rev. B **65**, (2002), 174113.
15. W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger and R. L. Toquin, Solid State Sciences 4, (2002), 565.
16. M. Kato, Y. Maeno and T. Fujta, Journal of The Physical Society of Japan Vol. 60, No. 6 (1991), 1994.

EFFECTS OF Sr SUBSTITUTION ON CRYSTALLINE STRUCTURE AND RAMAN SPECTRA OF $La_{2-x}Sr_xNiO_4$

Tran Dang Thanh, Nguyen Xuan Nghia, Nguyen Van Minh and Le Van Hong

IMS, VAST of Vietnam, 18 Hoang Quoc Viet Road, Ha Noi, Vietnam

Abstract: $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ samples with x = 0.0 – 1.0 were prepared by a high energy ball milling technique combined with the solid state reaction method. The X-ray obtained patterns show that all the samples exhibit the tetragonal structure, the unit cell of the synthesized materials decreases when Sr doped concentration increases. The structure a parameter of tetragonal unit cell decreases with increasing Sr concentration and gets minimal value at x = 0.6, after that increases again with x larger than 0.6. Whereas the c parameter increases in a range of low Sr concentration and reaches maximum at x = 0.5, after that decreases with x increasing up to 1.0. Raman back scattering at room temperature has been carried out for all the ceramic polycrystalline samples that their grain size is about tenth nm. Two lines at 224.6 cm^{-1} and 433 cm^{-1} have been observed for all the samples, and assigned these lines to E_g and A_{1g} vibration of Oxygen in bonding La/Sr-O. Lines 433 cm^{-1} shift up when concentration of Sr increases, whereas the line 224 cm^{-1} shifts down to 208 cm^{-1}. The Raman shift of these vibrations could be related with a change in structure and force constant of the ion couples in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$.

Keywords: *X-ray, Raman scattering*

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA MÀNG MỎNG TiO_2 VÀ TiO_2: Co^{+2}

Đỗ Danh Bích*, Nguyễn Đình Hưng, Nguyễn Cao Khang, Lục Huy Hoàng và Nguyễn Thế Khôi

Khoa Vật lý, trường Đại học Sư phạm Hà Nội,
136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

Tóm tắt: Màng Anatase -TiO_2, TiO_2:Co^{+2} được chế tạo bằng phương pháp quay phủ. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy việc hình thành pha anatase từ màng vô định hình phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ ủ mẫu. Các kết quả đo nhiễu xạ tia X và tán xạ Raman cho thấy, màng TiO_2 ủ tại 450^{o}C trong thời gian 1h cho kết tinh đơn pha anatase. Tính chất quang học của ion Co^{+2} trong tinh thể TiO_2 được nghiên cứu thông qua phổ truyền qua của màng TiO_2. Các màng TiO_2 pha tạp Co^{+2} cũng thể hiện tính chất từ tại nhiệt độ phòng.

1. Mở đầu

Trong những năm gần dây, vật liệu nanô TiO_2 (dạng bột và màng mỏng) được đặc biệt quan tâm nghiên cứu vì những tính chất vật lí đặc biệt của nó hứa hẹn nhiều khả năng ứng dụng trong thực tiễn. TiO_2 trong tự nhiên tồn tại ở ba dạng cấu trúc: brookite, anatase và rutile[9]. TiO_2 ở pha anatase là một chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm rộng (3,2eV). Bột và màng TiO_2 ở pha anatase ở kích thước nanô rất thuận lợi cho các phản ứng quang xúc tác ứng dụng trong diệt khuẩn, bảo quan thực phẩm, xử lí chất thải, pin mặt trời, sensor...[7]. TiO_2 khi được pha tạp các kim loại đất hiếm được sử dụng như những vật liệu quang phi tuyến[5]. Các màng mỏng TiO_2 pha tạp kim loại chuyển tiếp thể hiện tính chất từ ngay ở nhiệt độ phòng[3, 6]. Đa số các ứng dụng của TiO_2 trong thực tiễn là bột và màng TiO_2 ở pha anatase và có cấu trúc nanô. Chính vì vậy việc nghiên cứu chế tạo vật liệu TiO_2 có cấu trúc nanô là khâu quyết định trong việc đưa các ứng dụng của TiO_2 vào thực tiễn. Có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu TiO_2 như: phương pháp MBE, MOCVD, PLD, phương pháp sol-gel, nghiền bi năng lượng cao...[1,2,4,8]. Trong các phương pháp trên thì Sol-gel là phương pháp đơn giản và rẻ tiền được sử dụng phổ biến để chế tạo màng và bột nanô TiO_2. Trong phương pháp sol-gel, điều kiện công nghệ có ảnh hưởng rất lớn tới sự hình thành pha và các tính chất của màng, bột TiO_2.

2. Thực nghiệm

Các màng TiO_2 và TiO_2:Co^{+2} được chế tạo bằng phương pháp sol-gel dipcoatting trên đế thủy tinh từ các tiền chất Ti(n-$C_4H_9O)_4$ và $Co(CH_3COO)_2$. $4H_2O$

* E-mail: dodanhbich@yahoo.com

theo các bước sau:

a. Tạo sol để phủ màng TiO_2: Hòa tan $Ti(n\text{-}C_4H_9O)_4$ trong $C_2H_5(OH)$ với tỉ lệ 0,4:1 (mol:l). Dung dịch được khuấy đều trong 80 phút thu được dung dịch S_1. Nhỏ từng giọt HCl 3M vào S_1 được dung dịch S_2 sao cho độ pH của S_2 là 2- 3 rồi khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong thời gian 10 phút. Sau đó khuấy hồi lưu ở nhiệt độ 60^0 trong thời gian 1h ta thu được sol dùng để nhúng phủ tạo màng TiO_2.

b. Tạo sol để phủ màng TiO_2:Co^{+2}: Muối $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, HCl, C_2H_5OH cùng một lượng H_2O được trộn lẫn, dưới tác dụng của nhiệt độ khoảng 60^oC, hỗn hợp trên chuyển thành dung dịch trong suốt S_3 với tỷ lệ mol $H_2O/Ti(OC_4H_9)_4$ = 0,8. Sau đó nhỏ từng giọt nhỏ S_3 vào S_2 và điều chỉnh độ pH của môi trường phản ứng khoảng từ 3 ÷ 4. Dung dịch này được khuấy đều sau thời gian 10 phút và sau đó khuấy hồi lưu 60 phút ở 60^oC thu được sol dùng để nhúng phủ tạo màng TiO_2:Co^{+2}.

c. Tạo màng bằng kỹ thuật quay phủ (dip-coating): Đế thủy tinh sau đã làm sạch được nhúng vào sol ướt sau đó được kéo lên với tốc độ 3cm/phút. Các mẫu được tạo ra với số lớp khác nhau để thay đổi độ dầy. Thời gian giữa hai lần nhúng liên tiếp (khô tự nhiên) là 3 phút, đế ở trạng thái treo thẳng đứng, ở nhiệt độ phòng. Màng được sấy khô và ủ nhiệt ở các nhiệt độ 350^oC, 400^oC, 450^oC để thu được các màng kết tinh.

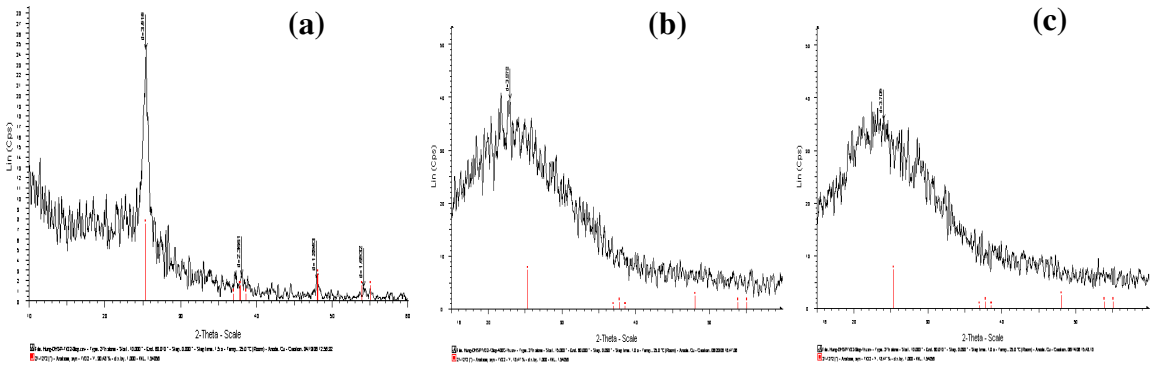
Các màng TiO_2, TiO_2:Co^{+2} sau khi ủ được kiểm tra về cấu trúc trên nhiễu xạ kế tia X SIEMENS D5005 dùng bức xạ kích thích $Cu_{K\alpha}$ =1.5406 Å . Bề măt màng được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử FE-SEM (Viện Khoa học Vật liệu). Phổ truyền qua được đo trên hệ UV-VIS; tính chất từ của màng được khảo sát trên hệ VSM (Đại học Khoa học Tự nhiên).

3. Kết quả và thảo luận

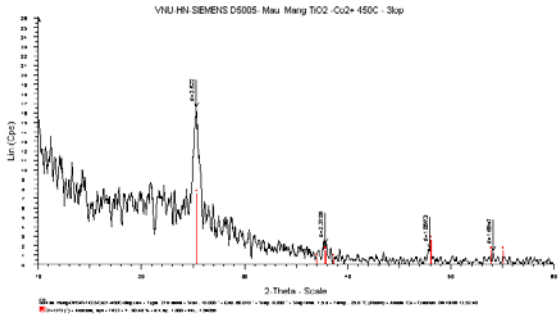
3. 1 Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới sự hình thành pha anatase

Để xác định pha tinh thể hình thành trong màng, các phép đo được thực hiện ở phần biên của màng là nơi dày nhất.

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ của màng TiO_2 được ủ ở các nhiệt độ 350^oC, 400^oC và 450^0 C. Từ hình 1 ta thấy trên các màng ủ ở 350^oC và 400^oC chưa thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ điều này chứng tỏ màng còn ở dạng vô định hình. Đối với màng được ủ 450^0C, giản đồ nhiễu xạ có đầy đủ các vạch của pha anatase, cho



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng TiO_2 trên đế thủy tinh ủ ở a) 450^oC, b) 400^oC, c) 350^oC trong thời gian 1h.

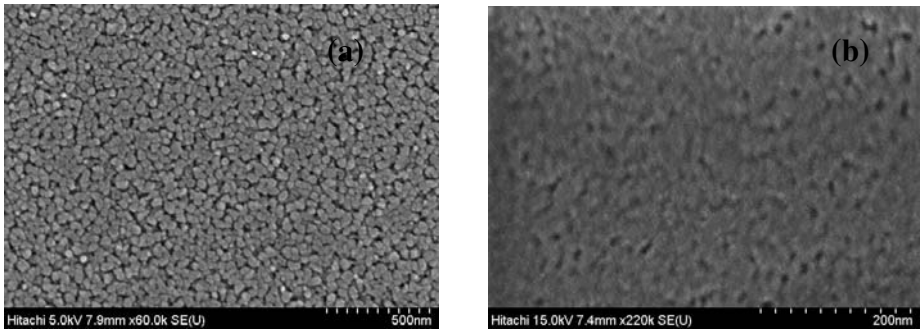


Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng của màng $TiO_2:Co^{+2}$ ủ ở 450^oC trong thời gian 1h.

thấy màng đã hoàn toàn kết tinh ở dạng anatase. Kết quả này cho một thông tin quan trọng về nhiệt độ ủ để thu được màng TiO_2 kết tinh đơn pha anatase.

Trong kết quả chụp ảnh nhiễu xạ tia X màng $TiO_2:Co^{+2}$ (Hình 2) ta không thấy xuất hiện bất kỳ 1 đỉnh lạ nào. Như vậy khi pha tạp Co^{+2} vào mạng nền TiO_2, ảnh hưởng tới cấu trúc mạng là không đáng kể. Màng vẫn kết tinh đơn pha anatase.

3.2 Khảo sát bề mặt màng

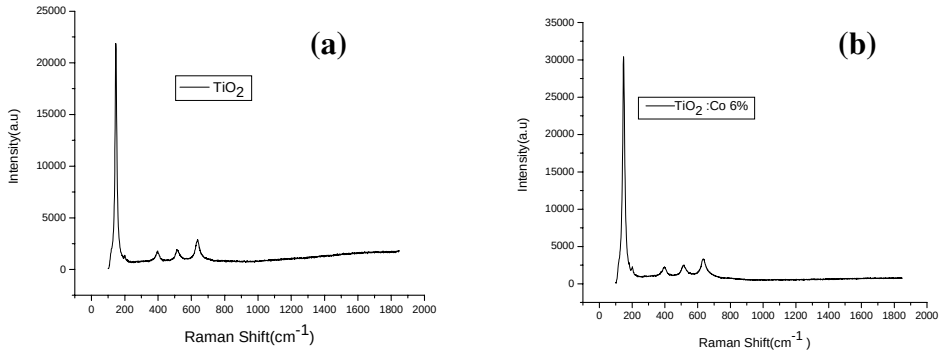


Hình 3. Ảnh FE-SEM bề mặt màng TiO2 (a) và màng $TiO_2:Co^{+2}$(b) ủ ở 450^oC

Kết quả khảo sát bề mặt màng TiO_2 (Hình 2.a) và $TiO_2:Co^{+2}$ (Hình 3.b) cho thấy màng sau khi ủ kết tinh tốt, kích thước hạt nano cỡ 30nm-40(nm) (đối với màng TiO_2) và 10 nm - 15 nm (đối với màng $TiO_2:Co^{+2}$). Tuy nhiên các hạt không đồng đều và có kết đám. Như vậy, cùng với kết quả nhiễu xạ tia X có thể thấy rằng bằng phương pháp sol-gel và kỹ thuật nhúng phủ, chúng tôi đã tạo được ra các màng TiO_2, $TiO_2:Co^{+2}$ đơn pha anatase và kích thước hạt cỡ nm khi ủ ở 450^{o}C. Điều này là có ý nghĩa vì các ứng dụng quang xúc tác, ưa nước, kỵ nước của màng TiO_2 chỉ có được khi màng ở pha anatase và kích thước hạt là nm.

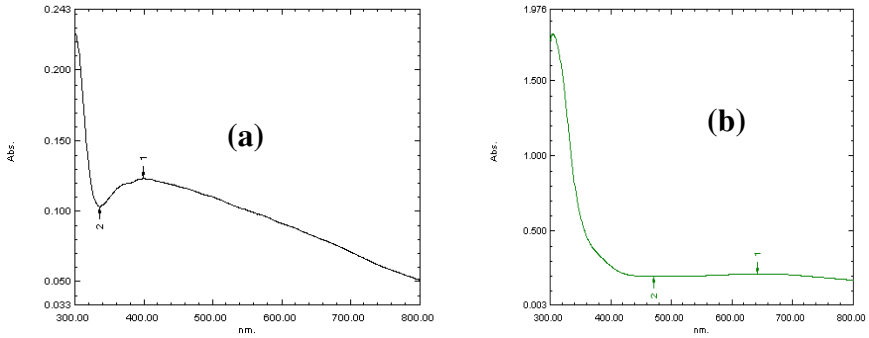
3.3 Tính chất quang của màng TiO_2 và màng $TiO_2:Co$

Trên phổ Raman của màng TiO_2 (Hình 4.a) quan sát được tất cả các vạch dao động tương ứng với các mode dao động của pha tinh thể Anatase. Các đỉnh tại số sóng 145,6cm^{-1}, 196,9cm^{-1}, 638,4 cm^{-1} ứng với mode dao động E_g, đỉnh tại 396,9 cm^{-1} ứng với mode dao động B_{1g}, đỉnh tại 516,7 cm^{-1} ứng với các mode dao động A_{1g} và B_{1g}. Kết quả này một lần nữa khẳng định tính đơn pha của màng mỏng TiO_2 khi được ủ ở 450^{o}C.

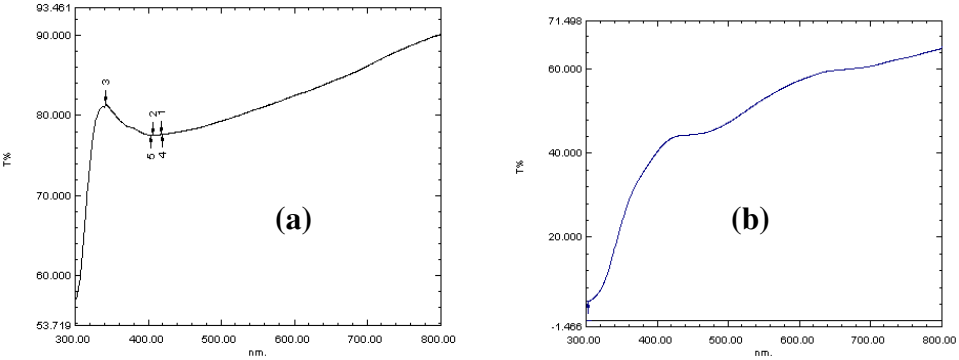


Hình 4. Phổ tán xạ Raman của màng TiO_2 (a) và màng TiO_2:Co^{+2}6% ủ ở 450^oC

Với các màng TiO_2 và TiO_2 pha tạp trên đế thuỷ tinh, chúng tôi đã đo phổ hấp thụ và truyền qua trong vùng UV-VIS, để tìm hiểu sự hấp thụ của các màng này trong vùng phổ quan sát, các dịch chuyển của các bờ hấp thụ (nếu có xẩy ra), và xác định các đỉnh hấp thụ tương ứng với các tạp chất pha vào.



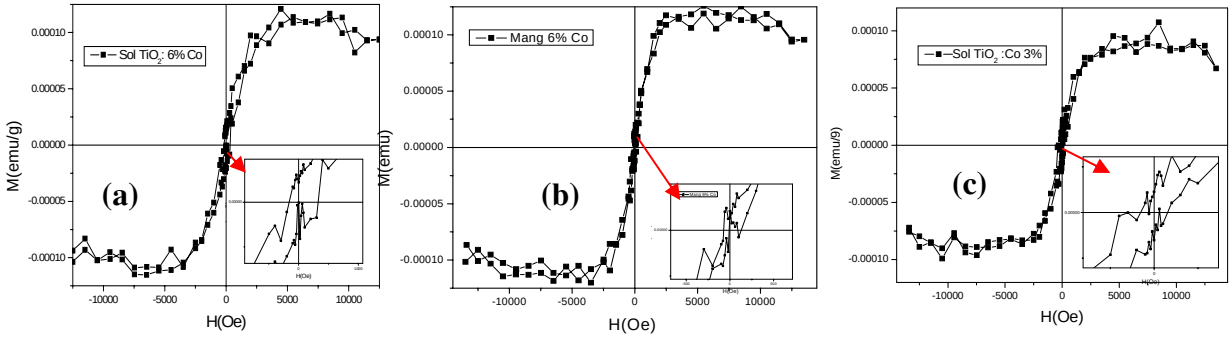
Hình 5. Phổ hấp thụ của màng TiO_2:Co^{+2}6% (a) và màng TiO_2 (b)



Hình 6. Phổ truyền qua của màng TiO_2:Co^{+2}6% (a) và màng TiO_2 (b)

Hình 5 và Hình 6 cho phổ hấp thụ và phổ truyền qua của các màng TiO_2, TiO_2:Co^{+2} 6%. Do các màng được tạo trên đế thủy tinh, sự hấp thụ của đế trong các phép đo dẫn tới việc xác định bờ hấp thụ của màng TiO_2 và TiO_2:Co^{+2} 6% không còn chính xác. Vì vậy rất khó đưa ra nhận xét về sự thay đổi của bờ hấp thụ khi màng được pha tạp Co. Khi pha tạp Co^{+2}, ta thấy có đỉnh hấp thụ ở vùng bước sóng 425nm, có nguồn gốc từ các chuyển mức điện tử 3d của ion Co^{2+}.

3.4 Tính chất từ của màng TiO_2:Co^{+2}



Hình 7. Đường cong từ hóa của sol (a), màng (b) TiO_2:Co^{+2} 6% ủ ở 450^{o}Cvà sol TiO_2:Co^{+2} 3% (c).

Để khảo sát tính chất từ của màng TiO_2:Co^{+2}, chúng tôi tiến hành đo đường cong từ hóa đối với cả sol và màng. Kết quả (Hình 7) cho thấy tính chất sắt từ thể hiện ở màng và ở gel khô ngay tại nhiệt độ phòng. Lực kháng từ đối với màng TiO_2:Co^{+2} 6% là 116 Oe. Tính sắt từ ở trong sol thể hiện mạnh hơn với lực kháng từ là 224 Oe (đối với sol TiO_2:Co^{+2} 6%) và 153 Oe (đối với sol TiO_2:Co^{+2} 3%). Trong giản đồ nhiễu xạ tia X, đối với các màng pha tạp Co, ta không thấy sự thay đổi nào về mặt cấu trúc pha anatase của màng TiO_2. Như vậy tính chất từ ở đây có thể lí giải là do sự thay thế của ion Co^{+2} vào các vị trí của ion Ti^{+4} trong mạng tinh thể anatase. Sự khác nhau về tính chất từ của các mẫu khác nhau ở dạng màng hoặc sol, chẳng hạn như sự khác nhau của giá trị lực kháng từ, cho thấy rõ ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ. Về bản chất của từ tính trong TiO_2 pha kim loại chuyển tiếp, hiện nay vẫn chưa có những kết luận thống nhất. Có những kết quả thực nghiệm được giải thích trên cơ sở tính sắt từ của những đám kim loại chuyển tiếp (như Co chẳng hạn) [10]. Cũng có kết quả được giải thích trên cơ sở tương tác trao đổi giữa các ion KLCT và các điện tử, lỗ trống [11]. Ngay cả về cơ chế tương tác trao đổi, hiện vẫn còn nhiều tranh luận. Để làm sáng tỏ hơn những điều này, cần có thêm nhiều kết quả thực nghiệm. Chúng tôi dự định sẽ tìm hiểu kĩ hơn về vai trò của các thông số công nghệ (đặc biệt là vai trò của ôxy) lên từ tính của vật liệu bằng cách tiến hành ủ nhiệt ở các điều kiện khí quyển, nhiệt độ, thời gian khác nhau.

4. Kết luận

Bằng phương pháp sol-gel kết hợp với kĩ thuật nhúng phủ, chúng tôi đã tạo ra được các màng TiO_2 và TiO_2:Co^{+2} đơn pha anatase và có kích thước hạt nanô. Đây là một kết quả tốt và là tiền đề cho việc nghiên cứu các ứng dụng thực tiễn như: tạo các màng ưa nước, kỵ nước như mong muốn, ứng dụng tính chất quang xúc tác của TiO_2…Các màng TiO_2:Co^{+2} thể hiện tính chất sắt từ ngay tại nhiệt độ phòng. Đây cũng là kết quả đáng quan tâm vì nó sẽ mở ra những khả năng ứng dụng của các màng TiO_2 pha tạp kim loại chuyển tiếp như vật liệu bán dẫn có tính chất sắt từ.

Lời cảm ơn

Bài báo hoàn thành với sự trợ giúp kinh phí của đề tài nghiên cứu cơ bản cấp Nhà nước mã số 44-11-04 thuộc Chương trình khoa học Cơ bản.

Tài luệu tham khảo

1. B.R. Sankapal. M. Ch. Lux – Steiner, A. Ennaoui, Applied Surface Science 239 (2005) 165-170.
2. R. S. Sonawane, S. G. Hegde, M. K. Dongare, Material Chemistry and Physics 77 (2002) 744-750.
3. Mustafa Okutan et al, Physics B 355 (2005) 176-181.
4. Sanjay R. Dhage, Vandana D. Choube, Violet Samuel, V. Ravi, Materials Letters 58 (2004) 2310– 2313.
5. Deependra Das Mulmi, Takao Sekiya, Nozomi Kamiya, Susumu Kurita,Yutaka Murakami, Tetsuya Kodair, Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 1181–1185.
6. J. Daniel Bryan, Steven A. Santangelo, Sean C. Keveren, and Daniel R. Gamelin, J. Am. Chem. Soc 125 (2003), 14539.
7. Punniamoorthy Ravirajan et al, Adv. Funct. Mater 15, No 4, (2005) April.
8. A. Gajovic et al, Journal of Molecular Structure 563-564 (2001) 315-320.
9. U. Diebold et al, Structure and properties of TiO_2 surface: a brief review, Applied Physics A 76 (2002) 1-7.
10. M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Ofuchi, I. Nakai, H. Koinuma, J. Appl. Phys. 95 5330, 2004.
11. J.M.D. Coey, A.P. Douvalis, C.B. Fitzerald, M. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 84 1332, 2004.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ANATASE TiO_2 AND TiO_2: Co^{+2} THIN FILMS

Do Danh Bich, Nguyen Dinh Hung, Nguyen Cao Khang, Luc Huy Hoang and Nguyen The Khoi

Faculty of physics, Hanoi University of Education,
136 Xuan Thuy road, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

Abstract: Anatase -TiO_2, TiO_2:Co^{+2} thin films were prepared on glass substrates by sol-gel dip-coating method. X-ray diagram shows that annealing treatment is necessary to convert amorphous films to anatase phase. TiO_2 films annealed at 450^{o}C in 1 h were characterized to be single anatase phase by X-ray diffraction and Raman spectra. The optical intra-ion transitions of Co^{+2} in TiO_2 was observed in transmission spectra. Co doped TiO_2 film exhibits ferromagnetic property at room temperature.

NGHIÊN CỨU VÀ CHẾ TẠO MÀNG QUANG XÚC TÁC TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ PHẢN ỨNG MAGNETRON DC

Vũ Thị Hạnh Thu, Nguyễn Hữu Chí, Trần Tuấn, Văn Hồng Khôi, Nguyễn Chí Tâm, Phạm Kim Ngọc.

Bộ môn Vật lý ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐH Quốc gia TP HồChí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, TP Hồ Chí Minh.

Tóm tắt: Màng quang xúc tác TiO2 được nghiên cứu và chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng magnetron DC không cân bằng trên đế thủy tinh. Những đặc trưng về cấu trúc, bề mặt, tính chất quang của màng được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi lực phân tử AFM và phổ UV – vis. Tính quang xúc của màng được kiểm tra bằng khả năng tương tác với dung dịch Methylene Blue (MB) dưới ánh sáng tử ngoại. Kết quả là tìm được điều kiện tối ưu để tạo màng có tính quang xúc tác lớn nhất khi bậc tinh thể cao và diện tích hiệu dụng lớn.

1. Giới thiệu

Vấn đề nghiên cứu vật liệu quang xúc tác TiO_2 được nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới quan tâm. Qua nghiên cứu các tài liệu cho thấy các công trình nghiên cứu tập trung về hai dạng TiO_2 : bột và màng.

Trong số những vật liệu bán dẫn, thì TiO_2 đã thu hút rộng rãi sự chú ý của nhiều nhà khoa học do khả năng ứng dụng của nó. Khả năng ôxy hóa mạng của lỗ trống được sản sinh bởi phôtôn; tính trơ hóa học; và tính không độc hại của TiO_2 đã làm cho nó trở thành vật liệu quang xúc tác hàng đầu. Khả năng ôxy hóa mạnh của TiO_2 khi hấp thụánh sáng có bước sóng $\lambda < 387$nm - như ánh sáng mặt trời hay ánh sáng đèn thủy ngân. Từ quan điểm ứng dụng, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu chủ yếu trên 3 lĩnh vực: hiệu ứng khử mùi, hiệu ứng khử trùng và hiệu ứng tự làm sạch với 2 dạng bột và màng TiO_2. Dù bất cứ dạng nào, đểđộ hoạt động quang xúc tác lớn, ít nhất cũng cần 2 thông số liên quan: diện tích phản ứng bề mặt phải lớn và vận tốc tái hợp của electron e^- và lỗ trống h^+ phải nhỏ. Đây là vấn đề rộng lớn của các nhà hóa học và vật lý.

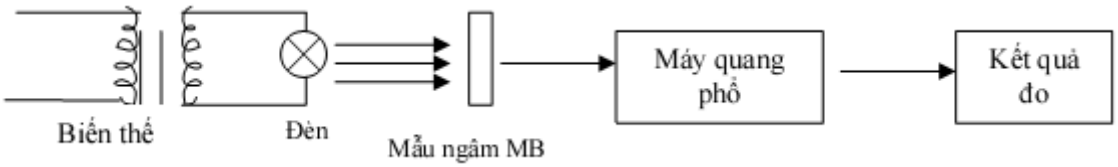
1.1. Hệ tạo màng mỏng TiO_2

Hệ phún xạ phản ứng magnetron DC không cân bằng được bố trí sao cho nam châm ở giữa có cường độ không đủ mạnh để kéo các đường sức từ phát ra từ các nam châm vòng ngoài.Thuận lợi của hệ là đế luôn bịđốt nóng bởi ion dưới sự gia tốc của thế nổi V_f nên màng thu được có cấu trúc tinh thể sớm trong quá trình chế tạo.

Hệ gồm: vỏ ngoài inox kích thước 91 x 91 x 51 mm^3, vỏ trong 81 x 81 x 41 mm^3; áo nước làm lạnh bia bằng đồng dày 3mm, đường kính 15 mm; từ trường 250

÷ 350 Gauss bằng nam châm vĩnh cửu Ferit; bia Titanium (99,99%) 80 x 80 x 6 mm^3. Khí phún xạ là (O_2 +Ar).

1.2. Hệđo quang xúc tác MB



Hình 1. Sơ đồ bố trí hệ đo quang xúc tác

Sơ đồ hệ đo quang xúc tác cho trên hình 1. Màng quang xúc tác TiO_2 sau khi được tạo ra, ngâm trong dung dịch MB nồng độ1mM/l trong 1h. Sau 30 phút để khô trong bóng tối, màng được chiếu dưới ánh sáng UV của đèn cao áp thủy ngân có công suất hiệu dụng 50W. So sánh độ truyền qua của màng trước (T_i) và sau khi chiếu sáng (T_f) ta được lượng MB bị phân hủy:$\Delta ABS=\ln(T_f/T_i)$,Sai số của phép đo $\Delta X = 0.008$.

2. Kết quả và biện luận

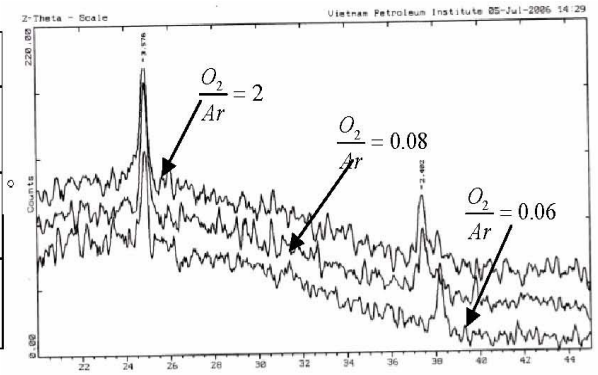
Qua khảo sát nhiều màng quang xúc tác TiO_2 với những điều kiện khác nhau về tỷlệ khí (mol O_2/Ar), dòng phún xạ I_p , khoảng cách bia đế h, áp suất phún xạ p. Chúng tôi thấy rằng khi thay đổi các điều kiện tạo màng này thì làm bậc tinh thể và diện tích bềmặt hiệu dụng cũng bị và ảnh hưởng đến tính quang xúc tác của màng.

2.1. Khảo sát theo tỷ lệ mol O_2/Ar.

Các nghiên cứu trên thế giới vềđã tìm ra những tỷ lệ khí phún xạ O_2/Ar tối ưu cho màng quang xúc tác TiO_2 như 2/1; 0,08 và 0,06. Và chúng tôi muốn thử nghiệm các tỷ lệnày trên hệ phún xạ thực tế tại phòng thí nghiệm của mình, kết quả cho thấy ở tỷ lệ 0,06 thì màng có tính quang xúc tác tốt nhất.

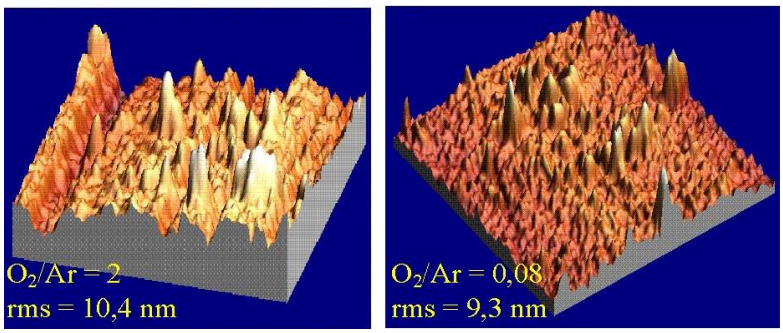
O_2/Ar	d(nm)	n	σ_f (Gpa)	(hkl)	D(A^0)	ΔABS
0.06	544	2.29	-5.9	A(101) A(112)	263	0.256
0.08	660	2.28	-5.9	A(101) A(103)	247	0.215
2	846	2.29	-6.2	A(101) A(103)	219	0.243

Bảng 1: Độ dày D, chiết suất n, ứng suất σ, kích thước hạt D và ΔABS của màng TiO_2 với các thông số: Ip=0.5A, t = 60 phút, p= 13mtorr, h=4cm; lần lượt thay đổi tỉ lệ O_2/Ar: 0.06; 0.08; 2.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ của các màng TiO2 được tạo với các thông số: t=60 phút, p=13mtorr, Ip=0.5A,h=4cm; thay đổi lần lượt tỉ lệ O2/Ar: 0.06; 0.08;2.

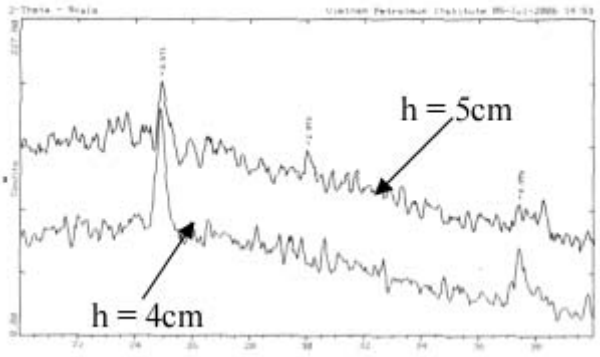
Qua bảng 1 và hình 2 ta thấy rằng, bậc tinh thể và tính quang xúc tác cao nhất ởtỷ lệ khí O_2/Ar là 0,06; tính quang xúc tác thấp nhất ở tỷ lệ khí 0,08 (nhưng bậc tinh thểcao hơn tỷ lệ O_2/Ar là 2). Điều này cho thấy rằng tính quang xúc tác không chỉ phụthuộc vào bậc tinh thể mà còn phụ thuộc vào một yếu tố khác, đó là diện tích hiệu dụng bề mặt (hay độ ghồ ghề trung bình). Rõ ràng diện tích hiệu dụng của tỷ lệ 0,08 thấp hơn tỷ lệ 2 (hình 3)



Hình 3. ảnh AFM của 2 tỉ lệ khí với độ ghồ ghề rmss trong bình

2.2. Khảo sát theo bậc tinh thể

Giữ cốđịnh các thông số, muốn tăng bậc tinh thể, ngoài việc tăng dòng phún xạta có thể giữ dòng phún xạ cốđịnh và hạ khoảng cách bia đế. Điều này được minh họa bởi hình 4.



Hinh 4. Ảnh XRD của 2 mẫu có h = 5cm và h = 4cm

-Ở h = 4 cm, quãng đường đến đế của hạt phún xạ ngắn, các ion được gia tốc bởi thế nổi V_f lớn nên các hạt phún xạ lắng đọng trên đếvới năng lượng cao hơn ở h = 5 cm. Vì vậy màng có bậc tinh thể cao hơn.

-Ở h = 4 cm, I_p thích hợp lớn nhất là 0,6 A. Nếu I_p cao hơn 0,6 A thì đế bị bắn phá bởi các hạt có năng lượng lớn làm màng bị nhiễm bẩn.

-Nếu h = 5 cm, muốn có bậc tinh thể tương đương với h = 4cm đòi hỏi phải có dòng phún xạ lớn đến một mức cho phép (khoảng 0,8A –0,9 A). Tuy nhiên, khả năng này chỉđược thực hiện khi bia được giải nhiệt tốt. Nếu hạ khoảng cách bia đế h xuống thấp (h<4 cm) ⇗ màng bị nhiễm bẩn. Nếu tăng khoảng cách bia đế h lớn hơn (h>5 cm) ⇗ màng có bậc tinh thể thấp (có thể vô định hình). Cả hai điều này đều dẫn đến tính quang xúc tác kém.

3.3. Khảo sát theo diện tích hiệu dụng

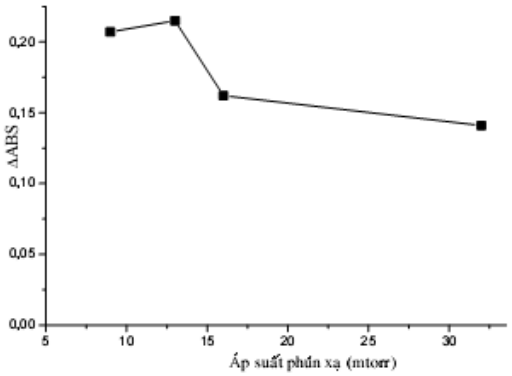
Diện tích hiệu dụng là một trong những yêu cầu quan trọng nhất trong việc chếtạo màng quang xúc tác TiO_2. Diện tích hiệu dụng này có liên quan đến bậc tinh thể và các thông số nhưđộ dày, áp suất, tỷ lệ khí…Khi áp suất p càng lớn, năng lượng lắng đọng của các hạt trên đế càng giảm (do bị va chạm nhiều lần trong quá trình đến đế). Mặc khác, khi áp suất p tăng, thế nổi V_f giảm, bậc tinh thể của màng giảm. Theo bảng 2 và hình 5 thấy rằng khi p càng tăng, độ dày và bậc tinh thể càng giảm, nhưng lượng MB bị phân hủy cao nhất ở áp suất p = 13 mtorr. Điều này cho

thấy rằng tính quang xúc tác không chỉ phụ thuộc vào bậc tinh thể mà còn phụ thuộc vào diện tích hiệu dụng bề mặt (độ ghồ ghề trung bình).

Ở áp suất p = 9 mtorr mặc dù màng có bậc tinh thể (D = 29 nm) cao hơn ở áp suất p = 13 mtorr (D = 24,7 nm) nhưng diện tích hiệu dụng kém hơn (cấu trúc vùng 1 trong giản đồ Thornton).

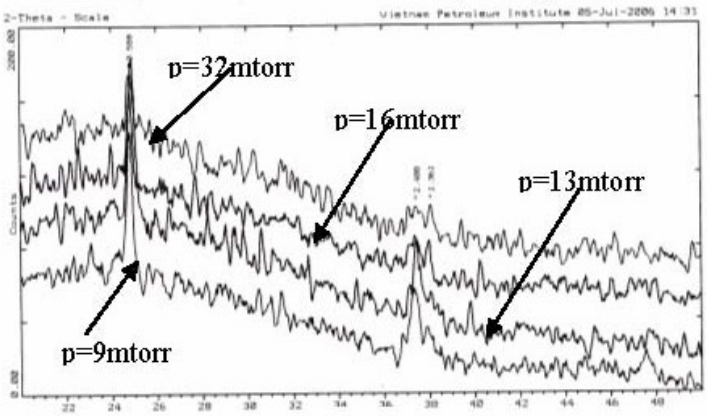
p(mtorr)	d(nm)	T_s(°C)	σ_f(Gpa)	ΔABS	(hkl)	D(A°)
32	389	210	-7.1	0.141	A(101)	219
16	504	207	-5.9	0.162	A(101)	239
13	660	215	-7.1	0.215	A(101) A(103)	247
9	737	210	-7.4	0.207	A(101) A(103)	290

Baûng 2: h = 4 cm, O2/Ar = 0.08, t=60 phuùt,Ip=0.5A



Hình 5: Lượng MB bị phân hủy theo áp suất phún xạ

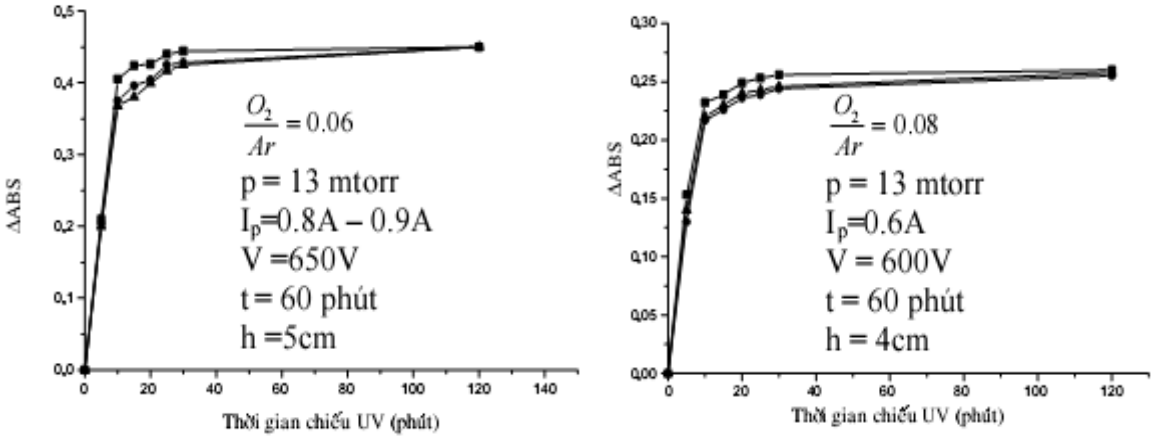
Ở áp suất p > 13 mtorr, mặc dù màng có diện tích hiệu dụng cao nhưng bậc tinh thể lại thấp (Hình 6) nên tính quang xúc tác thấp hơn áp suất p = 13 mtorr. Nhưvậy, ở áp suất p = 13 mtorr màng có tính quang xúc tác tốt nhất (vừa có bậc tinh thể cao vừa có diện tích hiệu dụng lớn).



Hình 6. Ảnh XRD của mẫu có áp suất p khác nhau

3.4. Khả năng tái sử dụng

Khi khảo sát tính quang xúc tác của các mẫu, chúng tôi thấy rằng lượng MB bịp hân hủy lần đầu và các lần sau gần bằng nhau. Điều này được minh chứng ở hình 7.



Hình 7: Lượng MB bị phân hủy sau 3 lần.

Từ hình 7 ta thấy rằng màng quang xúc tác TiO_2 có khả năng tái sử dụng lớn. Về mặt kinh tế và thực tiễn, đây là một ưu điểm vượt trội so với bột quang xúc tác TiO_2 trong việc sử dụng hấp thụ chất bẩn hữu cơ nhiều lần và lâu dài.

3. Kết luận và hướng phát triển

Những kết quả nhận được và bàn luận trên chứng tỏ rằng, màng quang xúc tác TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ phản ứng DC trên hệ magnetron không cân bằng sẽ thu được màng có cấu trúc tinh thể anatase sớm (170^oC) và diện tích hiệu dụng lớn.

Để có tính quang xúc tác tốt, màng TiO_2 được chế tạo ở các thông số : O_2/Ar = 0,06; I_p = 0,5 A; h = 4cm; p = 13 mtorr; t = 60 phút; V_p = 550V; T = 215^oC. Trong đó ta có thể tăng I_p = 0,8A – 0,9 A và h = 5cm nếu bia được giải nhiệt tốt.

Tuy có thể tái sử dụng nhiều lần nhưng hạn chế lớn của màng quang xúc tác này là chỉ có thể sử dụng 5% lượng UV trong ánh sáng mặt trời. Nếu có thể sử dụng ánh sáng khả kiến cho màng quang xúc tác TiO_2 (bằng cách pha tạp kim loại, N_2…) thì sẽmở rộng phạm vi ứng dụng trong thực tiễn.

Tài liệu tham khảo

1. Akira Fujishima, Tata N. rao, Donald A. Tryk “Titanium dioxide photocatalysis” J. of photochem. and Photobio., C: Photochemmistry Reviews 1 (2000). 121.
2. Andrew Mill, Stephen LeHunte – An overview of semiconductor photocatalysis – Journal of photochemistry an photobiology – (2000), 1-35
3. Arturo I Martinez, Dwright R. Acosta and Alcides A Lopez – Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO2 thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering-Mexico.2004
4. Chamnan Randown, Sumpun Wongnawa and Phadoong Boonsin – Bleaching of Methylene Blue by Hydrated Titanium Dioxide – Science Asia 30 (2004).
5. K Takagi, T. Makimoto, H. Hiraiwa and T. Neigishi – Photocatalytic, antifogging mirror – J. Vac. Sci. Technol. A 19(6), Nov/Dec 2001.
6. M. John Plater – A degradation of Methylene Blue – Arkajusalus.
7. Masao Kaneko Echiro Okcera, Photocatalysis Sci. & Tech., Kodansha Springer. 2002
8. Michael R. Hoffman, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemannt – Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis – Cham. Rev 1995, 69

PHOTOCATALYTIC TiO_2 THIN FILMS FABRICATED BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Vu Thi Hanh Thu, Nguyen Huu Chi, Tran Tuan, Van Hong Khoi, Nguyen Chi Tam, Pham Kim Ngoc.

The Natural science university, 227 Nguyen Van Cu street, 4 ward, 5 district, Ho Chi Minh City

Abstract: Titanium dioxide thin films were deposited by DC reactive magnetron sputtering on glass substrates. The films were charaterized by X-ray diffraction, attomic force AFM, UV-vis spectroscopy. The photocatalytic properties of TiO2 thin films were tested with the degradation methylene blue MB under UV light irradiation. The best fabricated photocatalytic TiO2 thin films were found.

NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NHIỆT PHÁT QUANG TRÊN NỀN LiF

Vũ Thị Thái Hà [a], Nguyễn Thị Quý Hải [a] và Nguyễn Ngọc Long [b]

[a] *Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*
[b] *Trung tâm Khoa học Vật liệu - Trường ĐH KHTN Hà Nội*

Tóm tắt: Phương pháp chế tạo và một số tính chất nhiệt phát quang của vật liệu dựa trên nền LiF đã được nghiên cứu. Các kết quả khảo sát về sự ảnh hưởng của điều kiện công nghệ cho thấy nhiệt độ nung ủ và tốc độ làm nguội mẫu có ảnh hưởng đáng kể tới cường độ TL. Mẫu được kích thích bằng tia gama, tia X và được đo trên máy Harshaw TLD 3500. Các kết quả về dạng đường cong nhiệt phát quang, vùng tuyến tính của vật liệu cũng được thảo luận trong bài báo này.

1. Mở đầu

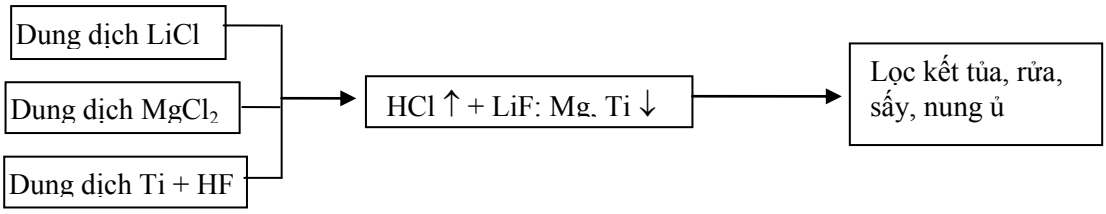
Vật liệu nhiệt phát quang (thermoluminesence: TL) trên nền LiF là một trong những vật liệu chủ yếu được ứng dụng trong chế tạo liều kế nhiệt phát quang sử dụng trong đo liều xạ trị. Trên thế giới, các vật liệu này đã được nghiên cứu một cách rộng rãi và đưa vào ứng dụng thực tế với những tên thương phẩm như TLD-100, TLD-600, GR-200… Ở Việt Nam, từ cuối những năm 90 của thế kỷ trước, những nghiên cứu về vật liệu nhiệt phát quang nhằm ứng dụng trong đo liều xạ trị đã được tiến hành trên vật liệu $CaSO_4$:Dy; và gần đây là $Li_2B_4O_7$, Al_2O_3:C và LiF.

Vật liệu LiF được sử dụng rộng rãi trong liều kế cá nhân và đo liều xạ trị chủ yếu là do tính chất tương đương mô và tính bền hóa học của nó. Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu LiF pha hai tạp (Mg, Ti - mẫu MT) và pha ba tạp (Mg, Cu và P - mẫu MCP); bước đầu khảo sát một số đặc trưng nhiệt phát quang của chúng phụ thuộc vào điều kiện công nghệ và chiếu xạ nhằm ứng dụng chế tạo liều kế sử dụng trong điều trị ung thư bằng chiếu xạ.

2. Thực nghiệm

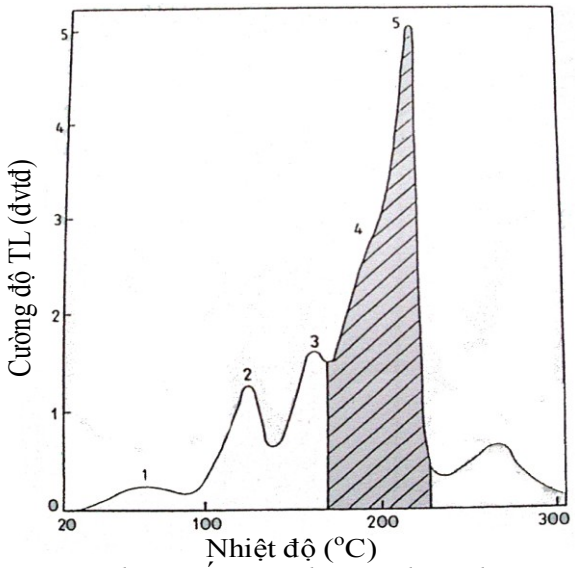
2.1. Phương pháp chế tạo

Trong tài liệu [1], tác giả J. Azorin đã giới thiệu phương pháp chế tạo nhiều loại vật liệu nhiệt phát quang khác nhau. Đối với vật liệu LiF pha tạp Mg, Ti thường sử dụng ba phương pháp: phương pháp pha rắn (solidification), phương pháp đơn tinh thể (single crystal) và phương pháp bột. Chúng tôi đã lựa chọn phương pháp bột hay còn gọi là phương pháp đồng kết tủa với các vật liệu ban đầu là các muối clorua và axit HF. Phương pháp này đơn giản, vật liệu ban đầu dễ kiếm, nhiệt độ nung ủ thấp, phù hợp với điều kiện hiện có của phòng thí nghiệm.

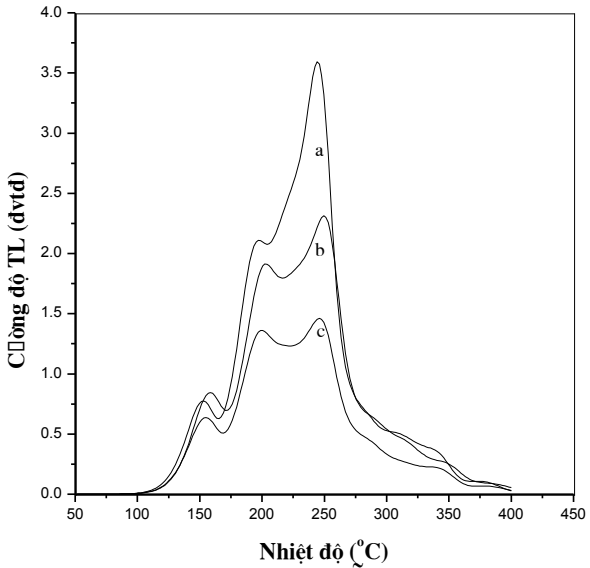


2.2. Nhiệt độ nung ủ và dạng đường cong nhiệt phát quang của mẫu LiF: Mg, Ti

Đường cong nhiệt phát quang của LiF:Mg, Ti có ít nhất 6 đỉnh và tương đối phức tạp (hình 1). Đỉnh thường được sử dụng cho mục đích đo liều, được xác định là đỉnh 5 và do đó được gọi là đỉnh đo liều, xuất hiện ở nhiệt độ khoảng 220 ^oC tương ứng với một mức bẫy rất bền. Các đỉnh nhiệt độ thấp (đỉnh 1, 2 và 3) không bền và thường được xoá đi bằng quá trình xử lý nhiệt.



Hình 1: Cấu trúc đường nhiệt phát quang điển hình của vật liệu LiF: Mg, Ti



Hình 2: Cường độ TL của mẫu MT7_18 (3 ppm Ti, 180 ppm Mg) phụ thuộc nhiệt độ nung. a – 640 ^oC, b – 700 ^oC và c – 750 ^oC

Để chọn được nhiệt độ nung tối ưu, mẫu đã được nung ở 3 nhiệt độ khác nhau là 640 ^oC, 700 ^oC và 750 ^oC trong thời gian 1 giờ, sau đó ủ ở 400 ^oC. Các mẫu này được chiếu tia X và đo đường nhiệt phát quang, kết quả được trình bày trên hình 2. Có thể thấy với nhiệt độ nung là 640 ^oC, thì đường nhiệt phát quang của mẫu có tỉ lệ đỉnh (5 + 4)/3 là cao nhất và mẫu cũng có độ nhạy tốt nhất.

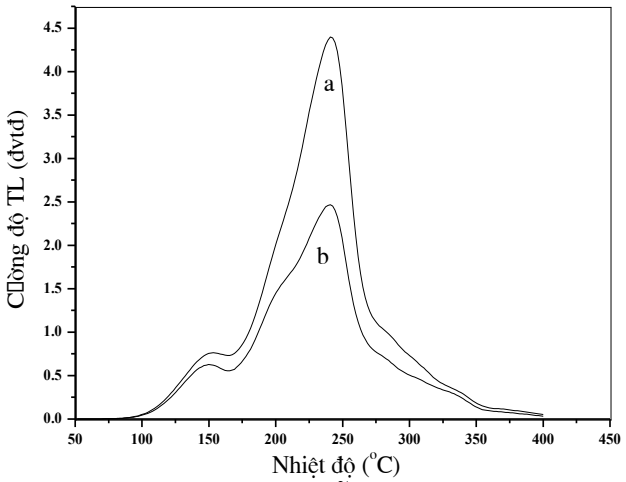
2.3. Ảnh hưởng của tốc độ làm nguội mẫu lên nhiệt huỳnh quang

Tốc độ làm nguội mẫu sau khi nung ủ ảnh hưởng rất nhiều đến hình dạng của đường nhiệt phát quang và độ nhạy. Với cùng một mẫu, tốc độ làm nguội sau khi nung ủ khác nhau đã quan sát thấy sự thay đổi về độ nhạy TL (hình 3). Theo nhóm tác giả G. Kitis và J. W. N. Tuyn [2] thì trong quá trình ủ nhiệt, chuỗi các phản ứng xảy ra có thể biểu diễn như sau:

$$Mg^{2+} - V_C \text{ (tự do)} \leftrightharpoons \text{dipole} \leftrightharpoons \text{trimer} \leftrightharpoons \text{ngưng tụ (pricipitate)} \quad (1)$$

Mục đích của quá trình ủ là để phản ứng dịch chuyển về phía bên trái, nghĩa là loại bỏ các ngưng tụ. Trạng thái cuối cùng của phản ứng tức là sự phân ly của các ngưng

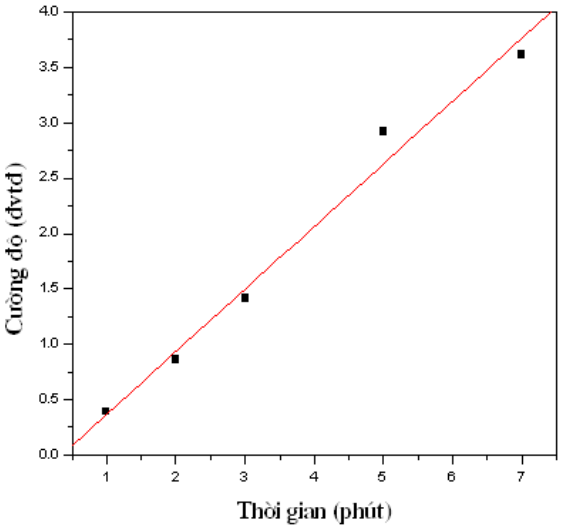
tụ đạt được sau quá trình ủ tại 400 ^{o}C trong 1 giờ. Trong quá trình làm nguội, hệ điều chỉnh đến một trạng thái cân bằng mới. Chuỗi phản ứng (1) sẽ dịch chuyển về phía phải và nồng độ của Mg trong trạng thái kết tủa và trimer phụ thuộc vào tốc độ làm nguội. Với tốc độ làm nguội chậm sự kết tủa xảy ra đáng kể trong mẫu, ngược lại, với tốc độ làm nguội nhanh thì phản ứng tạo kết tủa này bị hạn chế rất nhiều. Những thay đổi trong cấu trúc của đường TL (sự thay đổi về độ nhạy cũng như sự thay đổi về các thông số bẫy) phản ánh sự ảnh hưởng này.



Hình 3: Cường độ TL của mẫu MT38 (3 ppm Ti, 80 ppm Mg) phụ thuộc vào tốc độ làm nguội mẫu. (a) – làm nguội nhanh, (b) – làm nguội chậm.

2.4. Sự phụ thuộc của cường độ nhiệt huỳnh quang vào liều chiếu xạ

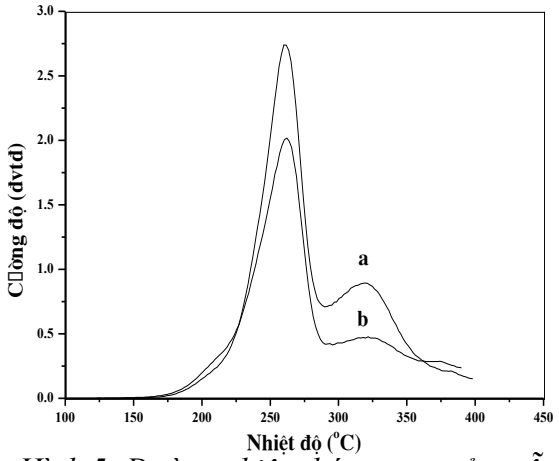
Một đường đáp ứng liều tuyến tính luôn là yêu cầu cần thiết đối với bất kỳ vật liệu nhiệt phát quang dùng làm liều kế nào, đặc biệt là tuyến tính trong khoảng liều thường sử dụng trong chiếu xạ. Do liều chiếu xạ là liều tích lũy nên nó tỉ lệ với thời gian chiếu. Hình 4 trình bày đường biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ TL vào thời gian chiếu (gọi là đường đáp ứng liều) của mẫu MT. Có thể nhận thấy rằng độ tuyến tính theo thời gian chiếu là khá tốt, có thể đáp ứng yêu cầu của việc đo liều.



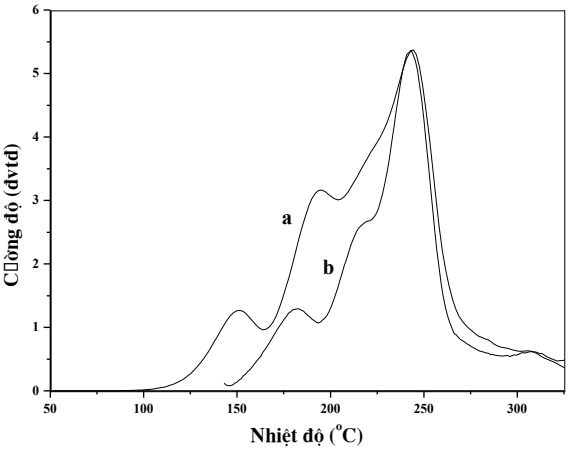
Hình 4: Sự phụ thuộc thời gian chiếu xạ của vật liệu MT 313(3 ppm Ti, 130 ppm Mg)

2.5. Vật liệu LiF: Mg, Cu, P

Trong khi vật liệu MT là tiêu chuẩn vàng của đo liều nhiệt phát quang trong nhiều thập kỉ thì vật liệu MCP mới được phát triển trong hơn 20 năm trở lại đây và nó được đánh giá là một loại vật liệu nhiệt phát quang có số nguyên tử hiệu dụng (Z_{eff}) thấp nhưng có cấu trúc đường nhiệt phát quang đơn giản, tốc độ suy giảm (fading) chậm và độ nhạy cao. Chính vì vậy, bên cạnh việc nghiên cứu chế tạo vật liệu MT, chúng tôi cũng tiến hành thử chế tạo vật liệu MCP. Đã có nhiều nhóm tác giả giới thiệu về phương pháp chế tạo mẫu MCP với nồng độ pha tạp và quy trình xử lý nhiệt khác nhau [3], nhưng chúng tôi lựa chọn theo phương pháp chế tạo của nhóm tác giả Azorin [4] vì phương pháp này có nhiệt độ nung ủ thấp hơn (700 ^{o}C) so với các phương pháp khác (1050 ^{o}C) và quy trình gần giống với chế tạo mẫu MT.



Hình 5: Đường nhiệt phát quang của mẫu MCP (Mg:0,2 mol%, Cu: 0.004 mol%, P: 2 mol%) chiếu bằng nguồn ^{60}Co, liều chiếu 1Gy. (a) – nung 700 ^{o}C, (b) – nung 650 ^{o}C



Hình 6: Đường nhiệt phát quang của mẫu (a) MT313(3 ppm Ti, 130 ppm Mg) và mẫu (b) MCP(0.05 mol% Mg, 0.004 mol% Cu, 2 mol% P)

Hình 5 là đường nhiệt phát quang của 2 mẫu MCP được chiếu bằng nguồn ^{60}Co, mẫu nung ở nhiệt độ 700 ^{o}C có độ nhạy tốt hơn so với mẫu nung ở 650 ^{o}C, tuy nhiên sự phụ thuộc vào nhiệt độ nung ủ của mẫu cũng như vào nồng độ các tạp sẽ còn phải tiếp tục nghiên cứu, khảo sát.

So sánh dạng đường nhiệt phát quang của hai mẫu MT và MCP (hình 6) có thể thấy cấu trúc hai đường khác nhau không nhiều. Với mẫu MT đỉnh đo liều là đỉnh 5, thì với mẫu MCP là đỉnh 4; kết quả này cũng phù hợp với những công bố của các tác giả khác [5]. Đây là dấu hiệu đáng mừng để chúng tôi tiếp tục nghiên cứu về loại vật liệu này.

3. Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu LiF pha hai tạp (Mg, Ti - mẫu MT) và ba tạp (Mg, Cu, P - mẫu MCP) bằng phương pháp đồng kết tủa. Cấu trúc đường nhiệt phát quang của các mẫu đã được so sánh và có sự phù hợp với các tài liệu đã được công bố của các tác giả khác. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung ủ cũng như tốc độ làm nguội mẫu đến dạng đường cong nhiệt phát quang cũng như độ nhạy của mẫu đã được nghiên cứu. Sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ nhiệt huỳnh quang của mẫu vào liều bức xạ có thể đáp ứng được yêu cầu của việc chế tạo liều kế dùng trong đo liều xạ trị.

Tài liệu tham khảo

1. J. Azorin, C. Furetta and A. Scacco, Phys. Stat. Sol. (a) 138, (1993) 9.
2. G. Kitis and J. W. N. Tuyn, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 132, (1997) 639.
3. Z. Zha, S. Wang, W. Shen, J. Zhu and G. Cai, Radiat. Prot. Dosim. Vol. 47, (1993) 111.
4. J. Azorin, A. Gutierrez, T. Niewiadomski and P. Gonzalez, Radiat. Prot. Dosim. Vol. 33, (1990) 283.
5. P. Bilski, Radiat. Prot. Dosim. Vol. 100, (2002) 199.

CHẾ TẠO CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ CdSe VÀ CdTe TỪ CdO

Ứng Thị Diệu Thuý[a*], Trần Thị Kim Chi[a], Phạm Thị Thuỷ[b] và Nguyễn Quang Liêm[a]

[a)] Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH&CN Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[b)] Trường Cao đẳng Cộng đồng Bà Rịa – Vũng Tàu
Đường 15 C, phường 11, Tp Vũng Tàu

Tóm tắt: Bài báo này trình bày phương pháp chế tạo các chấm lượng tử CdSe và CdTe từ CdO với môi trường phản ứng là TOPO ở nhiệt độ khoảng 230 – 290 ^{0}C. Ưu điểm của phương pháp này là có tốc độ phản ứng tạo thành các chấm lượng tử khá chậm, tạo điều kiện để điều chỉnh dễ dàng kích thước các chấm lượng tử; phương pháp ít độc hại, an toàn và rẻ hơn phương pháp đi từ các hợp chất cơ kim của cadmium (ví dụ dimethyl cadmium). Ưu điểm quan trọng nữa của phương pháp là chế tạo được các chấm lượng tử với phân bố kích thước hẹp, thể hiện trên phổ huỳnh quang với độ bán rộng phổ ~30 nm và phổ hấp thụ với đỉnh hấp thụ exciton rõ rệt. Một số điều kiện công nghệ chế tạo ảnh hưởng tới chất lượng CdSe và CdTe đã được khảo sát và trình bày chi tiết.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, các nanô tinh thể bán dẫn được quan tâm nghiên cứu rất nhiều từ nghiên cứu cơ bản đến ứng dụng công nghệ do chúng có các tính chất phụ thuộc chủ yếu vào kích thước và đặc biệt là dễ xử lý về mặt hóa học [1]. Trong đó, các nanô tinh thể bán dẫn CdSe và CdTe được quan tâm nghiên cứu nhiều do có hiệu suất lượng cao và có thể phát quang trong vùng từ tử ngoại gần đến hồng ngoại gần phụ thuộc vào kích thước cho phép sử dụng hiệu quả loại vật liệu này như là phần tử đánh dấu sinh học, vật liệu phát quang trong chiếu sáng rắn. Mặt khác, năng lượng liên kết exiton của CdSe nhỏ (~29 meV, tương ứng với bán kính Borh exciton lớn) nên trong thực tế các nanô tinh thể CdSe, CdS cùng với CdTe là các hệ chấm lượng tử điển hình được dùng để nghiên cứu hiệu ứng giam giữ lượng tử mà trong đó hiệu ứng kích thước thể hiện khá rõ nét.

Việc thử nghiệm chế tạo các chấm lượng tử đã bắt đầu được nghiên cứu vào cuối những năm 70 và phát triển mạnh mẽ vào những năm gần đây. Các phương pháp được áp dụng thường là khuyếch tán hơi chứa các nguyên tố thành phần trong khi chế tạo màng mỏng vật liệu mang (ví dụ thuỷ tinh), tạo hạt từ dung dịch keo nhờ phản ứng hoá học và gần đây là phương pháp sol-gel, micelle đảo, phương pháp sử dụng dung môi có nhiệt độ sôi cao... Các phương pháp này có ưu điểm cho

[*] E-mail: dieuthuy@ims.vast.ac.vn

phép tạo ra vật liệu có cấu trúc nanô với độ đồng nhất cao và phân bố kích thước khá hẹp.

Năm 1993, Murray đã chế tạo thành công các chấm lượng tử CdE (E = S, Se, Te) từ hợp chất cơ kim của cadmium (điển hình là $Cd(CH_3)_2$) có hiệu suất huỳnh quang cao và độ bán rộng phổ hẹp[3]. Do đó, nhóm Alivisator đã phát triển công nghệ chế tạo CdSe từ $Cd(CH_3)_2$ của Murray, nhưng họ nhận thấy việc sử dụng tiền chất $Cd(CH_3)_2$ là rất độc, đắt, không bền ở nhiệt độ phòng và dễ cháy nổ ở nhiệt độ cao do giải phóng một lượng khí lớn [1]. Vì vậy, họ đã sử dụng tiền chất CdO thay thế cho $Cd(CH_3)_2$ để khắc phục những hạn chế này và đạt được kết quả bất ngờ tạo ra CdSe chất lượng cao. Sau đó, nhóm P.Reiss đã chứng minh việc chế tạo các chấm lượng tử CdSe từ CdO ở nhiệt độ thấp hơn đi từ $Cd(CH_3)_2$ (khoảng 260 ^{0}C, chứ không cần 340 - 360 ^{0}C) đạt chất lượng cao có hiệu suất lượng tử hơn 50 % [4,5], phân bố kích thước hạt khá tốt, trong khoảng sai lệch 5%, cho phép sử dụng ngay sản phẩm mà không cần phải phân loại hạt [1]. Phương pháp đi từ CdO còn cho phép chế tạo các loại nanô tinh thể khác cùng loại như CdTe và CdS chỉ bằng cách thay đổi tiền chất tương ứng của Te và S. Phương pháp này khá đơn giản, có thể chế tạo lượng lớn, và không đòi hỏi glovebox. Một số nhóm tác giả đã coi đây là phương pháp hóa sạch (green-chemistry) để chế tạo lượng lớn nanô tinh thể bán dẫn chất lượng cao [1].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày công nghệ chế tạo chấm lượng tử CdSe và CdTe từ CdO và đánh giá chất lượng của chúng qua phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để chế tạo các chấm lượng tử CdSe và CdTe: cadmium oxide (CdO) độ sạch 99,5%; tri-n-octylphosphine oxide (TOPO, $C_{24}H_{51}PO$, Merck) 98%; tri-n-octylphosphine (TOP, $C_{24}H_{51}P$, Fluka) 90%; hexadecylamin (HDA, $C_{16}H_{35}N$, Merck) 92%; dodecylphosphonic acid (DDPA, $C_{12}H_{27}O_3P$, polycarbon Inc.); selenium (Poole England) 99%; tellurium 99,99%; toluen (Merck), methanol (Merck).

2.2. Quy trình chế tạo CdSe và CdTe

Tổng hợp CdSe trong hỗn hợp HDA-TOPO-TOP: Tất cả các chất được degassing trước khi sử dụng để loại bỏ ôxi. CdO tan trong dung dịch nóng chảy của hỗn hợp TOPO/HDA (35/65 % về thể tích) và tạo phức với dodecylphodsphonic axít ở nhiệt độ cao (~300^{0}C), trong môi trường khí trơ (N_2) tạo thành dung dịch trong suốt màu vàng. Dung dịch TOPSe 0,4 M được phun vào rất nhanh và khuấy mạnh dung dịch ở 260 ^{0}C, sau một thời gian dung dịch đổi màu (tuỳ theo thời gian lấy mẫu). Dung dịch TOPSe 0,4 M được chế tạo bằng cách hòa tan Se trong TOP trong môi trường chân không. Sử dụng toluen và methanol để làm sạch CdSe.

Tổng hợp chấm lượng tử CdTe giống như CdSe chỉ thay đổi tiền chất tương ứng của Te và nhiệt độ phun tiền chất TOPTe vào thấp hơn (~240^{0}C).

2.3 Nghiên cứu vi hình thái và tính chất quang

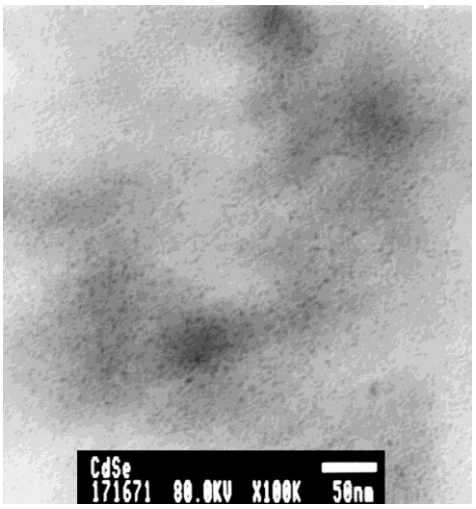
Các mẫu chế tạo với các điều kiện công nghệ khác nhau được khảo sát kích thước và hình dạng hạt bằng phương pháp ghi ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM, hệ đo HTEM Joel JEM 1010, tại Viện vệ sinh dịch tễ).

Tính chất hấp thụ của CdSe và CdTe được khảo sát trên hệ đo quang phổ, tại phòng thí nghiệm chung, Viện Khoa học Vật liệu (kích thích bằng đèn halogen, công suất 100mW). Nghiên cứu huỳnh quang được thực hiện trên hệ đo huỳnh quang của Viện Khoa học Vật liệu: kích thích bằng LED tử ngoại (bước sóng: 370 nm), phân giải phổ tốt hơn 0,1 nm nhờ máy đơn sắc cách tử kép Jobin-Yvon HRD 1, đầu thu CCD làm lạnh bằng pin nhiệt điện Peltier hoặc ống nhân quang điện (đều là sản phẩm của Hamamatsu).

3. Kết quả và thảo luận

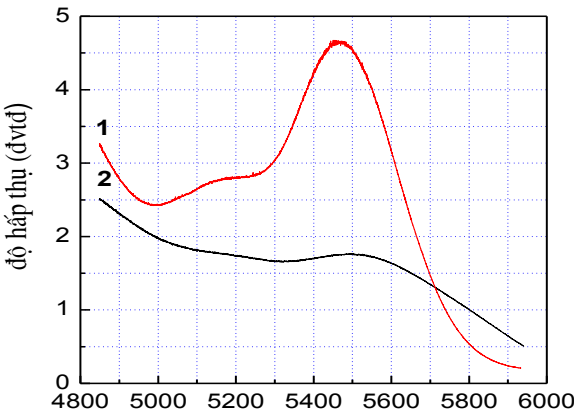
Kích thước và sự chói sáng của các nanô CdSe, CdTe được điều chỉnh bằng tỷ lệ TOPO/HDA, cadmium/selenium, thời gian và nhiệt độ phản ứng. Trong báo cáo này, chúng tôi chỉ nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng để đạt được các nanô CdSe, CdTe phát xạ các màu khác nhau với hiệu suất lượng tử cao.

Hình 1 là ảnh vi hình thái TEM của CdSe chế tạo ở nhiệt độ 260^0C. Có thể thấy các hạt có kích rất nhỏ, khá đồng đều và sẽ được thể hiện rõ qua phổ hấp thụ và huỳnh quang.



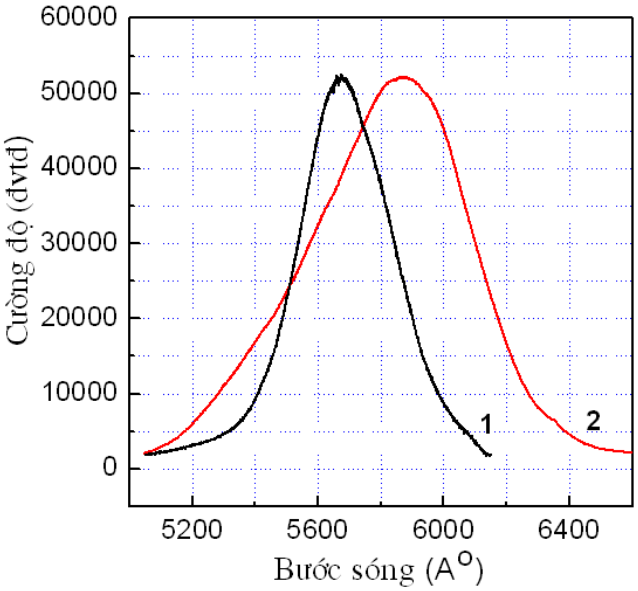
Hình 1: Ảnh TEM của CdSe chế tạo ở 260^0C

Phổ hấp thụ của CdSe chế tạo ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau được trình bày trên hình 2. Phổ hấp thụ có dạng phổ đám, thể hiện các đỉnh exciton xác định chứng tỏ tính đa phân tán thấp. Từ phổ hấp thụ, đường kính hạt CdSe có thể tính gần đúng theo [2] cỡ 3 nm. Bán kính exciton Borh của CdSe là 5,3 nm nên chấm lượng tử CdSe có tính chất quang trong chế độ giam giữ lượng tử mạnh (xảy ra hiệu ứng lượng tử hoá kích thước). Khi nhiệt độ phản ứng tăng cực đại hấp thụ dịch về phía sóng dài (~ 5 nm) tại các bước sóng 547 nm (2,37 eV) và 551 nm (2,25 eV) tương ứng với nhiệt độ phản ứng là 260^0C và 290^0C chứng tỏ kích thước hạt tăng. Hình 3 là phổ huỳnh quang của

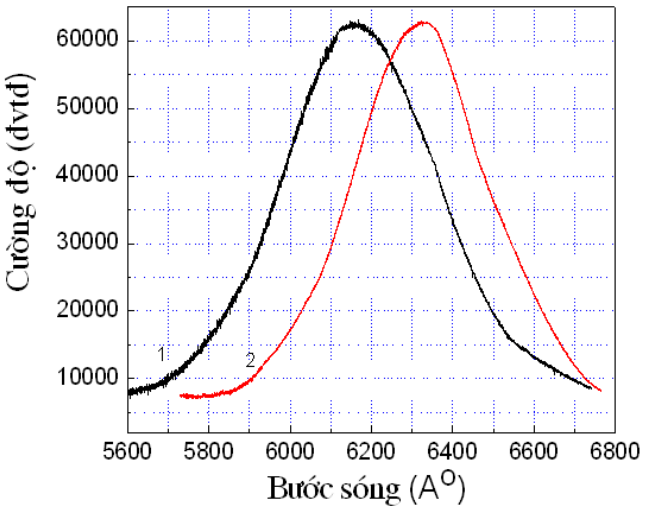


Hình 2: Phổ hấp thụ của CdSe chế tạo ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau: 1) 260^0C; 2)290^0C.

CdSe chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau. Độ bán rộng của các đỉnh phổ khoảng 30 nm chứng tỏ tính đơn phân tán cao, kết quả này phù hợp với nhiều công bố trên thế giới (độ bán rộng khoảng 32 nm [6], độ bán rộng phổ đạt khoảng 23 nm đối với mẫu thực hiện kết tủa chọn lọc [7]). Do chúng tôi đã phun rất nhanh dung dịch TOPSe vào dung dịch Cd nên tốc độ tạo mầm tinh thể như nhau và tốc độ lớn lên của tinh thể như nhau dẫn đến kích thước khá đồng đều. Khi nhiệt độ phản ứng tăng thì cực đại phát xạ dịch chuyển về phía sóng dài và độ bán rộng phổ tăng: mẫu CdSe chế tạo ở 260^{0}C phát quang màu xanh vàng (567 nm) có độ bán rộng phổ là 30 nm và ở 290^{0}C phát quang màu vàng (587 nm) có độ bán rộng phổ là 50 nm. Nhiệt độ phản ứng cao dẫn đến tốc độ phản ứng xảy ra nhanh tạo đồng thời nhiều mầm tinh thể nhỏ và tốc độ phát triển tinh thể nhanh, sau một thời gian các tinh thể nhỏ có thể kết đám tạo ra tinh thể lớn theo quá trình Ostwald [8] do đó kích thước hạt tăng. Bước sóng phát xạ của các chấm lượng tử phụ thuộc vào kích thước tinh thể do đó có thể điều chỉnh kích thước hạt để nhận được bước sóng phát xạ như mong muốn. Đối với phương pháp đi từ CdO thì dễ điều chỉnh kích thước hạt hơn đi từ $Cd(CH_3)_2$ do CdO tạo phức khá bền vững với các chất hữu cơ như dodecylphosphonic axít làm cho tốc độ phản ứng hình thành CdSe chậm hơn nhiều khi sử dụng $Cd(CH_3)_2$ tạo ra các điều thuận lợi: có thể giảm nhiệt độ phản ứng, tốc độ hình thành mầm và phát triển tinh thể phụ thuộc vào tốc độ phun TOPSe nên thời gian phản ứng chậm cho phép thao tác thực nghiệm dễ dàng hơn, dễ lặp lại hơn.



Hình 3: Phổ huỳnh quang của CdSe chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau: 1) 260^{0}C; 2) 290^{0}C.



Hình 4: Phổ huỳnh quang của CdTe chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau: 1) 260^{0}C; 2) 240^{0}C.

Dựa trên các công bố của các nhóm P.Reiss, Bawendi và Alivisator, bước đầu chúng tôi đã thử nghiệm và nghiên cứu một số điều kiện công nghệ chế tạo chấm lượng tử CdTe. Kết quả được thể hiện trên hình 4. Hình 4 là phổ huỳnh quang của CdTe chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau. Phổ huỳnh quang cho thấy các mẫu CdTe cũng có bán độ rộng phổ khoảng 30 nm, phân bố kích thước hẹp.

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo các chấm lượng tử CdSe và CdTe từ hợp chất vô cơ CdO. Ưu điểm quan trọng của phương pháp là đã chế tạo được các chấm lượng tử với phân bố kích thước hẹp, thể hiện trên phổ huỳnh quang với độ bán rộng phổ ~30 nm và phổ hấp thụ với đỉnh hấp thụ exciton rõ rệt. Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của một số điều kiện công nghệ chế tạo, đặc biệt là nhiệt độ phản ứng, tới chất lượng và phân bố kích thước của các chấm lượng tử CdSe và CdTe sản phẩm.

Tài liệu tham khảo

1. Z. Adam Peng and Xiaogang Peng; *J. Am. Chem. Soc.*, 123(2001), 183-184.
2. W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng, *Chem. Mater.* **2003,** *15,* 2854-2860.
3. C.B. Murray, D..J. Noris and M.G. Bawendi; *J. Am. Chem. Soc*., 115(1993), 8706-8715.
4. P. Reiss, Joel Bleuse and Adam Pron, Nano letters, , Vol.2, No.7(2002), 781 – 784.
5. P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, A. Pron, Synthetic Metals 139(2003), 649 – 652.
6. Bruchez, M., Jr., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., and Alivisatos, A.P., Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science*, 281(1998), 2013-2016.
7. Lianhua Qu and Xiaogang Peng; *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 124, No. 9(2002), 2049-2055.
8. Alex Knight, Joe Gaunt, Tim Davidson, Victor Chechik, and Stuart Windsor, NPL Report DQL-AS 007(2004), 11-15.

PREPARATION OF CdSe AND CdTe QUANTUM DOTS FROM CdO

Ung Thi Dieu Thuy, Tran Thi Kim Chi,
Pham Thi Thuy and Nguyen Quang Liem

Institute of Materials Science, VAST of Vietnam
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi

Abstract: This paper reports the fabrication of CdSe and CdTe quantum dots using CdO dissolved in TOPO at high temperature of 230 – 290 ^{o}C. The production rate of the quantum dots is relatively slow so that the dots size can be easily controlled. This method is preeminent as compared with methods using organometallic compounds of cadmium (e.g. dimethyl cadmium): well-size controllable, less toxic, less expensive, and can get high-throughput production. The narrow-size distribution of these quantum dots is clearly demonstrated in both the photoluminescence spectra with full width at half-maximum of 30 nm and in the absorption spectra with pronounced exciton peak. The fabrication processes and technological conditions influential to the quality of the CdSe and CdTe dots are presented.

XÁC ĐỊNH KÍCH THƯỚC CỦA CHẤM LƯỢNG TỬ CdSe TỪ PHỔ RAMAN

Lê Bá Hải[a,b*], Nguyễn Xuân Nghĩa[b], Vũ Đức Chính[b], Phạm Thu Nga[b] .

[a)] *Trường THPT chuyên Lê Quí Đôn , Khánh Hòa.*

[b)] *Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội.*

Tóm tắt: Các chấm lượng tử CdSe có kích thước khác nhau được chế tạo bằng phương pháp hóa học. Phổ Raman được khảo sát tại nhiệt độ phòng. Đỉnh tán xạ Raman cấp một bao gồm phonon quang dọc và phonon quang bề mặt. Kích thước trung bình của các chấm lượng tử CdSe được xác định dựa trên mô hình giam giữ phonon của Campbell & Fauchet và mô hình tương tác Frohlich exciton - phonon. Kết quả nhận được đã được so sánh và thảo luận.

Từ khóa*: Chấm lượng tử, Raman, giam giữ phonon, tương tác Frohlich, CdSe.*

1. Mở đầu

Các chấm lượng tử bán dẫn hiện đang được quan tâm cả về nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu ứng dụng. Với ưu điểm không phá hủy mẫu, phương pháp tán xạ Raman đã được sử dụng khá hiệu quả trong việc khảo sát cấu trúc, chất lượng tinh thể của lõi, của lớp vỏ bọc trong cấu trúc chấm lượng tử lõi/vỏ, cũng như nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước, hình dạng và môi trường phân tán chấm lượng tử lên phổ dao động của chúng [1], [2], [3]. Một trong các vấn đề gây tranh luận hiện nay là đặc tính mở rộng đỉnh phonon quang dọc (LO) khi giảm kích thước chấm lượng tử. Vấn đề trở nên khó khăn hơn đối với các chấm lượng tử bán dẫn hợp chất do đóng góp của phonon quang bề mặt (SO) vào đỉnh tán xạ Raman cấp 1. Trong khi đó sự mở rộng đối xứng hay bất đối xứng đỉnh Raman LO có ý nghĩa quan trọng trong việc xác định kích thước của chấm lượng tử khi sử dụng cả hai thông số là vị trí đỉnh và độ rộng bán phổ.

Một số mô hình lý thuyết đã được đề xuất nhằm mô tả phổ Raman tốt hơn và xác định kích thước chấm lượng tử chính xác hơn. Đáng chú ý là mô hình giam giữ phonon được đề xuất bởi Campbell & Fauchet [4] và mô hình tương tác Frohlich exciton – phonon [5]. Trong báo cáo này trình bày kết quả đánh giá kích thước của chấm lượng tử CdSe dựa trên hai mô hình này.

2. Thực nghiệm

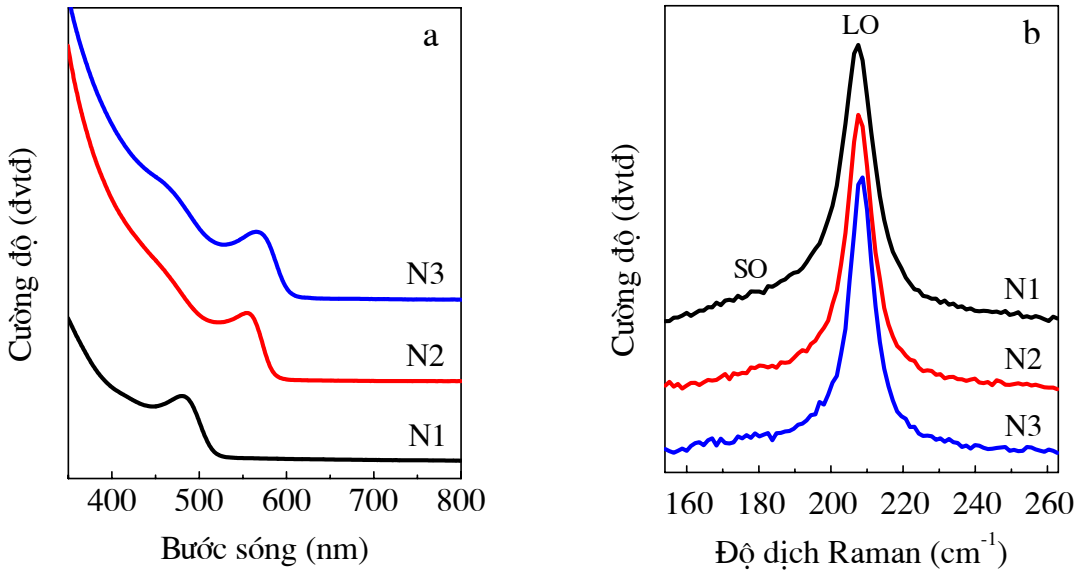
Các chấm lượng tử CdSe được chế tạo bằng phương pháp micelle đảo theo qui trình công nghệ được trình bày trong [6]. Kích thước của chúng được thay đổi bằng cách thay đổi thời gian phản ứng. Dung dịch chứa các chấm lượng tử CdSe được

* E-mail: bahaint@yahoo.com

làm sạch khỏi các nguyên liệu ban đầu chưa phản ứng hết. Phổ Raman của các mẫu được ghi tại nhiệt độ phòng trên hệ micro-Raman LABRAM-1B (Jobin Yvon) có cấu hình tán xạ ngược. Mẫu được kích thích bằng ánh sáng 632,8 nm của laser He-Ne. Trong các phép đo phổ Raman đã sử dụng cách tử 1800 vạch/mm và mật độ công suất kích thích thấp để tránh đốt nóng mẫu.

3. Kết quả và thảo luận

Trên hình 1a và 1b trình bày phổ hấp thụ và đỉnh Raman LO tương ứng của các chấm lượng tử CdSe có kích thước khác nhau. Cường độ của các đỉnh Raman đã được chuẩn hóa. Tương ứng với sự giảm kích thước của chấm lượng tử là sự dịch đỉnh hấp thụ về vùng phổ xanh, đồng thời đỉnh Raman LO dịch về phía số sóng thấp và mở rộng hơn. Chân phổ Raman phía số sóng thấp cao hơn so với chân phổ phía số sóng cao do đóng góp của phonon quang bề mặt.



Hình 1. Phổ hấp thụ (a) và phổ Raman cấp 1 (b) của các chấm lượng tử CdSe có kích thước khác nhau N1, N2, N3.

Sự thay đổi các đặc trưng phổ Raman theo kích thước là hệ quả của hiệu ứng giam giữ phonon trong thể tích giới hạn của chấm lượng tử. Khác với tinh thể khối lý tưởng, hàm tương quan không gian của phonon trong nano tinh thể trở nên hữu hạn và qui tắc chọn lọc Raman thông thường q = 0 bị vi phạm [7], gây ra sự dịch vị trí và mở rộng đỉnh Raman LO như được quan sát trên hình 1b.

Giả thiết mẫu có phân bố kích thước hẹp thì đặc tính mở rộng đỉnh LO (mở rộng đối xứng hoặc bất đối xứng) khi giảm kích thước hạt đóng vai trò quan trọng trong việc xác định kích thước nano tinh thể. Trong mô hình giam giữ phonon được đề xuất bởi Campbell và Fauchet [4], các nano tinh thể được giả thiết có dạng hình cầu và đường kính của chúng được xác định dựa trên độ dịch vị trí và sự mở rộng bất đối xứng của đỉnh Raman LO theo biểu thức sau:

$$I_{LO}(\omega) = A \int_0^{q_{max}} \frac{d\vec{q}\left|C(0,q)\right|^2}{\left[\omega - \omega(q)\right]^2 + \Gamma^2} \qquad (1)$$

trong đó $\omega(q)$ là đường cong tán sắc phonon, Γ là nửa độ rộng bán phổ của đỉnh LO trong tinh thể khối và $C(0,q)$ là hệ số Fourier của hàm giam giữ phonon. Khi sử dụng hàm giam giữ dạng Gausian, hệ số Fourier có thể viết dưới dạng:

$$\left|C\left(0,q\right)\right|^2 = \exp\left(-q^2d^2/4a^2\right) \qquad (2)$$

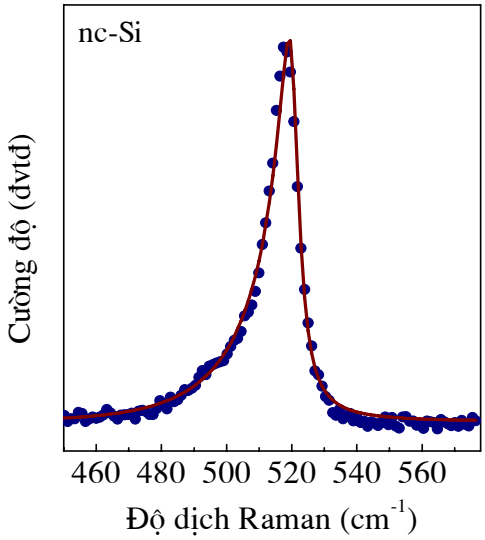
với d là đường kính trung bình của nano tinh thể dạng cầu. Vectơ sóng q được biểu diễn trong đơn vị $2\pi/a$ (a là hằng số mạng tinh thể). Biểu thức tán sắc đối với phonon LO có dạng:

$$\omega\left(q\right) = \omega_0 - \Delta\omega\left(q^2\right) \qquad (3)$$

trong đó ω_0 là tần số phonon LO trong tinh thể khối, $\Delta\omega$ là độ sai khác tần số của phonon LO trong nano tinh thể so với tinh thể khối.

Mô hình của Campbell & Fauchet cho phép mô tả tốt phổ Raman cấp 1 của các nano tinh thể bán dẫn đơn chất như Si [8] (hình 2). Tuy nhiên, việc nhận biết đỉnh Raman LO mở rộng đối xứng hay bất đối xứng trong trường hợp nano tinh thể bán dẫn hợp chất là rất khó khăn do sự xuất hiện đỉnh phonon SO có vị trí gần với đỉnh phonon LO. Trong công bố [9], kích thước nano tinh thể CdSe đã được xác định bằng cách làm khớp đồng thời các đỉnh LO và SO với phổ Raman thực nghiệm:

$$I(\omega) = I_{LO}(\omega) + I_{SO}(\omega) \qquad (4)$$



Hình 2. Sự làm khớp phổ Raman của nano tinh thể Si theo mô hình Campbell & Fauchet.

$I_{LO}(\omega)$ được xác định theo biểu thức (1), còn $I_{SO}(\omega)$ được mô tả bởi hàm Lorentz:

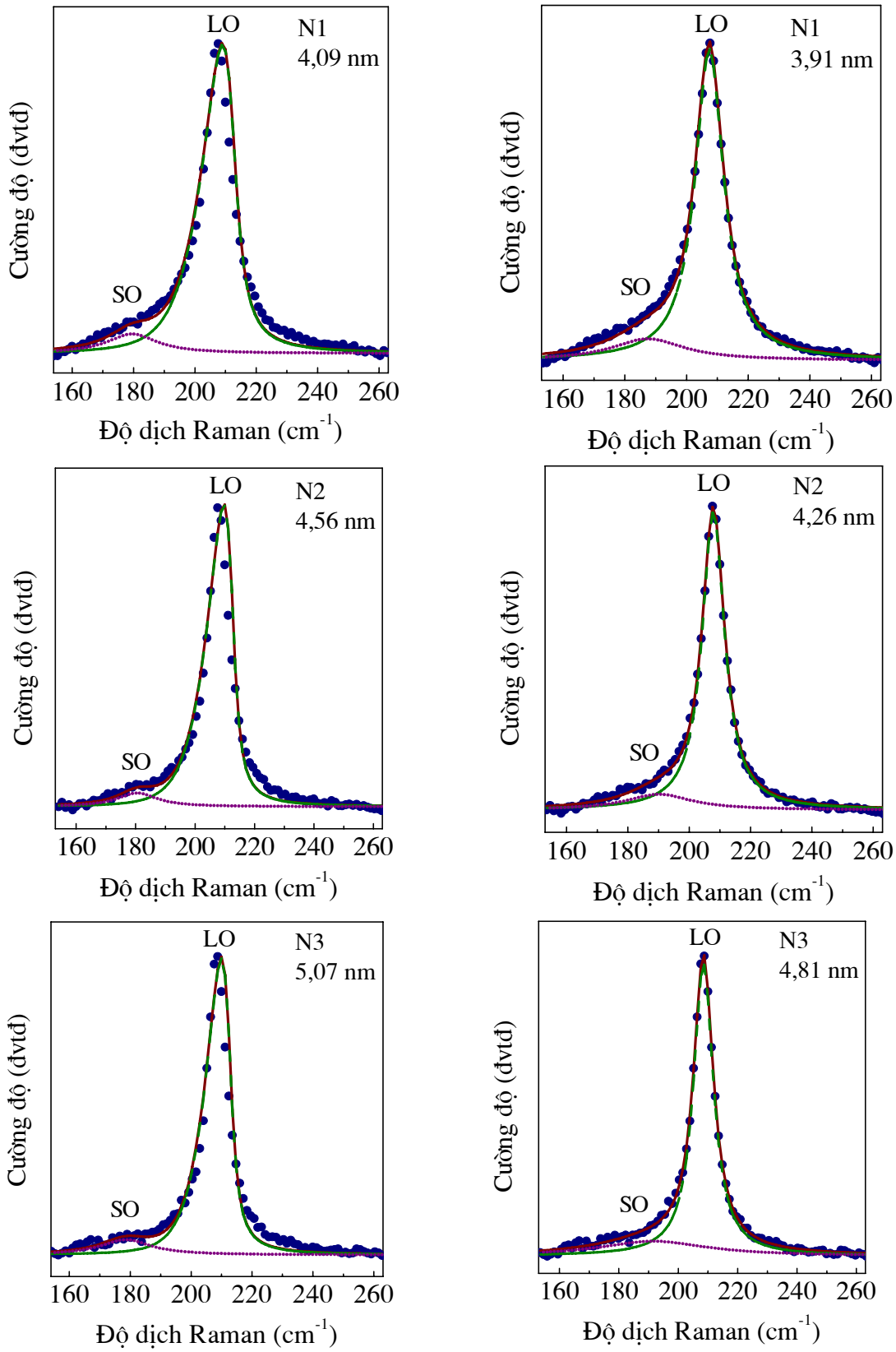
$$I_{SO}\left(\omega\right) = \frac{B\Gamma_{SO}}{\left(\omega-\omega_{SO}\right)^2+\Gamma_{SO}^2} \qquad (5)$$

B là hệ số; ω_{SO} và Γ_{SO} tương ứng là vị trí đỉnh và nửa độ rộng bán phổ của đỉnh phonon SO.

Nói chung, mô hình Campbell & Fauchet không mô tả tốt phổ Raman của nano tinh thể bán dẫn hợp chất, dẫn đến việc xác định kích thước của chúng không chính xác. Nhiều mô hình khác nhau đã được đề xuất, trong đó đáng chú ý là mô hình tương tác Frohlich exciton – phonon [5]. Trong mô hình này, tiết diện tán xạ Raman được xác định bởi biểu thức sau:

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\,\partial\omega_s} = S_o\sum_{n_p}\left|M_{FI}\right|^2\frac{\Gamma_p/\pi}{\left[\hbar\omega_l-\hbar\omega_s-\hbar\omega_p\left(n_p,0\right)+\Gamma_p^2\right]} \qquad (6)$$

trong đó M_{FI} là yếu tố ma trận của quá trình tán xạ photon từ trạng trạng thái ban đầu $I(\omega_l,e_l)$ đến trạng thái cuối $F(\omega_s,e_s)$; ω_l và ω_s tương ứng là tần số ánh sáng kích thích và ánh sáng tán xạ; Γ_p là nửa độ rộng bán phổ của đỉnh LO; và ω_p là tần số phonon LO:



Hình 3. Đường khớp phổ Raman thực nghiệm theo mô hình Fauchet & Campbell (cột bên trái) và tương tác Frohlich (cột bên phải).

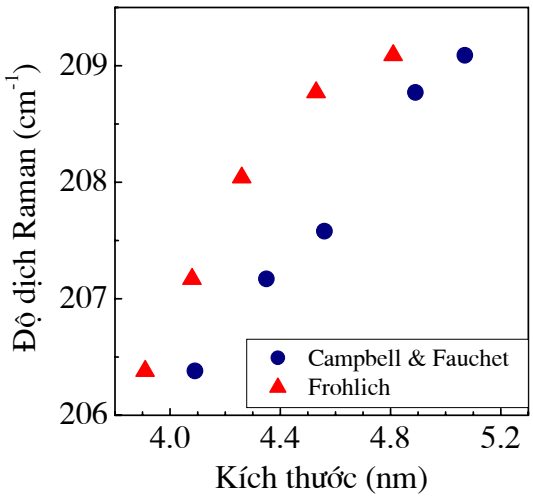
$$\omega_p^2 = \omega_L^2 - \beta_L^2 \left(\frac{\mu_{n_p}}{R} \right)^2 \qquad (7)$$

ω_L và β_L tương ứng là tần số và hệ số mô tả độ tán sắc của phonon LO trong vật liệu khối; R là bán kính nano tinh thể; μ_{np} là nghiệm thứ n_p khác không của phương trình $tan\mu = \mu$.

Phép làm khớp phổ được thực hiện bằng chương trình Matlab theo phương pháp bình phương tối thiểu và d, Γ, ω_{SO}, Γ_{SO} , A, B được sử dụng như các tham số. Trên hình 3 trình bày kết quả làm khớp biểu thức (4) với các phổ Raman thực nghiệm N1, N2 và N3 trên hình 1b, trong đó $I_{SO}(\omega)$ $I_{LO}(\omega)$ được xác định theo mô hình giam giữ phonon của Campbell & Fauchet (cột bên trái) và mô hình tương tác Frohlich exciton – phonon (cột bên phải). Kết quả xác định đường kính trung bình của các chấm lượng tử CdSe theo hai mô hình được ghi trên các đồ thị tương ứng.

Kết quả nhận được trên hình 3 cho thấy mô hình tương tác Frohlich exciton – phonon mô tả phổ Raman tốt hơn so với mô hình giam giữ phonon của Campbell & Fauchet, do đó cho khả năng xác định kích thước chính xác hơn, đồng thời chứng tỏ đỉnh Raman LO của chấm lượng tử CdSe mở rộng đối xứng.

Sự thay đổi vị trí đỉnh LO theo đường kính trung bình của các chấm lượng tử CdSe nhận được từ phép làm khớp phổ Raman theo mô hình giam giữ phonon của Campbell & Fauchet và mô hình tương tác Frohlich được trình bày trên hình 4. Có nhận xét là trong trường hợp xác định kích thước theo mô hình tương tác Frohlich đỉnh LO dịch ít dần bắt đầu từ kích thước ~ 4,5 nm. Ngoài ra, giá trị kích thước của chấm lượng tử CdSe xác định dựa trên mô hình tương tác Frohlich nhỏ hơn giá trị kích thước xác định theo mô hình của Campbell & Fauchet. Sai khác giữa các giá trị kích thước (trong khoảng 3,9 ÷ 5,1 nm) xác định theo hai mô hình là khoảng 0,4 nm.



Hình 4. Sự phụ thuộc vị trí đỉnh Raman LO vào kích thước của chấm lượng tử CdSe.

4. Kết luận

Phổ Raman của các chấm lượng tử CdSe có kích thước khác nhau đã được khảo sát theo mô hình giam giữ phonon được đề xuất bởi Campbell & Fauchet và mô hình tương tác Frohlich exciton – phonon. Mô hình tương tác Frohlich cho khả năng mô tả phổ Raman thực nghiệm tốt hơn. Đỉnh tán xạ Raman cấp 1 do đóng góp đồng thời của phonon quang dọc và phonon quang bề mặt. Khi kích thước chấm lượng tử giảm đỉnh 1LO mở rộng đối xứng. Kích thước trung bình của chấm lượng tử CdSe xác định theo mô hình tương tác Frohlich có giá trị nhỏ hơn so với khi xác định theo mô hình Campbell & Fauchet. Sai khác giữa các giá trị kích thước (trong khoảng 3,9 ÷ 5,1) xác định theo hai mô hình là khoảng 0,4 nm.

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ Chương trình nghiên cứu cơ bản của Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường năm 2006.

Tài liệu tham khảo

1. D. Nesheva, I. P. Kotsalas, C. Raptis, E. Vateva, *J. Non-Cryst. Sol.* **224** (1998), 283.
2. M. C. Klein, F. Hache, D. Rica, and C. Flitzanis, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 11123
3. Y. -N. Hwang, S. Shin, H. L. Park, S. –H. Park, U. Kim, H. S. Jeong, E. –J. Shin, and D. Kim, Phys. Rev. B **54** (1996), 15120.
4. H. Campbell, P. M. Fauchet, *Solid State Commun.*, **58** (1986), 739.
5. E. Menendez, C. Trallero-Giner, M. Cardona, *phys. stat. sol*. (b) **199** (1997), 81.
6. L. B. Hải, N. V. Chúc, V. T. H. Hạnh, P. N. Thắng, P. T. Cường, V. Đ. Chính, L. V Luật, T. N. Hà, N. X. Nghĩa, Đ. H. Mạnh, P. T. Nga, *Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI* , **1** (2005), 229.
7. Tanaka, S. Onari, T. Arai, *Phys. Rev. B* **45** (1992), 6587.
8. M. Benyoucef, M. Kuball, J. M. Sun et al, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001), 7903.
9. Singha, B. Satpati, P. V. Satyam, A. Roy, *j. Phys.: C.* **M 17** (2005), 5697.

DETERMINE SIZE OF CdSe QUANTUM DOTS FROM RAMAN SPECTRA

Le Ba Hai[a,b], Nguyen Xuan Nghia[b], Vu Duc Chinh[b], Pham Thu Nga[b] .

[a)] *Le Qui Don upper high school, Khanhhoa, Vietnam.*
[b)] *Institute of Materials Science, Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam*

Abstract: CdSe quantum dots (QDs) of various sizes were prepared by chemical method. Their Raman scattering spectra were estimated at the room temperature. The first-order Raman scattering peak contains both the longitudinal optical and the surface optical phonon modes. The average sizes of CdSe QDs were determined based on the phonon confinement model proposed by Campbell & Fauchet and Frohlich exciton-phonon interaction model. The obtained results were compared and discussed.

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA NANOPHOSPHOR Y_2O_3 PHA TẠP ION Er^{3+}, Tm^{3+}

Nguyễn Vũ[a], Lê Thị Cát Tường[a], Nguyễn Hữu Quản[a,b], Lâm Thị Kiều Giang[a] và Trần Kim Anh[a,*]

[a)]Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội
[b)]Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

Tóm tắt : Bột nanô Y_2O_3:Er and Y_2O_3:Tm với nồng độ khác nhau của Er và Tm đã được chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ và phương pháp keo tụ trực tiếp. Các hạt nanô trong phương pháp thứ nhất được chế tạo trong khoảng 400-900^{o}C. Trong phương pháp thứ hai, các hạt keo oxit có kích thước dưới 10 nm, đồng nhất, có dạng tựa cầu được chế tạo ở nhiệt độ thấp (trong khoảng 140 – 200^{o}C); sau đó bột nanô nhận được khi nung mẫu ở 500-750^{0}C. Cấu trúc, pha, hình dạng của bột nanô được nghiên cứu bởi phương pháp hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao và nhiễu xạ tia X. Bằng phương pháp Warren – Averbach, sự phụ thuộc của kích thước vào điều kiện công nghệ chế tạo được phân tích chi tiết. Kết quả chỉ ra rằng các hạt nanô nhận được có dạng tựa cầu với kích thước trung bình trong khoảng 5 - 25 nm. Trong trường hợp Y_2O_3 pha tạp Tm, sự phụ thuộc của nồng độ đã được nghiên cứu và so sánh.

Từ khoá: *nanophosphor, Tm, Er, cấu trúc*

1. Mở đầu

Ôxit ytri (Y_2O_3) là vật liệu rất quan trọng trong các ứng dụng quang học, được dùng làm vật liệu nền cho các đất hiếm phát quang (Eu, Tb, Tm, Er, ...). Vật liệu nano phát quang Y_2O_3:Eu, Y_2O_3:Er, Y_2O_3:Eu,Tb dưới dạng bột đã được quan tâm nghiên cứu vì là những vật liệu được ứng dụng nhiều trong kỹ thuật chiếu sáng và màn hình vô tuyến truyền hình màu [1, 2]. Vật liệu nanô chứa một số lớn các nguyên tử bề mặt, với hiệu ứng giam hãm điện tử nên có nhiều thuộc tính quang mới mẻ khi kích thước hạt giảm, đặc biệt là hiệu suất huỳnh quang tăng mạnh khi kích thích bằng tử ngoại hay chùm điện tử năng lượng cao. Phương pháp phản ứng nổ đã giúp chúng tôi chế tạo thành công các hạt nanô nhỏ dưới 10 nm [3]. Eu phát xạ mạnh ở vùng đỏ 612 nm, Tb phát xạ mạnh ở vùng xanh lá cây 545 nm là những đối tượng được quan tâm nghiên cứu và tìm phương hướng ứng dụng trong kỹ thuật chiếu sáng, truyền thông và y sinh học [4-5]. Dung dịch chứa các hạt oxit đất hiếm có kích thước nanô là đề tài nghiên cứu hấp dẫn trong các phòng thí nghiệm do ưu thế ứng dụng trong công nghiệp chiếu sáng và ngành quang tử non trẻ với các thuộc tính mới như hiệu suất huỳnh quang cao, độ phân giải lớn, dung dịch ở dạng keo bền với thời gian và có thể linh hoạt trong việc pha tạp vào nhiều loại nền khác nhau cũng như các hợp chất cao phân tử, các vật liệu lai vô cơ hữu cơ. R.Bazzi và

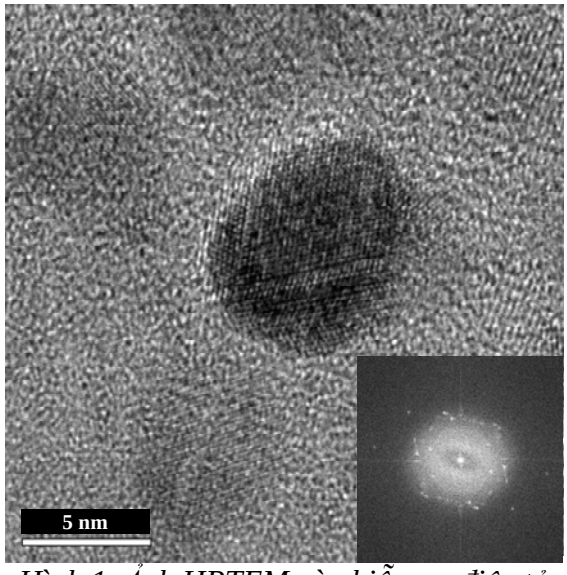
các cộng sự [5] đã nghiên cứu chế tạo các hạt oxit của các nguyên tố họ lantan có kích thước nhỏ hơn 5 nm được xếp hạng một trong 10 bài báo quan tâm nhiều nhất trên mạng năm 2003 trong lĩnh vực vật lý và thiên văn. Chúng tôi đã xác định các điều kiện công nghệ tối ưu chế tạo vật liệu nanô kích thước dưới 10 nm có hiệu suất phát quang tốt [6, 7]. Bài báo này tập trung chế tạo và nghiên cứu cấu trúc của bột nanô Y_2O_3:Er and Y_2O_3:Tm được chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ và phương pháp keo tụ trực tiếp.

2. Thực nghiệm

Bột nanophosphor Y_2O_3:Tm (0.1 – 4%), Y_2O_3:Er được chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ [3, 4]. Y_2O_3, Y_2O_3:Tm được chế tạo bằng phương pháp keo tụ trực tiếp từ dung môi có độ sôi cao [5, 7], từ các hóa chất ban đầu là YCl_3, $TmCl_3$ 99.99%, NaOH, Diethylene glycol đều có độ sạch PA. Ảnh TEM ghi trên máy JEOL TEM 1010; ảnh TEM phân giải cao được ghi trên máy HR-TEM model: JEM-20110F (Jeol Company), tại Trường đại học Khoa học và Công nghệ Pohang – Hàn Quốc. Phổ huỳnh quang được ghi nhận bằng hệ đo huỳnh quang phân giải cao: kích thích bằng laser Nitơ (bước sóng: 337,1 nm; tần số lặp lại: 1-20 Hz; độ rộng xung: 7ns, mật độ kích thích cao nhất đạt 10 MW/cm^2), đầu thu CCD làm lạnh bằng pin nhiệt điện Peltier hoặc ống nhân quang điện, phân giải phổ tốt hơn 0.1 nm nhờ máy đơn sắc cách tử kép Jobin-Yvon HRD 1. Máy đơn sắc kép Fluorolog 3 (Model FL 3-22), đèn Xe 450 W, photomultiplier R928P cũng được sử dụng để đo phổ huỳnh quang của vật liệu.

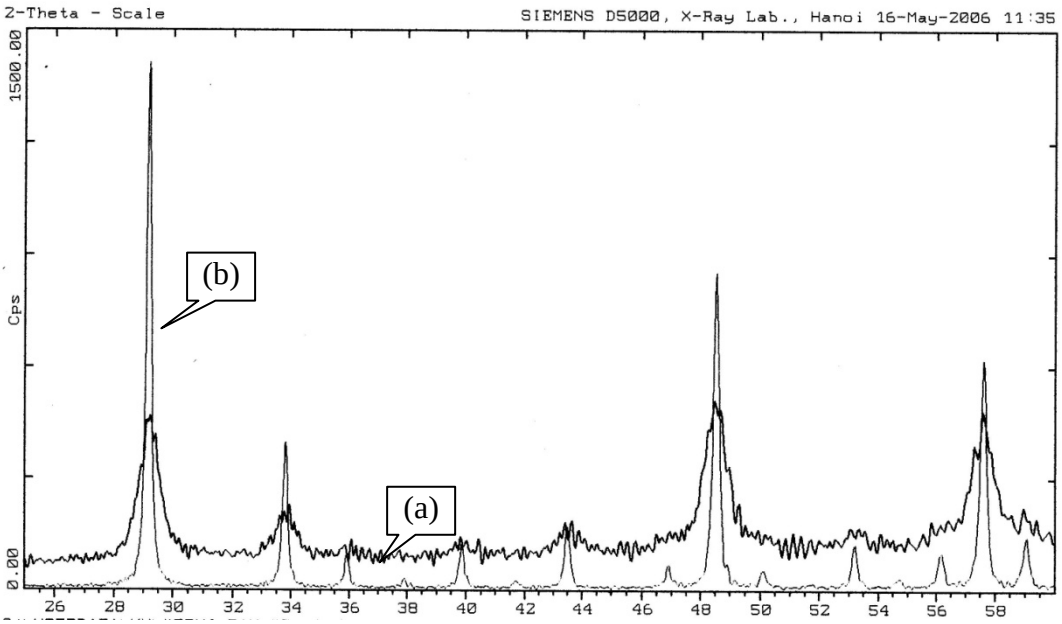
3. Kết quả và thảo luận

Để nghiên cứu hình dạng, kích thước của các hạt keo nanô Y_2O_3 chế tạo bằng phương pháp keo tụ trực tiếp chúng tôi đả sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua. Ảnh TEM cho thấy các hạt keo nanô chế tạo được có dạng tựa cầu, đơn phân tán và khá đồng nhất, có kích thước trong khoảng 5 – 10 nm [7]. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) cho biết chi tiết hơn về sự hình thành của hạt keo. Các vân tinh thể trên ảnh HRTEM (hình 1) thể hiện các mặt phẳng của mạng tinh thể, chứng tỏ các hạt nanô nằm lơ lửng trong dung dịch keo đã tồn tại cấu trúc tinh thể. Các hạt keo nanô ổn định trong dung dịch trên 16 tháng (tính từ thời điểm chế tạo đến nay). Đây cũng chính là ưu điểm nổi bật của phương pháp keo tụ trực tiếp. Vì các hạt chế tạo được có kích thước nhỏ, đơn phân tán, có phân bố kích thước hạt hẹp nên chúng rất hứa hẹn trong việc phân tán trên các nền vật liệu khác nhau nhằm tạo ra các thiết bị quang điện tử.



Hình 1. Ảnh HRTEM và nhiễu x ạ điện tử SAED (hình nhỏ) mẫu keo nanô Y_2O_3

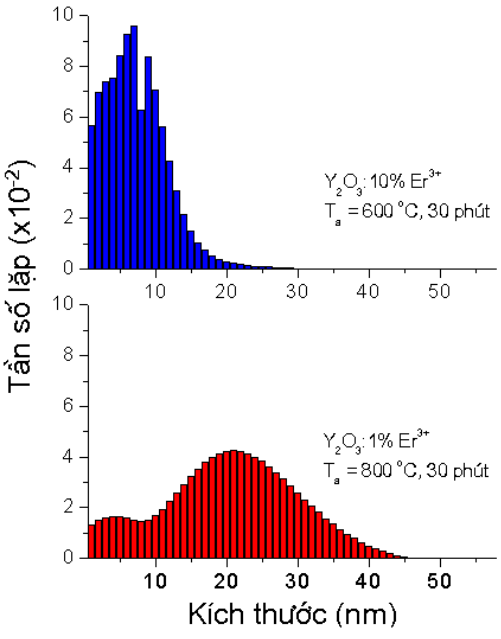
Với phương pháp phản ứng nổ, các



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của (a) mẫu bột Y_2O_3:Er nung ở 600^{o}C trong 30 phút so với (b) mẫu chuẩn Y_2O_3 thương mại.

hạt không còn đơn phân tán như trong phương pháp keo tụ trực tiếp. Tuy nhiên, đây là một phương pháp chế tạo đơn giản, có thể thực hiện được ở quy mô lớn; nó cho phép việc điều khiển kích thước hạt bằng cách thay đổi điều kiện công nghệ chế tạo.

Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột Y_2O_3:Er (10%) nung ở 600^{o}C trong 30 phút so sánh với mẫu chuẩn. Bột nanophosphor Y_2O_3:Er được chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ có cấu trúc tinh thể lập phương của mạng chủ Y_2O_3. Mặt khác mẫu Y_2O_3:Er chế tạo được thể hiện sự mở rộng của các vạch nhiễu xạ, chứng tỏ kích thước tinh thể bé hơn. Kết quả tính toán theo phương pháp Warren – Averbach dựa trên sự mở rộng của vạch nhiễu xạ ứng với mặt phản xạ 222 (góc 2θ = 29,3 độ) [8] cho thấy mẫu Y_2O_3:Er (10%) nung ở 600^{o}C trong 30 phút có kích thước trung bình là 7,0 nm, có độ bán rộng theo phân bố kích thước là 11,0 nm; mẫu Y_2O_3:Er (1%) nung ở 800^{o}C trong 30 phút có kích thước trung bình là 23,4 nm, có độ bán rộng theo phân bố kích thước là 20,1 nm. Hình 3 trình bày các đường phân bố kích thước hạt của các mẫu Y_2O_3:Er nung ở 600^{o}C và 800^{o}C trong 30 phút. Kích thước tinh thể tăng khi nhiệt độ nung cao hơn. Như vậy có thể chủ động điều khiển được kích thước hạt theo nhiệt độ, và thời gian nung mẫu.

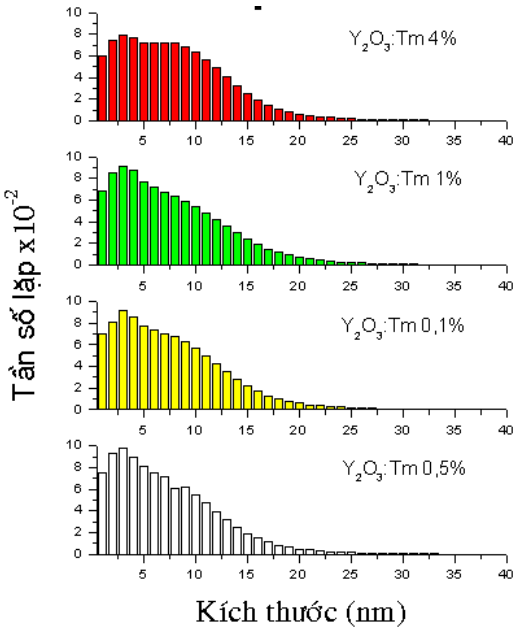


Hình 3. So sánh đường phân bố kích thước hạt của các mẫu Y_2O_3:Er (10%) nung ở 600^{o}C và Y_2O_3:Er (1%) nung

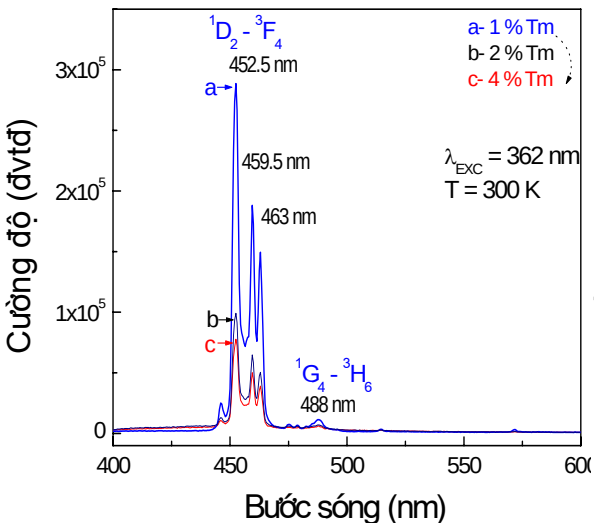
Trong cùng một điều kiện công nghệ chế tạo, kích thước tinh thể không thay đổi đáng kể khi thay đổi nồng độ ion đất hiếm. Hình 4 trình bày các đường phân bố kích thước hạt của các mẫu Y_2O_3:Tm nung ở 500°C trong 60 phút. Kích thước trung bình (D) và độ bán rộng theo phân bố kích thước (FWHM) được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Kích thước trung bình và độ bán rộng theo phân bố kích thước của các mẫu Y_2O_3:Tm nung ở 500°C trong 60 phút

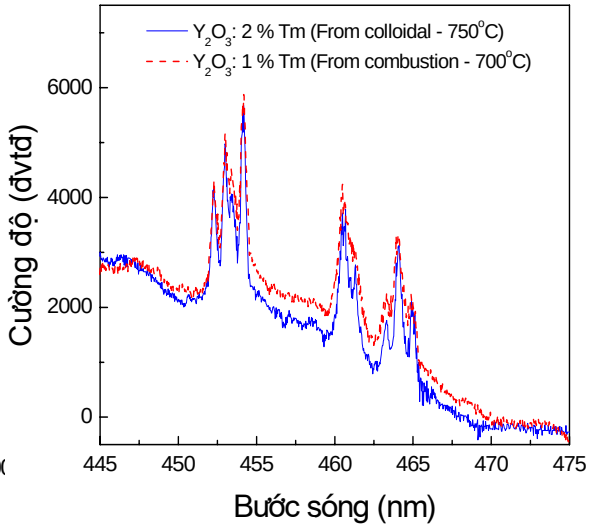
% Tm	D (nm)	FWHM (nm)
0,1	7,2	11,2
0,5	6,8	10,4
1,0	7,4	11,0
4,0	7,7	12,3



Hình 4. So sánh đường phân bố kích thước hạt của các mẫu Y_2O_3:Tm với nồng độ Tm khác nhau được nung ở cùng một điều kiện (500°C trong 60 phút).



Hình 5. Phổ huỳnh quang của mẫu nanô Y_2O_3:Tm chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ, kích thích ở 362 nm.



Hình 6. So sánh phổ huỳnh quang của mẫu nanô Y_2O_3:Tm chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ và phương pháp keo tụ trực tiếp; kích thích ở 337 nm

Hình 5 trình bày phổ huỳnh quang của mẫu nanô Y_2O_3:Tm chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ. Phổ phát xạ của mẫu nanophosphor Y_2O_3:Tm cho thấy các đỉnh phát xạ chính ở 452,5, 459,5 và 463 nm tương ứng với chuyển dời $^1D_2$ - $^3F_4$ của ion Tm^{3+}. Cường độ phát xạ lớn nhất nhận được trên mẫu pha tạp 1% Tm^{3+}. Đỉnh phát xạ tương ứng với chuyển dời điện tử $^1G_4$ – $^3H_6$ của Tm^{3+} ở 488 nm là rất yếu.

Hình 6 so sánh phổ huỳnh quang của các mẫu nanophosphor Y_2O_3:Tm chế tạo bằng phương pháp phản ứng nổ và phương pháp keo tụ trực tiếp. Có thể nhận thấy

vị trí các vạch phổ rất trùng nhau trong khi các mẫu được chế tạo bằng hai phương pháp khác nhau. Điều đó chứng tỏ các ion Tm^{3+} chiếm các vị trí đối xứng giống nhau trong tinh thể mạng chủ Y_2O_3 có kích thước nanô.

4. Kết luận

Đã nghiên cứu chế tạo thành công các oxit đất hiếm dưới dạng dung dịch keo cũng như bột nano kích thước nhỏ hơn 10 nm, các tính chất cấu trúc vạch hẹp, độ phân tán đồng đều, bền với thời gian, phổ huỳnh quang mạnh. Huỳnh quang hiệu suất cao và phổ sắc nét hứa hẹn khả năng ứng dụng đa dạng trong nhiều lĩnh vực như chiếu sáng, môi trường và cảm biến sinh học.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn Viện Khoa học Vật liệu, chương trình Nghiên cứu Cơ bản về vật liệu nano đã tài trợ công trình này. Cảm ơn PGS. TS. Gyu-Chul Yi đã giúp đỡ trong phép đo HRTEM.

Tài liệu tham khảo

1. T. Kim Anh, T. Ngoc, P. Thu Nga, V.T. Bich, P. Long, and W. Strek, Energy transfer between Tb^{3+} and Eu^{3+} in Y_2O_3 crystals, J. of Luminescence 39 (1988) 215- 221.
2. B.R.Ratna, A.D. Dinsmore et al, Nanophosphors: synthesis, properties and applications, The 5^{Th} Inter. Conf. on the Sci. and Tech. of display phosphor, Nov. 8-10 (1999) 295.
3. T.Kim Anh, L.Quoc Minh, N.Vu, T.Thu Huong, N.Thanh Huong, C.Barthou and W.Strek, Nanomaterials containing rare earth ions Tb, Eu, Er and Yb: preparation, optical properties and application potential, J. of Luminescence 102-103 (2003) 391-394.
4. Nguyen Vu, Tran Kim Anh, Gyu Chul Yiand Wieslaw Strek, Photoluminescence and cathodo-luminescence properties of Y_2O_3:Eu nanophosphors prepared by combustion synthesis, J. Luminescence 2006 (in Press, LUMIN 8556 - www. Sciendirect, 15 March 2006)
5. R. Brazzi, M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W.Zhang, O.Tillement, E. Bernstein, P. Perriat, Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles, J. of Luminescence102-103 (2003) 445-450.
6. T.Kim Anh, L.T.Kieu Giang, N.Vu, M. Hoai Nam, David Hui and L.Quoc Minh, Luminescence and up-conversion mechanism of nanomaterials of Y_2O_3 doped with rare earth ions (Eu, Tb,Tm, Er and Yb), International Conference on Composites/Nano Engineering ICCE 14, Boulder Colorado - USA July 2-8, 2006.
7. T.Kim Anh, L Đắc Tuyên, N. Vũ, L.T Kiều Giang, T.T. Kim Chi và L.Quốc Minh, Hội nghị Vật lý Toàn Quốc VI, 23-25/11/2005, Hà Nội, Việt Nam, tr. 271-274.
8. Le Thi Cat Tuong and PhanVinh Phuc, Determination of nanocrystal-sizes and their distribution by x-ray diffraction method for Y_2O_3:Eu nanophosphor, Proceedings of the International Workshop on Optics and Spectroscopy, IWOS'2000, Hanoi, March 30 – April 1, 501-504 (2000)

ẢNH HƯỞNG CỦA ION KIM LOẠI KIỀM ĐẾN QUÁ TRÌNH PHÁT QUANG CƯỠNG BỨC CỦA THẠCH ANH VIỆT NAM

Lê Văn Thanh Sơn[a], Trịnh Đức Quang[b], Vũ Xuân Quang[c], Trần Thị Hồng[b], Nguyễn Trọng Thành[c], Ngô Quang Thành[c]

[a)] Trường ĐHSP -ĐH Đà nẵng,
[b)] Trường ĐHKH -ĐH Huế
[c)] Viện Khọc Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam

Tóm tắt: Trong bài báo này, các tác giả đưa ra một số kết quả về các đường cong nhiệt phát quang tích phân (TL-glow curve), phổ nhiệt phát quang (TL-spectra) và đường cong nhiệt phát quang dịch chuyển quang (PTTL) của thạch anh tự nhiên Việt nam. Từcác kết quả thu được, các tác giảđưa ra các nhận xét về vai trò của ion Na^+ trong phát quang cưỡng bức của thạch anh

1. Mở đầu

Như đã biết trong thạch anh luôn chứa nhiều tạp chất, trong đó được quan tâm tạp Al^{3+}, tạo thành 3 tâm liên quan đến nó :

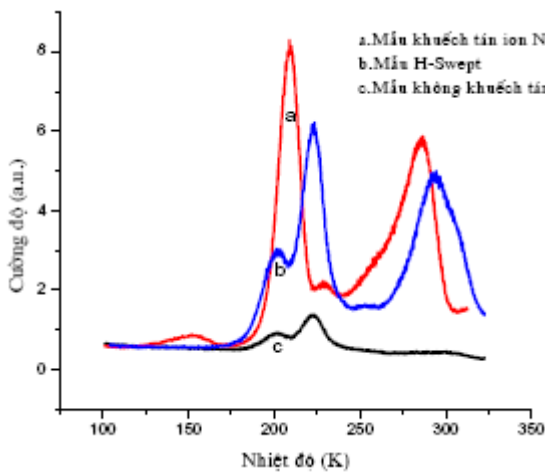
$[AlO_4/M^+]^o$, $[AlO_4/H^+]^o$, $[AlO_4/h]^o$, với M và h lần lượt là kim loại kiềm và lỗtrống có trong mẫu. $[AlO_4/H^+]^o$, $[AlO_4/h]^o$ hai loại tâm này có thểđược xác định qua phổ IR và ESR [4,12].

Sự khác biệt giữa thạch anh và các vật liệu có tính TL khác là sự xuất hiện các nguyên tốđiền kẻ (M^+, H^+) trong thạch anh và từđây đã xuất hiện một quan điểm khác về quá trình chiếu xạ : có khả năng xuất hiện các tâm và bẫy mới trong quá trình chiếu xạ ($[AlO_4/M^+\text{-}h]^+$, $[SiO_4/M^+]^+$,...). Ởđây các đỉnh xuất hiện ở nhiệt độ thấp (đặt biệt là 190-200K) chỉ xuất hiện rõ ràng khi có hiện tượng chiếu xạ kép hoặc PTTL.

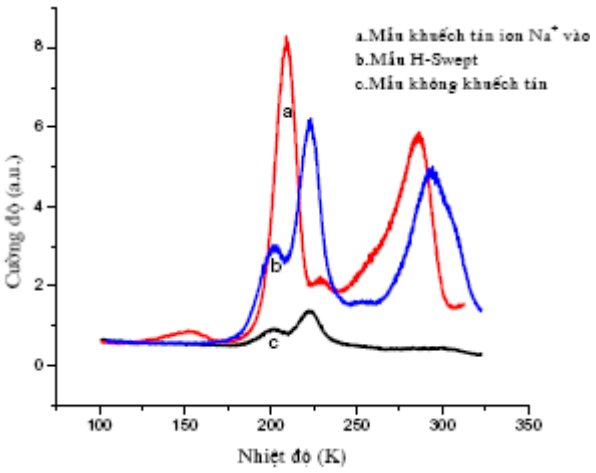
2. Thực nghiệm

Tất cả các mẫu thạch anh được lấy tại Nghệ an-Việt nam. Chúng tôi chuẩn bị ba loại mẫu có nồng độ ion Na^+ khác nhau : Mẫu khuyếch tán thêm ion Na^+, mẫu H-Swept và mẫu không khuếch tán (để so sánh)

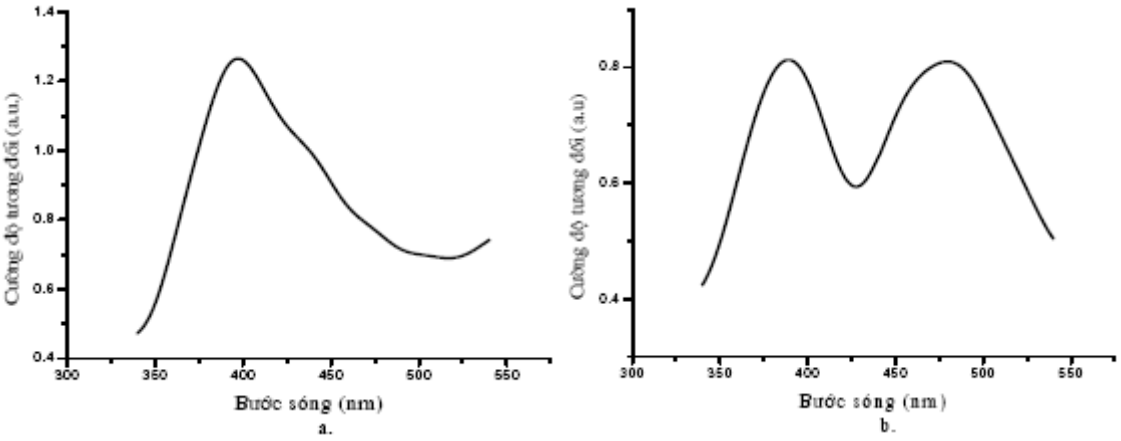
- Đo đường cong TL và phổ TL : các mẫu sau khi đã được khuếch tán, được chiếu xạ tia X (40KV, 20mA, 20phút) tại nhiệt độ 300K. Tiến hành ghi nhận đường cong TL và phổ TL (kết quảđược đưa ra ở hình 1,3)
- Đo đường cong PTTL, phổ PTTL : các mẫu sau khi được chiếu tia X tại nhiệt độ 300K, sau đó làm lạnh đến 80K và chiếu thêm 4phút D_2. Tiến hành ghi nhận đường cong PTTL và phổ của nó (kết quảđưa ra ở hình 2,4)



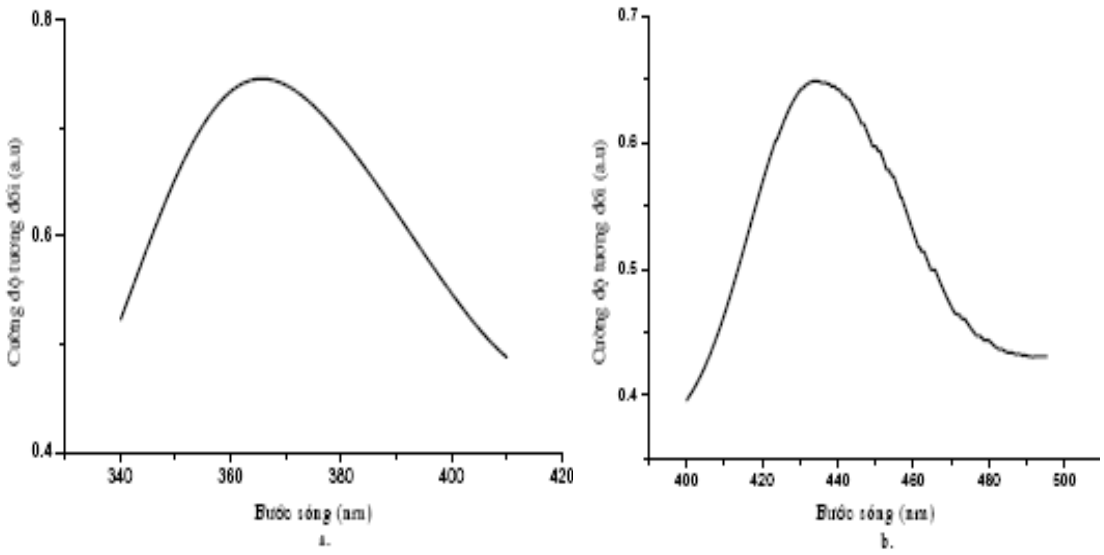
Hình 1 : Đường cong TL đo ở nhiệt độ phòng



Hình 2 : Đường cong PTTL đo ở nhiệt độ 80K



Hình 3 : Phổ PTTL của thạch anh Việt nam tại nhiệt độ 383K(110^{o}C)
a. Mẫu có khuếch tán thêm ion Na^{+}, b. Mẫu H-Swept



Hình 4 : Phổ PTTL của thạch anh Việt nam
a. Tại đỉnh 200K của mẫu có khuếch tán thêm Na^{+}, b. Tại đỉnh 230K của mẫu H-Swept

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả.

- Với đường cong TL đo ở nhiệt độ phòng ta nhận thấy :

+ Với mẫu không khuếch tán có 3 đỉnh chính 493K (220^{o}C) ; 598K (325^{o}C) và 648K (375^{o}C)

+ Với các mẫu có khuếch tán và H-Swept xuất hiện thêm 2 đỉnh 383K (110^o C) và 433K (160^o C) khá rõ.

+ Mẫu khuếch tán vào đỉnh 493K (220^o C) và đỉnh 598K (325^{o}C) không quan sát được, nhưng đỉnh 648K (375^{o}C) có cường độ rất lớn và còn xuất hiện thêm đỉnh 703K (430^{o}C)

+ Mẫu H-Swept xuất hiện đỉnh 493K (220^{o}C) có cường độ lớn và vùng đỉnh 598K-648K (325^{o}C-375^{o}C) xuất hiện tương đương nhau.

- Với đường cong PTTL đo ở nhiệt độ thấp (80K) có kết quả sau :

+ Với mẫu khuếch tán vào đỉnh 200K có cường độ rất lớn so với đỉnh 230K. Ngoài ra còn xuất hiện thêm đỉnh 150K

- Mẫu H-Swept thì có khuynh hướng ngược lại (đỉnh 200K có cường độ bé hơn nhiều so với đỉnh 230K).

- Phổ PTTL xuất hiện chủ yếu ở vùng 370-380nm và vùng 470nm. Khi có thêm Na^+ vào thì chủ yếu xuất hiện ở đỉnh 380nm (như đỉnh 383 và 200K) -Với đỉnh 230K trong mẫu H-Swept thì phổ PTTL có cực đại ở vùng 440 nm

3.2. Thảo luận.

Với các kết quả thu được ở trên, so sánh với các kết quả nghiên cứu của các nhóm tác giả Martini; Halperin ;... chúng tôi bước đầu đưa ra một số kết luận sau :

1. Với đỉnh 200K ở vùng nhiệt độ thấp : Với mẫu khuếch tán ion Na^+ xuất hiện khá rõ nét, điều này đã được lý giải ở [10,11] là Na^+ đã vào và thay thế ion Li^+ và H^+. Nên :

a. Khi chiếu xạ X quang ở nhiệt độ phòng (300K) tâm $[AlO_4/Na^+]^o$ (hay gọi tắt là $[Al\text{-}M^+]^o$có sẵn ở trong vật liệu sẽ bắt lỗ trống để trở thành $(Al\text{-}Na^+)^+$. Na^+ nhận đủnăng lượng để thoát khỏi tâm này và dịch chuyển dọc theo kênh c và lại gần vị trí của Si ở dọc theo trục này, lúc này tâm ở trên trở thành tâm $(Al\text{-}h)^o$.

b. Mẫu được làm lạnh đến nhiệt độ thấp (80K) ; ion Na^+ ở trong kênh này sẽdừng lại ("đông đặc") tại vị trí gần với vị trí của Si và tạo thành bẫy bắt điện tử bền vững $(Si\text{-}Na^+)^+$.

c. Khi chiếu UV ở nhiệt độ này (80K) các điện tửđược chuyển từ các bẫy sâu (lớn hơn nhiệt độ phòng) được chuyển lên và sẽ bị bắt ở bẫy điện tử $(Si\text{-}Na^+)^+$ và bẫy này trở thành tâm $(Si\text{-}Na^+)^o$.

d. Tiến hành đo PTTL, tại vùng gần 200K thì tâm $(Si\text{-}Na^+)^o$ trở nên không bền vững và các điện tửđược giải phóng lên vùng dẫn. Đỉnh TL 200K nhận được trong trường hợp là do sự tái hợp của điện tử với lỗ trống tại tâm tái hợp $(Al\text{-}h)^o$ ($[AlO_4]^o$)

2. Với đỉnh 230K xuất hiện ở mẫu H-Swept khá rõ và đỉnh 200K gần như biến mất, điều này đã được chỉ ra ở [11] : Khi thực hiện thí nghiệm với các mẫu H-Swept thì các ion M^+ được cuốn ra, trong khi đó các ion Al^{3+} dưới dạng $(Al\text{-}M^+)$ không thể ra khỏi mẫu, chúng lại liên kết với H^+ (OH^-) trở thành $(Al\text{-}H^+)$ và đỉnh 200K không xuất hiện. Trong trường hợp này làm giảm hiệu ứng predose (hiện

tượng không tạo thêm tâm và bẫy trong quá trình chiếu xạ). Như vậy có thể kết luận rằng đỉnh 230K trong trường hợp này không liên quan đến M^+ và có thể do H^+hoặc một khuyết tật bên trong mạng tinh thể gây ra.

3. Với những kết quả thu được thông qua phôt TL và phôt PTTL ta hoàn toàn có thể đưa ra nhận xét về bước sóng380nm trong phổ PTTL có liên quan đề $[AlO_4]^-$ như tác giả Itoh và Halperin nhận xét

4. Với phổ PTTL 230 K cực đại nằm ở vùng 440nm cho thấy đỉnh này không liên quan gì tới các ion M^+ trong mẫu

Tài liệu tham khảo

1 S.W.S. McKeever, Thermoluminescence of Solid, Cambridge University Press (1985)
2 M.J. Aitken, Thermoluminescence Dating, Academic Press (1985)
3 M.J. Aitken, An Introduction to Optical Dating, Oxford University Press (1998)
4 N.Itoh et. al., Ionic and Electronic process in quartz : Mechannisms of Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence, J. App. Phys. Vol.92-No.9(2002) 5036-5044
5 N.Itoh et.al., The Predose in Thermoluminescence Dosimetry, J. Phys.: Condens. Matter 13(2001) 2201-2209
6 M. Martini et. al., Defects dynamics in as-grown and electrodiffused quartz : An interpretation of the predose effect, J. App. Phys. 61(7)(1987) 2486-3605
7 Nguyễn Thanh Phương, Luận văn thạc sỹ, Hà nội (1999)
8 A.J.J. Santos et.al., Phototransferred Thermoluminescence of Quartz, Radiation Measurements 33(2001) 427-430
9 M. Martini et. al., The role of akali ions in the 190K TSL peak in quartz, Radiation Measurements 32(2000) 673-677
10 A. Halperin et. al., Dose dependence of the thermoluminescence (TL) peak at 200K in Al-Na containing quartz crystals, J. App. Chem. Solids Vol.54-No.4(1993) 431-437
11 A. Halperin et. al., The low temperature phosphorescence and thermoluminescence of X-rayed Ge-doped quartz, J. App. Chem. Solids Vol.50-No.4(1989) 407-414
12 Rudolf Rykart, Quartz-Monographie, Ott Verlag Thun (Tiếng Đức)
13 William D. Nesse (2000), Introduction to Mineralogy, Oxford University Press.
14 S.W.S.McKeerver, Mechanisms of Thermoluminescence Production : Some Problems and A Few Answer?, Nucl.Tracks Radiat. Meas., Vol.18, No.1/2, pp 5-12,1992

THE ROLE OF ALKALI IONS IN THE STIMULATED LUMINESCENCE IN VIETNAM QUARTZ

Le Van Thanh Son[a], Trinh Duc Quang[b], Vu Xuan Quang[c], Tran Thi Hong[c], Nguyen Trong Thanh[c], Ngo Quang Thanh[c].

[a] Univesity of Danang ; [b] University of Hue ; [c] Institute of Material Sciences Hanoi

In this paper, the authors present some results on the thermoluminescence glow curves, thermoluminescence spectra and phototransferred thermoluminescence glow curves of natural quartz in Vietnam . By the obtained results, the authors attempt to present some comments on the influence of activating ion Na^+ in quartz and the possibility of deep traps appearance of this material.

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN SẮC CỦA MÀNG VANADIUM OXIDE BỐC BAY CHÂN KHÔNG

Trần Quang Hiền[a,*], Lê Văn Hiếu[b], Trần Thị Thu Nhi[b], Nguyễn Đức Hảo[b], Nguyễn Thanh Nhật Quang[b]

[a)] Đại học Tiền Giang

[b)] Khoa Vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên Tp.HCM

Tóm tắt: Màng Vanadium pentoxide, V_2O_5 đã được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt chân không. Tất cả các màng đều được bốc bay từ bột V_2O_5 (Merck, Đức) với độ tinh khiết 99,95%. Màng được phủ trên đế thủy tinh quang học và đế ITO/ thủy tinh quang học. Các tính chất của màng được khảo sát bằng các phép đo điện hóa, phổ truyền qua quang học và phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả XRD đã cho thấy màng V_2O_5 mới phủ có cấu trúc vô định hình và kết tinh lại sau khi được ủ ở 400 ^oC trong 1,5 giờ ngoài không khí. Quá trình điện hóa tiêm-rút ion Li^+ chứng tỏ màng V_2O_5 có khả năng nạp - xả tốt. Tính chất điện sắc của màng được thể hiện rõ qua sự thay đổi màu sắc cũng như độ truyền qua quang học trong vùng khả kiến ở thế áp khác nhau.

Từ khóa: *Tính chất điện sắc; Màng bốc bay chân không; Vanadium pentoxide..*

1. Mở đầu

V_2O_5 có cấu trúc trực thoi, được xây dựng từ những góc chung và những cạnh chung của hình khối tám mặt VO_6 trong đó có các liên kết V-O là không đều nhau thay đổi từ 0,159-0,279. Tinh thể V_2O_5 được kết tinh từ những đơn vị khối trực thoi với tham số mạng a=11.519A^0, b=3.564A^0, c=4.373A^0. cấu trúc tinh thể V_2O_5 là cấu trúc lớp (khoảng 4A^0 mỗi lớp) dễ dàng bóc tách ra theo mặt (001) [2].

Vanadium pentoxide là một trong những oxide kim loại bán dẫn thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu vì khả năng ứng dụng rộng rãi, đặc biệt khi được chế tạo ở dạng màng mỏng. Với các tính chất đa hóa trị, cấu trúc lớp, vùng cấm quang học rộng, độ bền nhiệt và hóa học tốt, có tính điện sắc…, V_2O_5 đã trở thành vật liệu tiềm năng trong việc chế tạo các thiết bị vi điện tử, điện hóa, quang điện, điện sắc…

Đặc tính điện sắc có thể được sử dụng trong các bảng thông tin quang điện tử hay những cửa sổ có độ truyền qua thay đổi được. Sự nhuộm và tẩy màu của màng điện sắc V_2O_5 diễn ra khi các ion A^+ được tiêm vào và lấy ra khỏi mạng tinh thể V_2O_5 theo phương trình phản ứng sau:

$$V_2O_5 + xA^+ + xe^- \leftrightarrow A_xV_2O_5 \qquad (1)$$

Trong đó, *A* là các nguyên tử Na hoặc Li.

* E-mail: tqhien03@yahoo.com

Giá trị của *x* cỡ 0.1 trong màng được xả sạch (fully bleached film) và cỡ 0.5-0.7 trong màng được nhuộm hoàn toàn (fully colored film) [4].

Màng V_2O_5 có thể được phủ bằng nhiều phương pháp: phún xạ RF phản ứng, phún xạ RF từ bột V_2O_5, bốc bay chân không [3] và phương pháp điện hóa [5]. Với nhiệt độ nóng chảy thấp (680 – 690 ^oC), nguyên liệu V_2O_5 phù hợp để thực hiện tạo màng bằng phương pháp bốc bay nhiệt chân không, một phương pháp đơn giản với chi phí thấp. Báo cáo này trình bày chế tạo màng bốc bay V_2O_5 và khảo sát tính chất điện sắc của nó.

2. Thực nghiệm

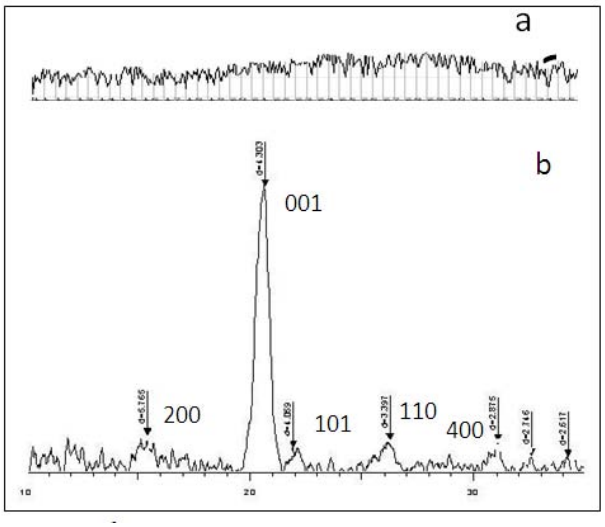
Màng điện sắc Vanadium pentoxide được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt chân không từ nguyên liệu bột V_2O_5 (Merck, 99.5% tinh khiết). Thuyền làm bằng thạch anh chứa bột V_2O_5 đã sấy khô ở 120^oC trong thời gian 1giờ, được đốt nóng bằng dây điện trở Tungsten (W) quấn quanh thuyền. Màng V_2O_5 được phủ trên đế thuỷ tinh quang học để khảo sát cấu trúc và trên đế ITO/thuỷ tinh quang học để đo đạc tính chất quang và điện. Nhiệt độ đế được duy trì ở 100-130 ^oC trong quá trình bốc bay trong khi áp suất buồng cố định ở 7.510^{-5} Torr. Thời gian kéo dài khoảng 15 đến 20 phút cho mỗi lần tạo màng. Sau khi bốc bay, màng được ủ ở nhiệt độ 400 ^oC trong 1,5 giờ ngoài không khí với tốc độ nâng nhiệt 3^oC/ phút. Quá trình chế tạo màng được thực hiện tại phòng Vật lý và Công nghệ màng mỏng - Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam.

Cấu trúc của màng được xác định giữa trên phổ nhiễu xạ tia X. Phổ quang học của màng được đo bằng máy UV-Vis. Tính chất điện hóa của màng được đo trên thiết bị điện hóa POTENTIOSTAT-PGS30. Dung dịch điện phân được sử dụng trong quá trình nhuộm tẩy mầu là 1M $LiClO_4$/ PC cho cả 2 phương pháp: điện thế quét xung (DPSC) và điện thế quét vòng (CV). Độ bền và ổn định của màng được đánh giá qua số lần nhuộm, tẩy màu.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Cấu trúc của màng V_2O_5.

Màng V_2O_5 sau khi phủ trong thời gian 15 phút nhiệt độ đế 110^oC có cấu trúc vô định hình thể hiện qua phổ XRD trong *hình 1a*. Khi mẫu được ủ ở nhiệt độ 400 ^oC trong 1,5 giờ ngoài không khí, màng kết tinh lại và hầu hết các đỉnh nhiễu xạ đều thuộc mạng trực giao của tinh thể V_2O_5, đó là các các đỉnh tương ứng với mặt mạng (200), (001),(101), (110), (400) và phát triển mạnh theo hướng [001] *(hình 1b)*. Điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả của [3].

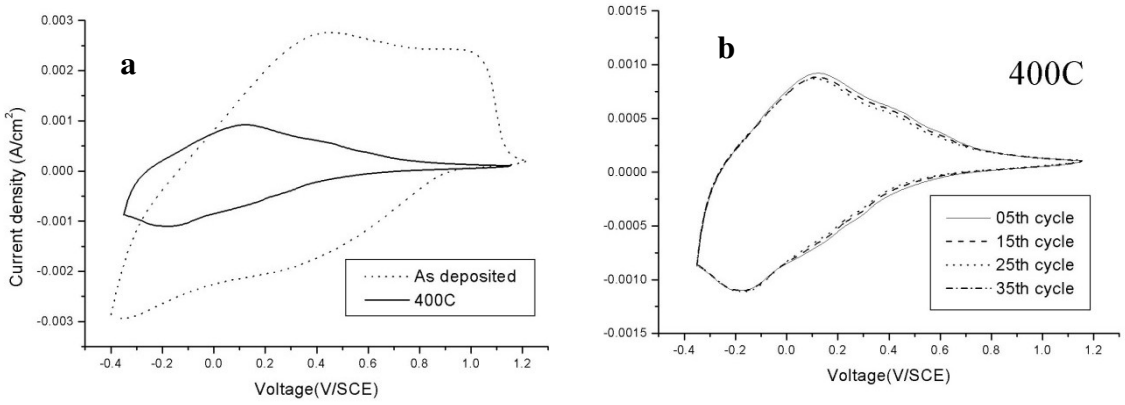


Hình 1: Phổ XRD của màng V_2O_5 mới phủ (a) và sau khi ủ nhiệt ở 400 ^oC, 1.5 giờ ngoài không khí (b)

3.2. Tính chất điện hóa

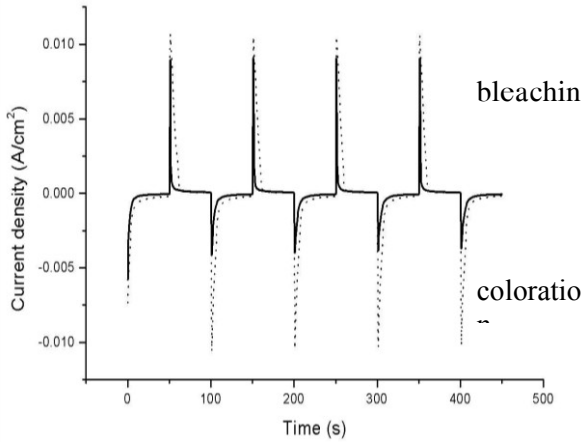
Quá trình điện hóa tiêm-xả ion Li^+ của màng V_2O_5 được thể hiện qua các giản đồ như hình 2 và hình 3.

Hình 2 là giản đồ CV của màng V_2O_5. Tốc độ quét được giữ cố định ở 10 mV/s cho cả hình 2a và 2b. Hình 2a thể hiện mật độ dòng của màng mới phủ (*đường không liền nét*) và sau khi ủ nhiệt ở 400^{o}C trong 1.5 giờ ngoài không khí *(đường liền)*. Màng mới phủ - vô định hình cho thấy sự tiêm và xả ion mạnh hơn so với màng sau khi ủ nhiệt. Lượng điện tích tổng cộng trao đổi trong quá trình điện hóa của màng mới phủ nhiều hơn tương ứng với diện tích bị giới hạn bởi đường CV so với của màng đã qua xử lý nhiệt.

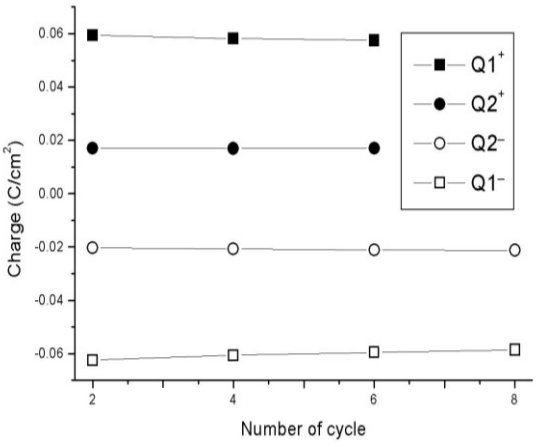


Hình 2: Giản đồ CV (a) của màng chưa ủ và sau khi ủ nhiệt 400 ^{o}C, 1,5 giờ trong không khí; (b) của màng sau khi ủ ở các chu kỳ khác nhau

Giản đồ CV của màng đã ủ nhiệt khi quét thế tăng từ -0,4V đến 1,2V cho thấy xuất hiện 1 cực trị mật độ dòng tại 0,12 V/SCE ứng với quá trình oxy hóa và 1 cực trị tại -0,17 V/SCE ứng với quá trình khử trên điện cực làm việc tương ứng với phương trình thuận nghịch (1). Độ ổn định của màng sau khi ủ nhiệt dưới tác động của quá trình điện hóa được thể hiện ở *hình 2b,* giản đồ CV gần như chồng khít lên nhau sau từng bước nhảy 5 chu kỳ. Mật độ dòng nạp xả ion Li^+ trên bề mặt màng biến đổi không đáng kể trong 30 chu kỳ cho thấy độ bền cấu trúc trong chất điện ly



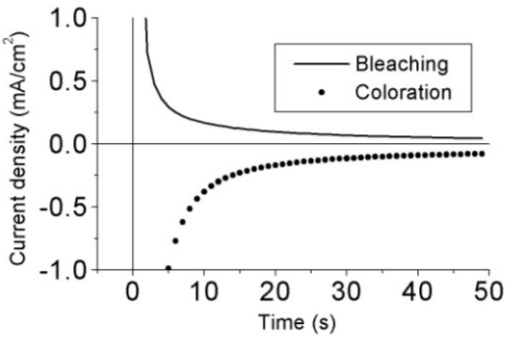
Hình 3: C-V quét xung của màng V_2O_5 mới phủ (...) và sau khi ủ nhiệt (___).



Hình 4: Sự thay đổi lượng điện tích tiêm vào Q^- và xả ra Q^+ của màng mới phủ Q1 và sau khi ủ nhiệt O2 với các chu kỳ khác nhau.

của màng.

Hình 3 trình bày dòng tiêm-xả ion trên bề mặt V_2O_5 theo thời gian dưới tác dụng của điện thế (V/CSE) dạng xung thay đổi từ -0.5V đến 1.0V với chu kỳ 100 giây của màng trước khi ủ và màng sau khi ủ nhiệt. Cả hai màng đều cho thấy sự ổn định ngay sau chu kỳ khởi động. Dễ dàng nhận thấy rằng quá trình tiêm và xả ion của màng sau khi xử lý nhiệt diễn ra nhanh hơn thể hiện ở độ dốc và độ cong của cả đường tiêm lẫn đường xả.



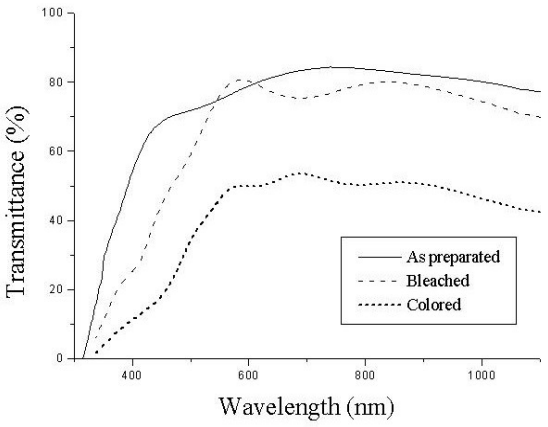
Hình 5: Mật độ dòng nhuộm ở thế -0.5V (...) và tẩy màu ở thế +1.0V (__) trong 1 chu kỳ quét xung.

Sự thay đổi lượng điện tích tiêm vào và xả ra qua các chu kỳ được thể hiện ở hình 4. Theo đó, lượng điện tích trao đổi của màng mới phủ (Q1) lớn hơn so với màng đã xử lý nhiệt (Q2), điều này phù hợp với nhận định ở trên. Tuy nhiên, lượng điện tích này có xu hướng giảm dần qua các chu kỳ điện hóa, trong khi với màng đã xử lý nhiệt thì không thấy rõ sự thay đổi nào. Một điểm đáng chú ý đối với cả hai màng trên là lượng điện tích tiêm vào trong quá trình nhuộm màu (Q^-) luôn lớn hơn lượng điện tích xả ra trong quá trình tẩy màu (Q^+), cụ thể là ở chu kỳ thứ 6, với màng chưa xử lý nhiệt $Q1^+$ cỡ 0.57 C/cm^2, $|Q1^-|$cỡ 0.59 C/cm^2; với màng đã xử lý nhiệt $Q2^+$ cỡ 0.17 C/cm^2, $|Q2^-|$ cỡ 0.21 C/cm^2. Điều này chứng tỏ quá trình tẩy màu không diễn ra hoàn toàn và vẫn còn một lượng đáng kể ion Li^+ trong màng V_2O_5 ở thời điểm cuối của quá trình này. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết luận của các công trình khác nghiên cứu về quá trình điện hoá của màng V_2O_5 [4,5].

Trong một chu kỳ quét xung, khi so sánh mật độ dòng tiêm và xả ta thấy quá trình xả diễn ra nhanh hơn *(hình 5)*.

3.3. Tính chất quang:

Màu sắc màng V_2O_5 có sự thay đổi trong quá trình điện hóa với mẫu ủ nhiệt ở 400 ^oC, 1,5 giờ trong không khí. Khi được áp thế -0.4V trong thời gian 5 phút, màng chuyển dần sang màu xanh lá cây tới lá cây sẫm màu, cùng với sự giảm độ truyền qua trongvùng khả kiến. Khi được áp thế 1.2V trong thời gian 5 phút, màng chuyển dần sang màng vàng nhạt cùng với sự tăng trở lại độ truyền qua trong vùng khả kiến *(hình 6)*. Điều này phù hợp với các kết quả của [4].



Hình 6: Phổ truyền qua của màng V_2O_5 sau khi ủ, sau khi tiêm ở -0,4V và sau khi xả ion Li+ ở 1,2V.

4. Kết luận

Công trình đã xác định được qui trình chế tạo màng điện sắc V_2O_5 bốc trên điện cực dẫn điện trong suốt ITO từ nguyên liệu gốc bột V_2O_5 bằng phương pháp bốc bay nhiệt. Màng vô định hình sau khi bốc bay ủ ở 400 ^oC trong 1,5 giờ ngoài không khí màng tái kết tinh trở về pha tinh thể định hướng mạnh theo mặt mạng (001). Ở cấu trúc này tính điện sắc thể hiện tốt với khả năng thay đổi màu thuận nghịch với 2 trạng thái nhuộm màu và tẩy màu rõ nét. Sự thay đổi mạnh của màu sắc cộng với độ ổn định cao trong chất điện ly mở ra khả năng ứng dụng to lớn trong thực tiễn của loại màng ngiên cứu.

Lời cám ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn TS Phạm Duy Long, KS. Đỗ Xuân Mai, CN. Đặng Văn Thành thuộc Phòng Vật lý và Công nghệ màng mỏng - Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ chúng tôi tạo màng và đo đạc điện hóa. Cám ơn CN. Nguyễn Đăng Khoa Phòng thí nghiệm Vật liệu Kỹ thuật cao Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP. HCM giúp đo phổ truyền qua.

Tài liệu tham khảo:

1. Donald L.Smith, *Thin film deposition _ Principles and practise*, McGraw-Hill Inc, 1995.
2. L.Holland, F.Inst.P., *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall Ltd, 1970.
3. R.T.Rajendra Kumar, B.Karunagaran, V.Senthil Kumar, Y.L.Jeyachandran D.Mangalaral and Sa.K.Nadayandass, *Structural properties of V_2O_5 thin films prepared by vacuum evaporation*, Material Science in Semiconductor Processing, Volume 6, Issues 5-6, October-December 2003, Pages 543-546.
4. D. Wruck, S. Ramamurthi, M. Rubin, *Sputtered electrochromic V_20_5 films*, Thin Solid Films, 182(1989) 79-85.
5. Nilgun Ozer, Sevsen Sabuncu, John Cronin, *Electrochromic properties of sol-gel deposited Ti-doped vanadium oxide film*, Thin Solid Films 388 (1999) 201-206.
6. C.V. Ramana, B.S. Naidu, O.M. Hussain, R. Pinto, *Low-temperature growth of vanadium pentoxide thin films produced by plused laser ablation*, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) L35-L38.
7. C.V. Ramana, R.J. Smith, O.M. Hussain, C.M. Julien, *On the growth mechanism of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films*, Materials Science and Engineering B 111 (2004) 218-225.
8. S. Surney, M.G. Ramsay, F.P. Netzer, *Vanadium oxide surface studies*, Progress in Surface Science 73 (2003) 117-165.
9. J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Vanadium pentoxide: Structures and properties*, Applied Catalysis A: General 157 (1997) 3-22.

ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF VACUUM EVAPORATED VANADIUM OXIDE FILMS

Tran Quang Hien[a], Le Van Hieu[b], Tran Thi Thu Nhi[b], Nguyen Duc Hao[b], Nguyen Thanh Nhat Quang[b]

[a)] University of Tien Giang
[b)] Department of Physics, College of Natural Science, VNU-HCM

Abstract: Vanadium pentoxide, V_2O_5 films were prepared by using vacuum thermal evaporating techniques. All films were evaporated from polycrystalline V_2O_5 powder (M/s Merck, Germany) with 99,5% purity on optical glass and transparent conducting films ITO/optical glass. The electrochromic films were characterized by cyclic votltammetry (CV), optical spectroscopy and X-ray diffractometry (XRD). XRD results show that the films heat treated at 400 ^oC / 1,5 hours in atmosphere were crystallized while the as-deposited films were amophous. The electrochemical lithium insertion shows that V_2O_5 films exhibited good recharge ability of Li^+ / e^- insertion / extraction process. Optical transmission spectras of films with different inserting levels also show the good electrochromic properties of vacuum eveporated vanadium oxide films.

Keywords: *Electrochromic properties; Vacuum evaporated films; Vanadium pentoxide; V_2O_5.*

LIDAR APPLICATIONS FOR AIR QUALITY MONITORING: CASE OF AEROSOL CHARACTERISATION AND INDUSTRIAL SITE SURVEY OF GASEOUS LEAKS

S. Geffroy, L. Ducharne and E. Frejafon*

INERIS, French institute for industrial and ambient risk assessment, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

1. Introduction

The LIDAR (Light Detection And Ranging) is of special interest due to its capability of remote analysis, producing 3D characterization of atmospheric pollutants. If this technique is nowadays operational for gaseous pollutants like O_3 and SO_2, the very large majority of current LIDAR provide only qualitative evaluation of the atmospheric particles, irrespective of their size, chemical composition, mass and number distribution. Moreover, Volatile Organic Compounds are still difficult to measure using optical technique, despite their interest in air quality survey due to their specific toxicity.

In order to solve this 2 problems, we had developed new instrumentation and methodology specifically adapted to field applications.

2. 3D aerosols characterisation

We had first developed and validated in collaboration with various research laboratories a operational methodology allowing to obtain in routine the total atmospheric particles load, their spatial distribution (atmospheric stratification) and their microphysics properties. In the near future, it shall be then possible to carry out routine LIDAR measurements in parallel of those carried out by air quality networks in order to set up an epidemiological and medical monitoring system.

The ability to determine the size distribution by a remote sensing instrument would be of a very huge interest for this type of atmospheric studies. That is the reason why we have engaged in parallel the development of a new methodology for the atmospheric particle size distribution retrieval (LIDAR UV-IR associated with a genetic algorithm), which was applied during the French POVA field campaign. In particular, it appeared that a method based on genetic algorithms should to able to satisfy these objectives. More precisely, this multi-objectives optimization approach under specific constraints is more and more used (industrial for scheduling, medical for the tomography). This approach led us to nowadays be able to find the size distribution of PM2,5 atmospheric particles without any assumption on its general

* E-mail: emeric.frejafon@ineris.fr

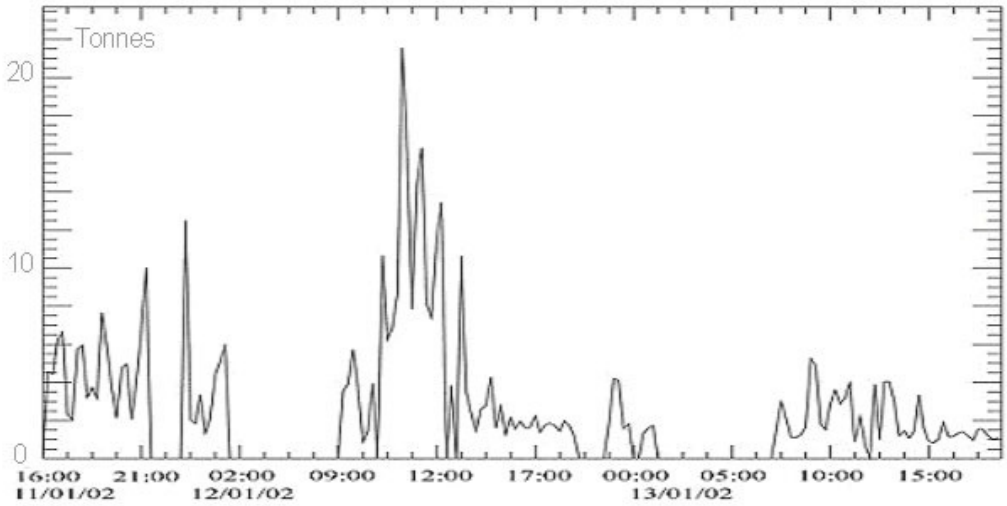


Figure 1: temporal distribution of the total particle load within the atmospheric boundary layer of the Lyon city during a winter smog event.

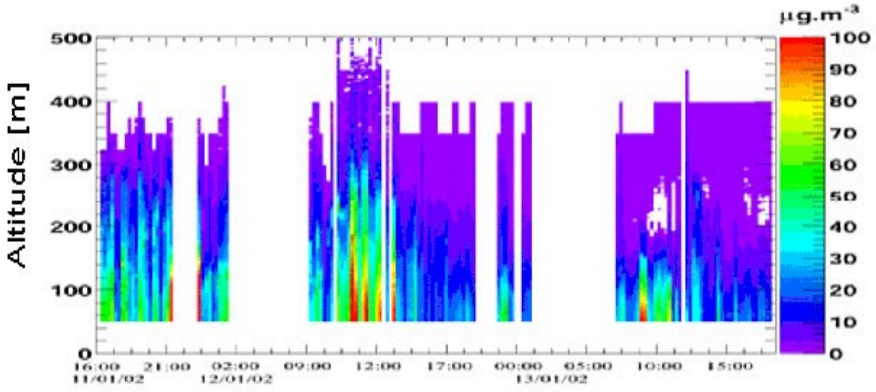


Figure 2 : vertical distribution of the concentration of atmospheric particles (color scale) during a winter smog event inLyon.

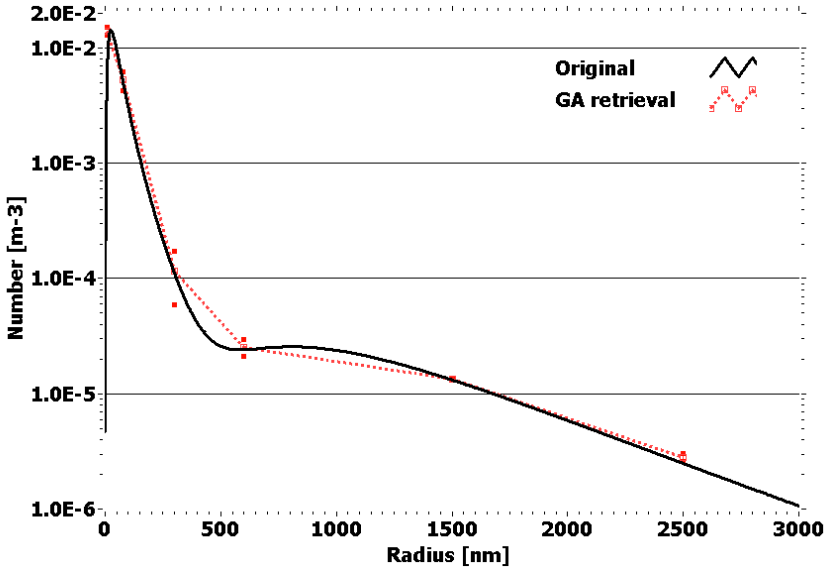


Figure 3 : study of the response of the genetic algorithm (faculty to find the size distribution) using LIDAR profiles. Case of urban size distributions

function, key issue in our problem where the size distribution and its evolution with altitude are unknown and without predefined assumptions. form. Indeed, the use of genetic algorithms gives us one possibility to carry out optimization calculations relying on poor information on the function to be studied. In particular, it is thus not necessary to calculate the fluctuation of this

Figure 4: POVA field campaign coupling INERIS and CEA-LSCE LIDARs.

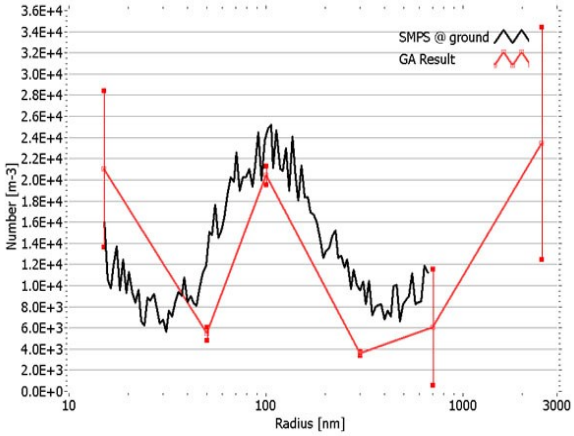


Figure 5 : comparison of the size distribution obtained by the genetic algorithm with one recorded by a SMPS dimensional analyzer (right-hand side graphic).

3. 3D emission monitoring

We had also developed new LIDAR instrumentation applied for VOC survey in industrial sites. Nowadays, industrial sites have to monitor and quantify their diffuses emissions due to their potential toxicity. But, actual techniques using gaze chromatography are not adapted: point monitoring where full spatial characterisation is requested. Thus LIDAR technique should be one of the most promising instrument if detection limit and range should be adapted. In order to achieve such technology, several developments were conducted.

3D diffuse emission survey needs first a dedicated DIAL system having high reliability on the emitted laser wavelengths. In particular, opto mechanical method used to achieve both wavelengths have in general a poor reliability on the precision of the emitted wavelength, producing large uncertainties on the 3D concentration map. For this, shot by shot wavelength monitoring was made allowing signal acquisition of only emitted wavelengths deviating less than 0,02 nm of the required wavelength. Such shot-by-shot

Table : LIDAR specification taking into account shot-by-shot acquisition validation

		Specifications (mesured)	
Pollutants	Energy mJ	Sensibility $\mu g.m^{-3}$	Range km
O_3	4	1	3
SO_2	4	5	2.5
NO_2	6	12	4
Benzène	2	4	1,6
Toluène	2	4	1,7
Xylène	2	4	1,7
Aérosols	4	0.03	4,5

analysis reduces the uncertainty down to few µg.m^{-3}.km.

Such uncertainty optimisations was also combined with on-line calibration methodology in order to confirm potential leaks. Finally, a specific data treatment was made in order to obtain on-line 3D calibrated topographic concentration aver an industrial site. Field experiments were conducted on an industrial site in order to confirm the ability of our system to find gaseous leaks over a large area, taking also into account background measurements.

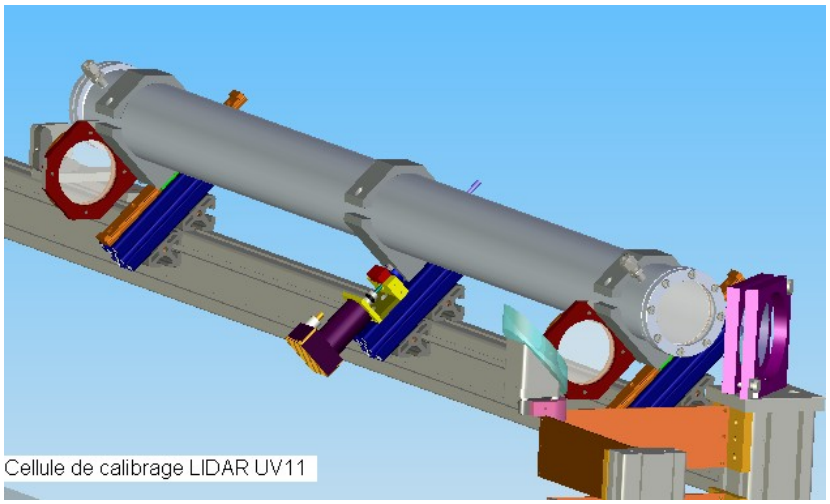


Figure 6: Onboard LIDAR 1 m calibration cell where reference gaze (upper closed cell) and atmospheric gaze (empty cell) are shown

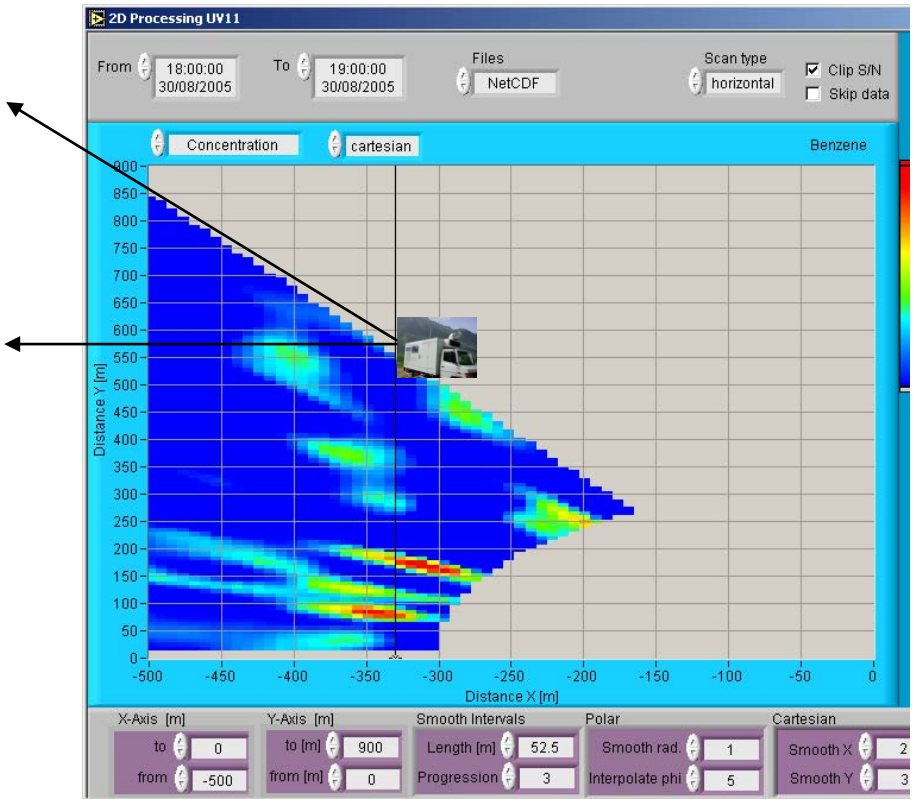


Figure 7 : 3D VOC concentration over an industrial site using multi-DIAL LIDAR with shot-by-shot acquisition validation.

4. Conclusions

It has been demonstrated the feasibility of an mbient air on-line remote characterisation of atmospheric aerosol size distribution combining 4 wavelength LIDAR and a specific genetic algorithm. Results obtained on a demonstrator-based instrument had shown field measurement ability.

Based on modification of a commercial instrument, it has also been demonstrated the feasibility of an automatic 3D survey of diffuse emissions in a large industrial site.

Acknowledgement

This work, still under development, is supported by the ADEME, The French Ministry of Environment and the General Council of Picardie in France.

PHOTONIC RESEARCH AND DEVELOPMENT IN UNIVERSITI TEKNOLOGY MALAYSIA

Noriah Bidin[*]

Physics Department, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia

Abstract: Photonic research in our country is quite recent. It started since 1992. Drastic development occurred when we received funding from our government through Intensification of Research in Priority Area (IRPA) under the 8th Malaysia Plan (RMK8) and also the support from Islamic Development Bank (IDB). With that budget, we manage to facilitate and equip the photonic lab. Currently the research focused on Photonic crystal growth, laser material fabrication, fundamental laser design and engineering, laser plasma, laser ablation, Fiber Bragg grating fabrication, Fiber coupler fabrication and Fiber optic sensor. The manpower to run the project were carried out by almost 10 staffs and more than 30 postgraduate students.

***Keyword**: Photonic, Laser, Fiber Optic, Fiber Bragg Grating, Fabrication, Crystal.*

1. Introduction

Photonic research in Malaysia and specially in UTM still considered quite recent. The history of Photonic in Malaysia begin since 1990s. Initially the research focused on the laser technology development. A solid state of Nd:Yag laser was the first laser purchased from Lumonic United kingdom in 1990. Postgraduate students were taken starting 1992 to pursue in PhD program. This make the Photonic research slowly grow and expanding until today. Almost 30 postgraduate students have been graduated and obtained their PhD and MSc degrees and more than hundred of undergraduate students have obtained their bachelor of Science BSc by doing their final year project in this field. Recently our university has agreed to form an Advanced Photonic Science Center in UTM, whereby more projects dealing with optical technology will be developed.

2. Current research

Photonic involve multi-discipline subjects including, material, electronic, optic and engineering. The combination of these fields are indeed make the Photonic cover wide range of research. The flow chart of our photonic research is represented in Figure 1. The research involved 2 faculties, that are Science and Mechanical Engineering. The major research handles by Faculty of Science, which cover three

[*] E-mail: noriah@dfiz2.fs.utm.my

fields including crystal growth, laser technology and fiber technology. Mechanical engineering dealing with fabrication of crystal, comprised of coring, cutting, polishing and coating. In crystal growth research, a machine for growing material was just arrived still under installation and training. We will study how to grow our own nonlinear material. Laser technology research divided into two types, one dealing with laser engineering, which involve works like designing flashlamp driver and switched mode power supply. The other one is laser physics which study the laser plasma, laser surface treatment and laser interferometer. In Fiber optic technology handling quite number of research like, Fiber Bragg grating, Fiber optic fabrication and fiber sensor.

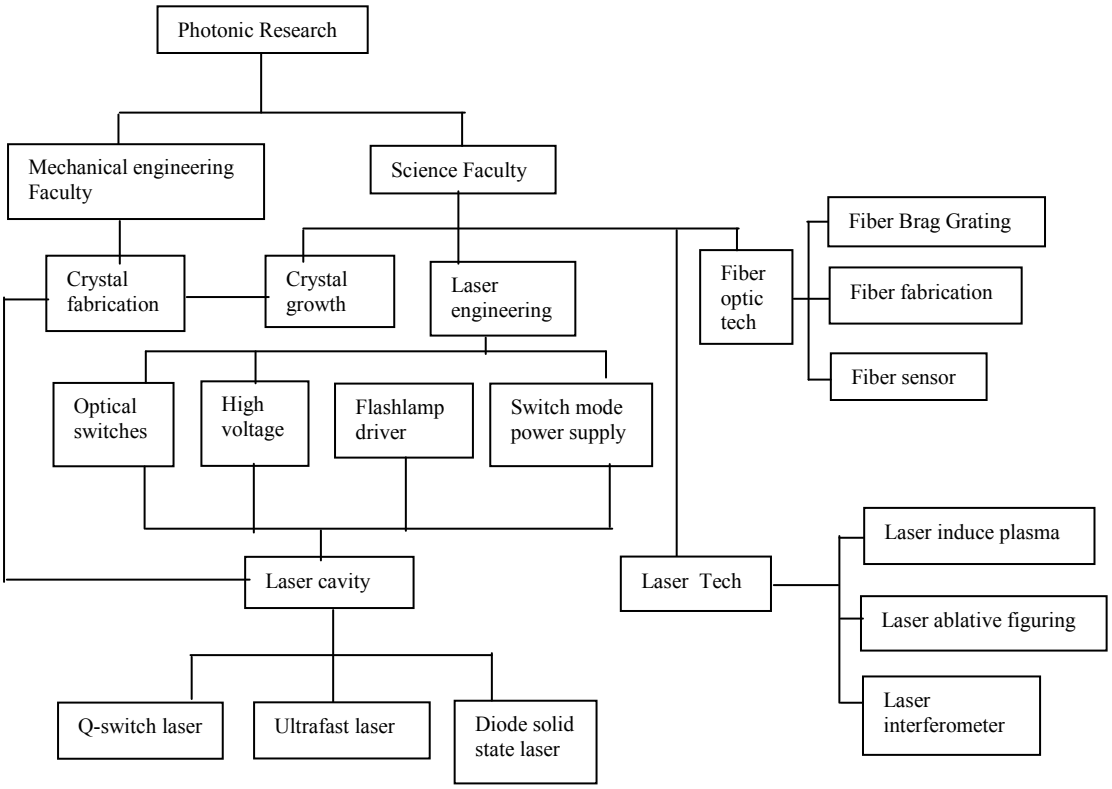


Figure 1: Photonic research flow

3. Research grant

Majority of funding for running research were obtained from our government through the Intensification of Research in Priority Areas (IRPA) in 8th Malaysian Plan. We also have financial support from Islamic Development Bank (IDB).

4. Facilities

The grants are used to purchase an expensive and sophisticated equipment. Among the major devices available in our Faculty comprised of Auto Diameter Control-crystal growth system, Fabrication machine including, rotary CNC ultrasonic Drilling Machine, lapping and polishing machine. Laser weld, Fiber

coupler, Fiber Bragg grating system, various types of laser system like Nd:YAG laser, excimer laser, CO_2 and optical components.

Figure 2 : Some machine for photonic researchs.

5. Man power

The photonic research is carried out by several number of staffs and with the help of postgraduate and undergraduate students. Almost 10 staffs involved with various specialization including, experts in electronic, fabrication, crystal and glass, laser and fiber optic. The postgraduate students almost 30 of them from international and national carried the program of master either by course or research and normally the duration within 2 year. For PhD program, normally will take within 3 year or maximum period of 7 years.

Figure 3 : Staff and postgraduate student in photonic

STUDY THE BEHAVIOR OF LASER PRODUCED GLASS PLASMA IN VARIABLE MAGNETIC FIELDS

Noriah Bidin*, Rabia Qindeel, Yaacob Mat Daud

Physics Department, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, Skudai 81310 UTM Johor, Malaysia

Abstract: Behavior of plasma in magnetic fields was studied. A Q-switched Nd:YAG laser was focused to create plasma. The dynamic expansion of plasma was investigated by verifying the magnetic field within the range of 0.1 to 0.8 T. The activities in the focal region was visualized and recorded via a highspeed imaging. Without magnetic field the plasma plume expands almost spherically perpendicular to the target. The introduced of magnetic reducing the plasma and expel it parallel to the field line. However as the field became stronger the elongated plasma expands linearly. Furthermore the optical radiation produced from the glass plasma consists in the range of 393 to 589 nm.

***Keywords**: plasma, Nd:YAG laser, magnetic field, highspeed imaging, optical radiation.*

1. Introduction

The presence of magnetic field (B) during the expansion of laser produce plasma may initiate several interesting physical phenomena [1] including conversion of plasma thermal energy into kinetic energy, plume confinement, ion acceleration, emission enhancement, and plasma instabilities.

Considerable-work has been performed previously on the interaction of an expanding plasma cloud with magnetic field. It has been postulated that a cloud of laser produced plasma will be stopped by a magnetic field [2]. Mostovych *et al*. [3] investigated collimation and instability in laser produced barium plasma in 0.5 – 1 T transverse magnetic fields and explained the narrowing of plasma jet in the plane perpendicular to B field as due to curvature of the polarization fields. Pisarczyk *et al.* [4] have carried out experimental investigations of a laser-created plasma interaction with strong external magnetic field (20 T). They have reported that an elongated and uniform plasma column was formed on the axis of the magnetic coils, but the exact mechanism behind this process was not well understood. Peyser *et al.* [5] claimed that when a high-energy plasma propagating through a high magnetic field a plasma jet arising due to an $E \times B$ drift. They have observed that the plasma undergoes a dramatic structuring instability.

Pulse laser induced plasma has very short temporal existence and transient in its nature with a fast evolution of the characteristic parameters that heavily dependent

* E-mail: noriah@dfiz2.fs.utm.my

on irradiation condition such as incident laser intensity, irradiation spot size, ambient gas composition and pressure. It is also true that these parameters vary drastically with axial or radial distance from the target surface under the same irradiation conditions [6]. Thus highspeed photographic recording technique [7] play an important role for recording such transient events. In spite of the extensive literature on this subject, expansion dynamics of laser produced plasma remains incompletely understood. The different processes involved, including laser absorption, ionization, recombination are rather complex and require further investigation.

The main aim of the present experiment was to study and get better understanding about laser induced plasma in free space by the absence and presence of magnetic field. In this paper we are reporting the observation of plasma expanding across an external magnetic field using high-speed imaging technique. An effect of variable magnetic field strength also has been discussed.

2. Methodology

A Lumonic HY200 Q-switched Nd:YAG laser was employed as a source of energy. The fundamental wavelength of the laser was 1064 nm with pulse duration of 8 ns. The laser beam was focused using 300 mm focal length. The transverse magnetic field is supplied by an assembly of electromagnetic pole to create uniform magnetic in the range of 0.1 to 0.8 T. A glass target material is placed at the end of the edges of magnetic pole creating a uniform magnetic field orthogonal the plume expansion direction. The plume imaging was accomplished using a Pulnix TM-6EX charged-coupled device CCD video camera which interfaced with a personal computer, placed perpendicular to the plasma expansion direction. A zoom lens of 200 mm focal length was utilized to enlarge the activities in the focal region. A neutral density filter was used to avoid over exposure to the camera. The image was analyzed using Matrox Inspector version 2.1 software. The Laser and the camera were synchronized using a home made external trigger unit. Both the targets and the bar magnets were held in free space. The position of the target remain the same. The

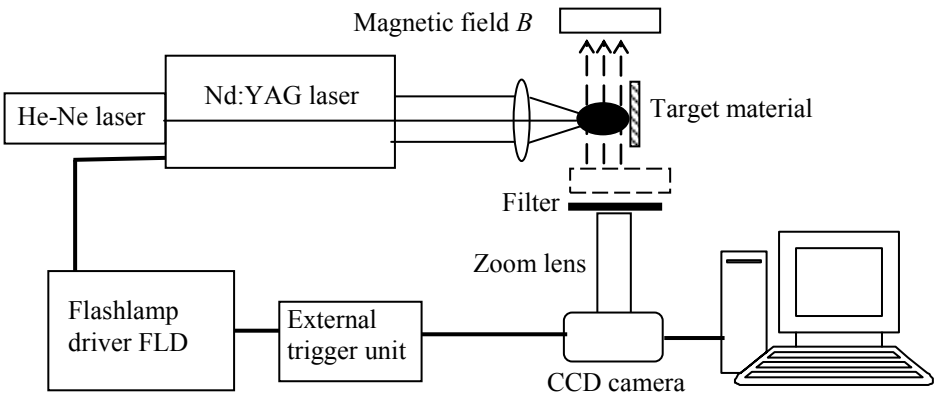


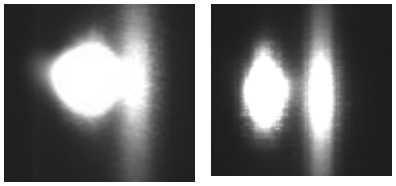
Figure 1. The high-speed photography system and the optical arrangement of the experimental set-up.

visible radiation from the plasma was recorded integrally using spectrum analyzer. The whole experimental set-up is shown in Figure 1.

3. Result and Discussion

Typical images of the plume plasma in the absence of magnetic field recorded after the onset of plasma formation is given in Figure 2a. The images given in the figure is obtained from a single laser pulse. Ablation of glass creates an intensely luminous plume that expands normal to the target surface. The plasma has almost spherical shape with contours along the propagation direction. Since the laser intensity exceeds the ablation threshold of the target, the laser beam evaporates and ionizes material, creating a plasma plume above the material surface. In the initial stage, the interaction of the laser beam with the target results in the evaporation of the surface layer. Following this, the interaction of the laser beam with the evaporating material leads to the formation of an isothermally expanding plasma and this persists until the termination of the laser pulse. The vapor particles are pushed forward and in the lateral direction solely by high pressure emanating from the target surface when the ejected plume is considered transparent to the incident beam. Strong laser-plasma interaction creates an additional high-pressure kinetic energy region. Fueling a further expansion of the plume. After the termination of the laser pulse, no particles are ejected from the target surface. An adiabatic expansion of the plasma occurs where the temperatures can be related to the dimensions of the plasma [1]. The thermal energy is rapidly converted into kinetic energy, with the plasma attaining extremely high expansion velocities.

When a magnetic field was introduced, the plume expansion dynamics change significantly (Figure 2b). The behavior of plume is affected when the magnetic field is small. Its expansion considerably slowed and has an elongated shape with contours along the magnetic field line. Significant change was noticed in plasma size in the magnetic field. This picture indicates that plasma is becoming confined in the presence of magnetic field which is in agreement with results obtained by Pant *et al*. [8] and Harilal *et al* [9, 10]. When magnetic field was applied across the direction of plasma expansion, decrease in plasma size was observed along to the magnetic field. Comparing with the field free case, a relatively sharp boundary is formed between the field and the plasma. The confinement caused by the field should increase the collision frequency of charged species by confining them to a smaller volume. Hence, the constraint of the cross-field expansion by the magnetic



a. 0.0 T b. 0.1 T

Figure 2: Comparison the formation of plasma (a) without magnetic field (b) with magnetic field.

manipulation of magnetic field. Figure 3 shows the variation in size from laser produced plasma as the magnetic field increases from 0.1 to 0.8 T of normal air. It was noticed that the plasma was splitted or expel from the glass plate and become elongated with major axis parallel to the magnetic field lined. As the magnetic field increases the size of the plasma also increases. Chen *et al* [14] claimed that the splitting was due to the reduction of shock wave velocity and the losses of kinetic energy of the ablation species after colliding with the background gas. The ionization of the vapor due to temperature near the shock wave front also can result in an acceleration of the flow. The addition of kinetic energy to the laser induced flow through absorption of incident laser energy will result in a slower decrease of the shock wave velocity. Simultaneously, the part of the ablated species that collide with background gas will lose their kinetic energy. Thus the plume itself might be split as indicated in Figure 3. In the case magnetic field presents, external of magnetic force attract the ions faster to be splitted from the target surface. Hence the splitted also can be enhanced by the magnetic field as compared to the plasma with the absence of it.

Our measurement show that the higher the magnetic field, the greater the dimension of plasma as well as the kinetic temperature (Figure 4). This show that the plume expansion continue when magnetic pressure $P_B = B^2/8\pi$ is greater than plasma pressure. This is seems to be contradict from the expected. However the expansion occur probably due to enhanced absorption of laser light by plasma as well as the effect of magnetic field confinement. After the laser action ceases, the

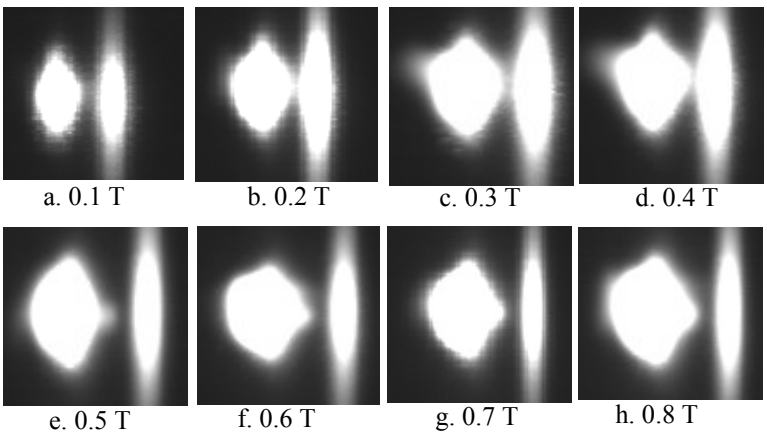


Figure 3: Plasma expansion in variable magnetic fields.

charge composition of the plasma is governed by a recombination and the collision process. The ion located in the confinement magnetic field remain much longer in the denser state, which is being subjected to strong recombination and collision which in turn enhances the emission from these region. The observation of elongated and uniform plasma column that was formed on the axis of magnetic field is also indicates similar configuration as reported by Pisarczyk *et al* [4]. The possible mechanism behind this process could be subjected due to the reconnection of magnetic field. During the reconnection a high electric current flows in the diffusion region, which heats up the plasma. A hot plasma intensively radiates its

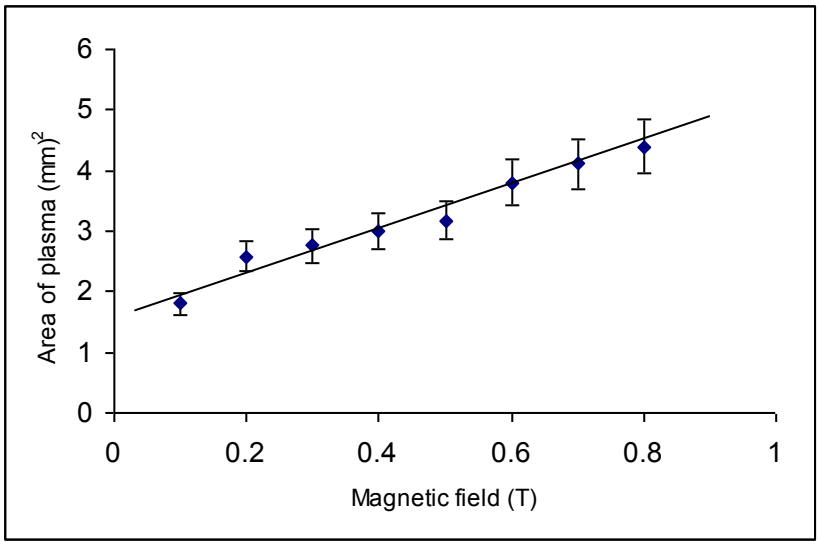


Figure 4: Size of plasma as a function of magnetic field.

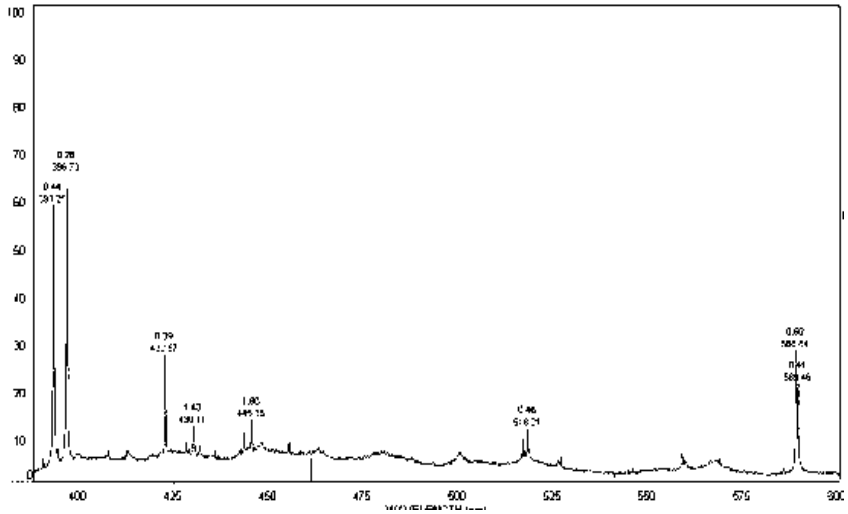


Figure 5: Laser produced Glass plasma spectrum-optical radiation.

surplus of energy towards its surroundings in the form of kinetic and thermal energy. The motion of the plasma is also influenced during the reconnection. The plasma expelled in the direction of the original orientation of the magnetic field lines.

Beside the images we also observed the optical radiation from the plasma. The ionization and the recombination process in the plasma region will lead to the population inversion and the transition of photon. The optical radiation from the laser induced glass plasma obtained from this observation is depicted in Figure 5. The majority spectrum observed from the figure comprised of 393, 395, 422, 588 and 589 nm. The upward peaks indicate the photon produced from positive ions. Whereas only one line from the spectrogram is downward, which considered the photon induced by negative ion with line of 460 nm.

5. Conclusion

Laser induced plasma was studied under two condition, with and without magnetic field in free space. The plasma expand freely and perpendicular to the surface without magnetic field. In contrast the plasma been compress, and expel to the longitudinal line when magnetic field was introduced. However as the magnitude of the magnetic field increases, the plasma expands linearly. The glass-plasma also emitted optical radiation in the range of UV to VIS.

Acknowledgement

The authors would like to express their special thanks to the government of Malaysia through IRPA grant and UTM for supporting this project.

References

1. S.S. Harilal, B. O'Shay, M.S. Tillack, C.V. Bindhu and F. Najmabadi, Phys. Rev. E69, 026413, 2004.
2. D.K. Bhadra, Physic. Fluids. 11, 234 (1968).
3. A.N. Mostovych, B.H. Ripin, and J.A. Stamper, Phys. Rev. Lett. 62, 2837 (1989).
4. T. Pisarczyk, A. Farynski, H. Fiedorowicz, P. Gogolewski, M. Kusnierz, J. Makowski, R. Miklaszewski, M. Mroczkowski, P. Parys and M. Szczurek, Laser Part. Beams 10, 767 (1992).
5. T.A. Peyser, C.K. Manka, B. H. Ripin, and G. Ganguli, Phys. Fluids B4, 2448 (1992).
6. S.S. Harilal, C. V. Bindhu, C. Riju, Issac, V.P.N. Nampoori, and C.P.G. Vallabhan. J. Appl. Phys. 82(5) 2140-2146. 1997.
7. J.F. Ready, Effect of High Power Laser Radiation, Academic Press, Orlando, 1971.
8. H.C. Pant, V. N. Rai and M. Shukla. Behavior of expanding laser produced plasma in a magnetic field. Physica Scripta T75, 104-111, 1998.
9. S.S. Harilal, C. V. Bindhu, V.P. Shevelko and H.J. Kunze. Laser Part. Beams 19, 99 (2001).
10. S.S. Harilal, B. O'Shay, M.S. Tillack, C.V. Bindhu and F. Najmabadi. IEEE Trans. on Plasma Science 33(2), 474, 2005.
11. V. N. Rai, M. Shukla and H.C. Pant, Laser and Particle Beam. 18, 315 (2000).
12. S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, and AC. Gaeris, J. App. Phys. 93(5) 2380 (2003)
13. A. Thum-Jaeger, B.K. Sinha and K.P. Rohr, Phys. Rev. E63, 016405 (2001).
14. K.R. Chen, J.N. Leboeuf. R.F. Wood, D.B. Geohegan, J.M. Donato, C.L.Liu, and A.A. Puretzky, Phys. Rev. Lett. 75, 4706 (1995).

THEORETICAL CALCULATION OF SCATTERING PARAMETERS OF SOME BIOLOGICAL TISSUES WHEN IRRADIATED BY LASER BEAMS OF WAVELENGTHS OF 780nm AND 940nm

Trần Thị Ngọc Dung*, Trần Minh Thái

Department of Biomedical Engineering Physics, Faculty of Applied Sciences
University of Technology – Ho Chi Minh City National University.
268 Lý Thường Kiệt, Q10, TP Hồ Chí Minh

Abstract: Laser beams of 780nm and 940nm wavelengths have been used to irradiate biological tissues in optoacupuncture and optotherapy. In tissue, at optical window (600nm-1100nm), scattering is the principal mechanism to affect the light propagation. When applying laser into disease treatment, the simulation of the photon propagation in tissues could help for the quantitative determination of the distribution of photon energy in tissues, which enables us to evaluate the propagation depth of the laser beam in tissues. To simulate the photon propagation, we need optical parameters of tissues, including scattering cross-section, scattering coefficient, anisotropy. In this article, the scattering cross-sections of some cell structures such as cell nucleus, mitochondria, collagen fibrils, collagen fibers, and melanosomes are calculated. And then, the scattering coefficients of skin, brain, gray matter and white matter are determined and compared to the experimental values reported in Biomedical Photonics Handbook, Edit.Tuan Vo-Dinh, SPIE Press, 2002. The calculated values are appropriate to the experimental values. The theoretical calculation of scattering parameters of tissue at a given wavelength provides us the data necessary for the simulation of laser beam propagation in case there are no experimental data reported at the wavelength interested.

Keywords: *scattering, scattering cross-section, anisotropy, scattering coefficient.*

1. Introduction

As an electromagnetic (EM) wave encounters a tissue, the electrons in molecules constituting the tissue will be perturbed with the same frequency of the incident wave and form induced dipole moments. The induced dipoles generate EM waves and so create a scattered field.

Scattered processes have an important role in medical diagnostics and treatment. Light scattering by spherical object absorbing or non absorbing is described by Mie scattering theory, which is proved applicable to all size of scatteres. When the size of scatterers is small compared to the wavelength of the light, the scattering is in Rayleigh scattering limit. When the size of scatterer is

* E-mail: pfiev@hcmut.edu.vn; ttndung@hcmut.edu.vn

very large compared to the wavelength of the light, scattering is in geometric optics limit. And scattering process is in Mie regime if the size of the scatter is comparable to the wavelength. In this article, we will introduce the solutions for scattering problem by spherical scatterers. Based on the Mie theory, we developed a programme called INTENSITY to calculate the scattered field when laser beams of 780nm and 940nm are scattered by different cellular structures. The obtained results provide us following informations: types of scattering, scattering cross-section, anisotropy. Based on scattering cross-section we calculated the scattering coefficients of different tissue constituents and then compared with the experimental data reported in [1].

2. Calculated results

The relative refraction indices of the intracellular cytoplasm and extracellular fluids fall in the range of 1.35 to 1.38. The relative refractive index of lipid membrane encloses cells and subcellular organelle is about 1.45. In the cell, Mitochondria, the site of respiration and energy production are the dominant scatterers among organelles. Mitochondria have the size from 0.5 to 2 μm, depending on cell types. Mitochondria are enclosed in a lipid membrane, and have lipid folds inside them. This structure makes Mitochondria strong scatterers. Other important scatterers in the cell are cell nucleus, with a diameter in the 4- to 6-μm range; the endoplasmic Reticulum and Golgi apparatus with diameter from 0.25 to 0.5 μm. In the skin, melaninosomes are principal scatterers, with the size of 100nm to 2 μm. In blood, the strongest scatterers are disk-shape red cells of 2 μm thickness and diameter in the range from 7 to 9 μm. Support tissues such as elastin, collagen fiber formed by collagen fibrils have banded structure with periodicity of 70nm.

Table 1. Classification of scattering types when EM wave of 780nm, 940nm are scattered by constituents of cells and tissues.

Structure	Size	Size parameter x=k.a where k= 2π/λ		Type of scattering
		λ=780nm	λ=940nm	
Cell nucleus	4-6μm	x=32-48	x=26.7-40	Mie scattering
Mitochondria lysosomes, vesicle	0.25μm-1μm	x=2-8	x=1.6-6.7	Mie scattering
Collagen fibers of 2 to 3 μm diameter(formed by collagen fibrils))	2-3 μm	x=16-24	x=13-20	Mie scattering
Melaninosomes in the skin	0.1-2μm	x=0.8-16	x=0.66-13	Rayleigh-Mie scattering
collagen fibrils membrane	70nm 90nm	x=0.56 x=0.72	x=0.47 x=0.60	Rayleigh scattering

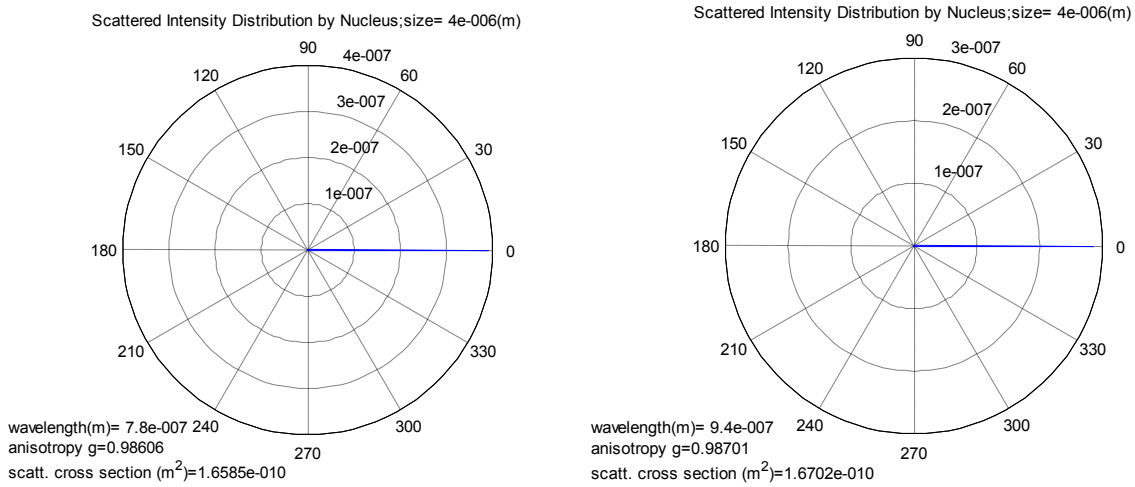


Figure 1. Intensity of Scattered filed when EM waves of 780nm and 940nm are scattered by cell nucleus of 4μm diameter.

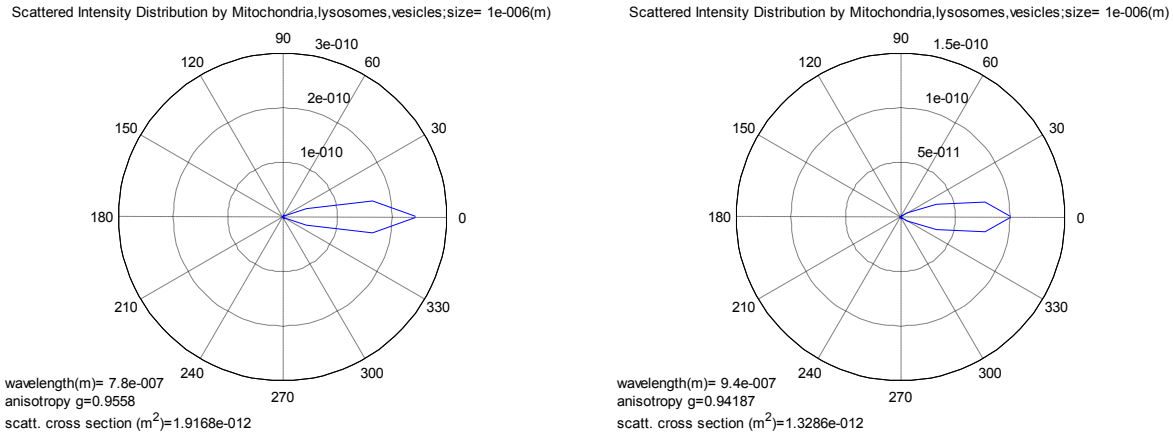


Figure 2. Intensity of Scattered filed when EM waves of 780nm and 940nm are scattered by Mitochondria, Lysosomes and cellular vesicles of 1μm size.

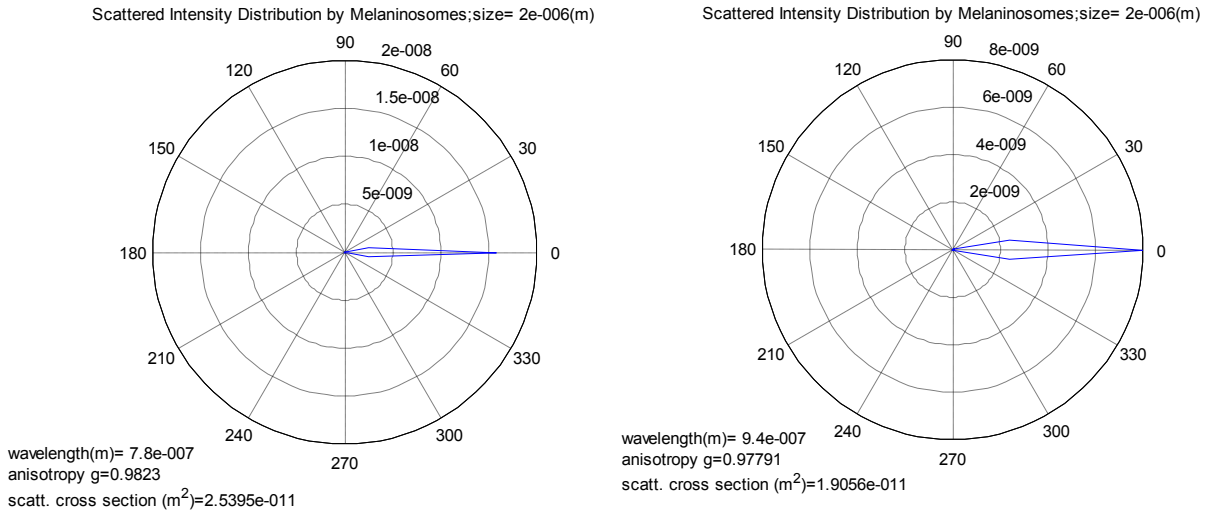


Figure 3. Intensity of scattered filed when EM waves of 780nm and 940nm are scattered by melaninosomes of 2μm size.

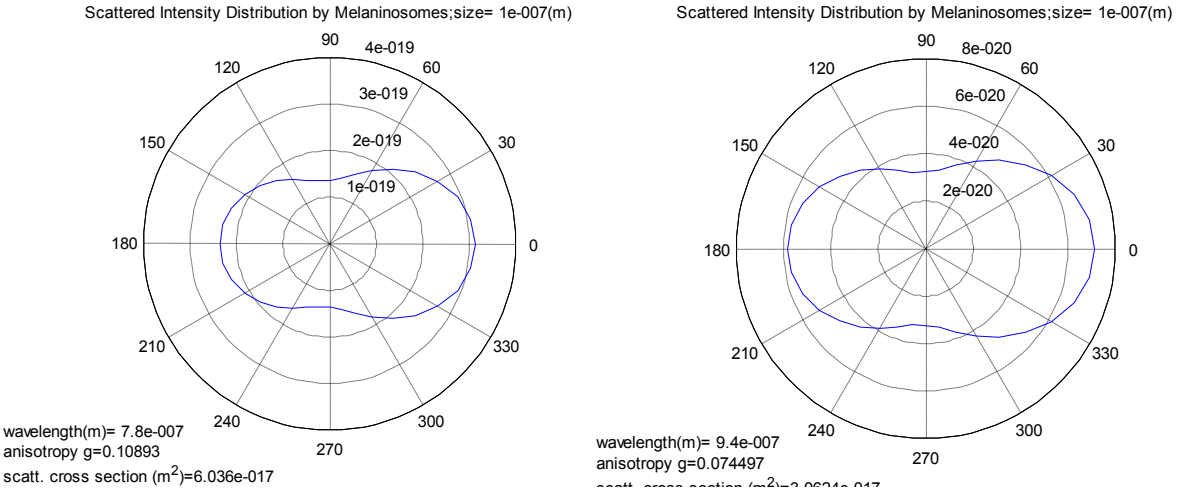


Figure 4. Intensity of scattered filed when EM waves of 780nm and 940nm are scattered by melaninosomes of 0.1μm size.

2.1. Classification of scattering pattern

The typical sizes of cellular constituents and the size parameter x corresponding to wavelengths 780nm and 980nm are presented in the Table 1. The intensity distribution of scattered fields of some stuctures are presented from Figure 1 to Figure 4. As known, Mie scattering exhibits highly anisotropic forward-directed scattering pattern, and Rayleigh scattering has symmetrical scattering pattern. Based on the graphs, the classification of scattering processes are also presented in Table 1

2.2. Scattering cross-section

The scattering cross-section of principal scatterers are calculated and presented in Table 2. The dependence of scattering cross-section on the scatterer size and on wavelengths is described by Figure 5. When the sizes of scatters smaller than 4μm, as in case of collagen fibrils, cellular membrane, Melaninosomes, Mitochondria, lysosomes, vesicles, collagen fibers, the scattering cross-sections corresponding to wavelength 940nm are smaller than the ones corresponding to wavelength 780nm. When scattering by nucleus, with the diameter superior to 4μm, the scattering cross-sections corresponding to wavelength 940nm are larger than the ones corresponding to wavelength 780nm.

2.3 Anisotropy parameter and scattering coefficient of some tissues

Soft tissues contain a lot of lipid, which forms cellular membranes. Because of the significant difference between the refractive indices of lipid and water, cellular membrane is a principal scatterer. The contents of lipid in different tissue are given in Figure 6. From the Figure 6, we get the volume fraction of scaterers in medium f_v. Because mitochondria have multiple fold membrane, the contents of lipid of a cell can be approximately equal to the content lipid in mitochondria

With the refractive indices of lipid and cytoplasm of value 1.46 and 1.35 respectively, scattering centers being mitochondria of size μm, the scattering cross section are $1.92*10^{-12}(m^2)$ and $1.33*10^{-12}(m^2)$ cressponding to wavelengths 780nm and 940nm. The anisotropy parameters equal to 0.9558 and 0.9419, respectively.

Table 2. Scattering cross-section of some cellular structure corresponding to wavelengths of 780nm and 940nm.

Scatteres	Size (μm)	scattering cross-sections		Ratio $\sigma_{s940}/\sigma_{s780}$
		780nm σ_{s780} (m^2)	940nm σ_{s940} (m^2)	
Collagen fibrils	0,07	7,93E-18	3,89E-18	0,490003
Membrane	0,09	3,34E-17	1,67E-17	0,5
Melaninosomes	0,1	6,04E-17	3,06E-17	0,507356
Mitochondria, Lysosomes, Vesicles (1)	0,25	5,56E-15	3,55E-15	0,637885
Mitochondria, lysosomes, vesicles (2)	1	1,92E-12	1,33E-12	0,693134
Collagen fiber (1)	2	2,54E-11	1,91E-11	0,750384
Melaninosomes	2	2,54E-11	1,91E-11	0,750778
Collagen fiber (2)	3	8,93E-11	7,56E-11	0,846716
Cellular nucleus (1)	4	1,66E-10	1,67E-10	1,007055
Cellular nucleus (2)	6	2,07E-10	2,96E-10	1,431785

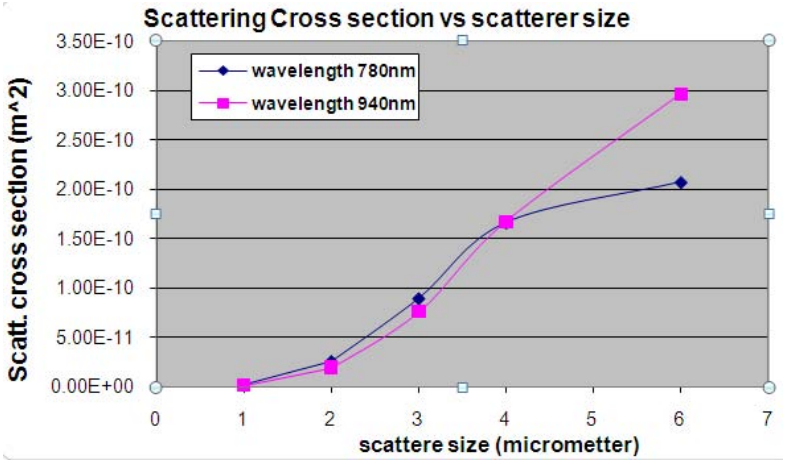


Figure 5. The dependence of scattering cross-section on the scatterers size corresponding to wavelengths 780nm and 940nm

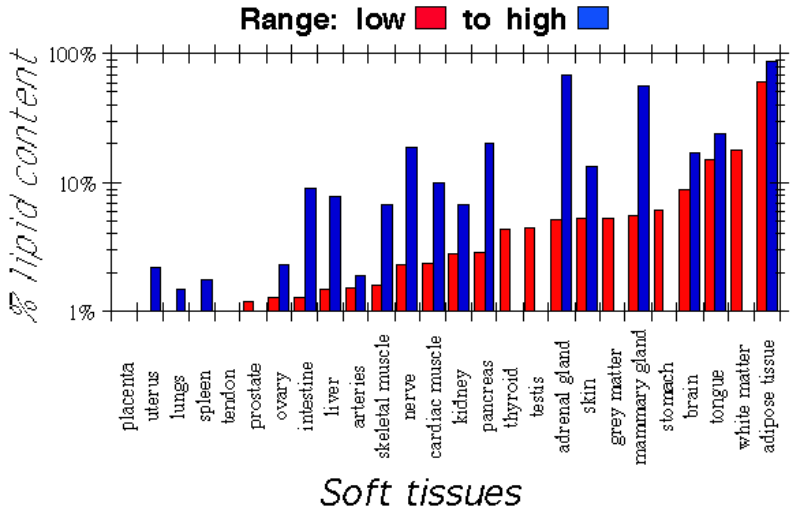


Figure 6 Lipid contents of solf tissue (F. A. Duck, Physical Properties of Tissue: A Comprehensive Reference Book, Academic Press Inc., San Diego, 1990)

The concentration of mitochondria in tissue ρ_s, the scattering coefficient μ_s, and reduced scattering coefficients μ_s' of different tissue: Skin, brain, gray matter, white matter can be calculated using Eqs 13-15, and presented in Table 3.

$$\rho_s = \frac{f_v}{\frac{4}{3}\pi a^3} \quad (1); \qquad \mu_s = \rho_s.\sigma_s \quad (14); \text{ and } \mu_s' = (1-g)\mu_s \quad (2)$$

Table 3. Scattering parameters coefficients of certain biological structure when irradiated by laser beam of wavelengths 780nm and 940nm.

Tissue	*Lipid content*	*Mitochondria density (m^{-3})*	*Scat.Coeff. corresp. to 780nm μ_s cm^{-1})*	*Scat.Coeff. corresp.to 940nm μ_s (cm^{-1})*	*Scat.Coeff. corresp. to 780nm μ_s' (cm^{-1})*	*Scat.Coeff. corresp. to 940nm μ_s' (cm^{-1})*
Skin (1)	*5%*	*1.19E+16*	*229.0*	*159.0*	*9.2379*	*10.1218*
Skin (2)	*10.5%*	*2.51E+16*	*482.0*	*334.0*	*19.4054*	*21.3044*
Brain(1)	*8%*	*1.91E+16*	*367.0*	*254.0*	*14.7574*	*16.2214*
Brain (2)	*18%*	*4.30E+16*	*825.0*	*572.0*	*33.2332*	*36.465*
Gray matter	*5%*	*1.19E+16*	*229.0*	*159.0*	*9.2379*	*10.1218*
White matter	*20%*	*4.78E+16*	*917.0*	*635.0*	*36.8935*	*40.5314*

In Biomedical Photonics Handbook, Edit. Tuan Vo-Dinh, SPIE Press, 2002, experimental optical parameters are reported. In the range of wavelength from 800nm to 1100 nm, experimental value of μ_s' of white matter is about 40 to 20 (cm^{-1}). For skin, with wavelength of 789nm, experimental value of μ_s' is 15.9 (cm^{-1}) in comparison to values calculated and underlined in the Table (3) we can see that the calculated values are relatively appropriate.

3. Conclusion

Laser beams of 780nm and 940nm wavelengths have been used to irradiate biological tissues in optoacupuncture and optotherapy to treat desease. To have approximate distribution of photon energy, and the laser penetration depth in tissues, we need to simulate the photon propagation. Simulating the photon propagation, we need optical parameters of tissues, including scattering cross-section, scattering coefficient, anisotropy. With the theoretical calculation, we showed that the calculated scattering parameters are appropriate to experimental data. That has significant practical meanings. The theoretical calculation of scattering parameters of tissue at a given wavelength provides us the data necessary for the simulation of laser beam propagation in case there is no experimental data reported at the wavelength interested.

References

1. Tuan Vo-Dinh , Biomedical Photonics Handbook, SPIE Press, 2002.
2. http://omlc.ogi.edu/classroom/ece532/
3. Mishchenko, M. I., L. D. Travis, and A. A. Lacis (2002): Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles, Cambridge University Press, Cambridge.
4. http://www.ess.uci.edu/~cmclinden/link/xx/node18.html

IMPROVEMENT OF THE LOCAL ERROR SPLIT-STEP FOURIER METHOD TO SOLVE THE NONLINEAR SCHRODINGER EQUATION

T. N. Nguyen*, T. Chartier

UMR CNRS 6082 FOTON, ENSSAT,
6 rue de Kerampont, 22300 Lannion, France

Abstract: We review some of the split-step Fourier methods to solve the nonlinear Schrodinger equation. An improvement of the local error method in the procedure of computation is proposed. The numerical simulations show that our method is more efficient than the original method. Our method is successfully applied to fit the experimental results of higher-order soliton compression in a highly nonlinear holey fiber.

1. Introduction

Pulse propagation in an optical fiber is governed by the nonlinear Schrodinger equation [1] (NLSE). The split-step Fourier method (SSFM) is one of the most efficient numerical method to solve the NLSE. Since its first use by Hasegawa [2], it has been applied worldwide in many issues such as wave propagation, graded-index fibers, semiconductor lasers, waveguide couplers. To improve the efficiency and the accuracy of the SSFM, one has developed some methods such as the higher-order SSFM [3], the multi-step SSFM [4] or the variable step-size Fourier methods [5]. To improve the efficiency of SSFMs, one often make a combination of these methods to get a hybrid-SSFM.

Generally, the variable step-size Fourier methods are system-dependent, i.e. one must know some of the characteristics of the system. Recently, Sinkin *et al.* [5] have proposed the variable step-size local error method (LEM) and Rieznik *et al.* [6] have proposed the variable step-size uncertain principle method (UPM). Both methods have the advantage to work without knowing any characteristics of the system. In contrast with the LEM, the UPM is more efficient for global errors δ_g from $10\sim^{3}$ to $10"^{1}$ (low accuracy) but less efficient for global errors δ_g less than $10\sim^{3}$ (high accuracy). Furthermore, the UPM has the disadvantage that, in some particular cases, the method may not ensure point-to-point convergence [6]. The LEM shows its powerful performance over other methods. However the main impairment of this method is a

* E-mail: nguyen@enssat.fr

significant computational time for low accuracy results [5].

In this paper we propose an improvement of the LEM method to decrease the simulation processing time. The paper is organized as follows. Section 2 recalls the nonlinear Schrodinger equation. The basics of split-step Fourier methods are presented in section 3. In section 4, the LEM is presented in details. In Section 5 we present our approach to improve the LEM. Finally, section 6 gives an example of simulation using our method for high-order soliton pulse compression experiment.

2. The nonlinear Schrodinger equation

The NLSE is a nonlinear partial differential equation that governs many physical phenomena. Wave propagation is one of these phenomena. It is described, in a lossless optical fiber, as following [1]:

$$\frac{\partial U}{\partial z} + \frac{i}{2}\beta_2 \frac{\partial^2 U}{\partial \tau^2} - i\gamma |U|^2 U = 0, \qquad (1)$$

where $U(z, \tau)$ is the normalized slowly-varying envelope of the electric field, z the propagation distance, τ the time (in a frame of reference moving with the pulse at the group velocity), $\beta 2$ the second-order group-velocity dispersion (GVD) parameter ($\beta_2 < 0$ in anomalous dispersion regime) and γ the nonlinear coefficient (optical Kerr effect).

3. Description of the split-step Fourier method

It is convenient to rewrite equation (1) as :

$$i\frac{\partial U}{\partial z} = (L + N)U \qquad (2)$$

where L is the linear operator and N the nonlinear operator, defined as

$$L = -\frac{i}{2}\beta_2 \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} \qquad (3)$$

$$N = i\gamma |U|^2 \qquad (4)$$

The solution of equation (2) can be found by assuming propagation over a small distance h and considering that N is quasi unchanged after propagation over h:

$$U(z + h, \tau) \approx e^{h(L+N)} U(z, \tau) \qquad (5)$$

In some special cases, relation (5) is also the exact solution if N is z-independent.

To consider propagation over a long distance, one divides the fiber into many small steps and applies the solution given by equation (5) on each step. This gives the numerical solution of the NLSE. This method is called the split-step method.

Now, the problem turns out to solve equation (5). In literature, to our best knowledge, three methods were proposed : the finite-difference method, the Fourier method and the spline method. Tara *et al.* pointed out that the Fourier method is more efficient than the finite-difference method thanks to the implementation of the fast Fourier transform (FFT) algorithm [7]. The spline method has just been proposed since 2004 [8] and has not been much attracted yet. Therefore, the Fourier method has

dominated in many simulations of optical transmission systems [1].

The combination of split-step and Fourier methods to solve equation (1) is called the split-step Fourier method (SSFM). Several SSFMs can be implemented depending on the order of approximation of the right-hand side of equation (5) and on the way to choose the splitting step size. The simplest SSFM is the first order split-step method with constant step-size.

To estimate the accuracy of SSFM, it is useful to recall the Baker-Hausdorff formula [9] for any operators L and N:

$$e^L e^N = e^{(L+N+\frac{1}{2!}[L,N]+\frac{1}{3!}\{[L,[L,N]]+[[L,N],N]\}+\ldots} \quad (6)$$

where [L, N] = LN — NL is the commutator of L and N.

This equation is used to approximate the right-hand side of equation (5). For first order SSFM, only first-order terms are taken in the right-hand side of equation (6). Then, equation (5) becomes :

$$U(z + h,T) \approx e^{hL} e^{hN} U(z, \tau), \quad (7)$$

The error introduced by using the first-order approximation can be associated to the second-order term : $h^2[L,N]/2$.

To solve equation (7), one needs to solve two sub-equations consecutively

$$U'(z+h,\tau) = e^{hN} U(z,\tau) \quad (8)$$

$$U'(z+h,\tau) = e^{hL} U(z+h,\tau) \quad (9)$$

Equation (8) can be solved straightforwardly because N is a multiplicative operator. With equation (9), the Fourier method should be applied because L is a differential operator. After transposing (9) in the frequency domain by mean of Fourier transform, L becomes a multiplicative operator. Finally, the solution of equation (5) can be written as:

$$U(z+h,\tau) \approx F^{-1}\left\{e^{-ih(i\omega)^2\beta_2/2} F\left[e^{ih\gamma|U|^2} U(z,\tau)\right]\right\} \quad (10)$$

where F denotes the Fourier-transform operation and F^{-1} the inverse Fourier transform. Physically, it can be understood that a wave, propagating along the fiber, experiences the two interleaving effects including linear effect (i.e. GVD effect) and nonlinear effect (i.e. Kerr effect). In each small step, the first order SSFM considers that both effects act independently. The algorithm of first order SSFM is presented in figure 1.

To improve the accuracy of the SSFM, one should add higher-order terms in equation (6). It is not very surprising that the higher the order of splitting approximation is, the

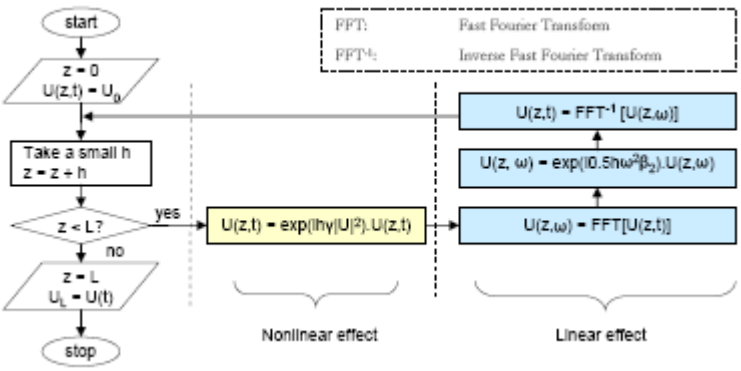


Figure 1: Algorithm of first order split-step Fourier method.

more accurate the solution is. However, the simplicity of computational algorithm is sacrificed and the computational time is increased. This paper is limited to the second-order SSFM. Reader can find further description to higher-order SSFM in Ref. [3].

The second order SSFM is presented as the form [1,3]:

$$U(z+h,\tau) \approx e^{\frac{h}{2}L} e^{hN} e^{\frac{h}{2}L} U(z,\tau), \qquad (11)$$

This equation is symmetric and is known as the symmetrized split-step Fourier method (S-SSFM). Its solution is accurate to the third order in the step-size h[1].

Physically, with the S-SSFM, an optical pulse experiences both the linear effect and the nonlinear effect but the nonlinear effect is lumped in the middle of the step while the linear effect impacts in each half-step.

4. System-independent local error split-step Fourier method

The aim of the local error method (LEM) is to provide a scheme to select the optimal step size for all kinds of systems. The basic principle is to ensure that the local error (error in each single step) is bounded by a certain value δ_G (the goal local error). It allows up to one more order of accuracy in comparison with constant step-size methods. The algorithm of this method applied to S-SSFM is described as following.

Step 1. Carry out the calculation of S-SSFM for $U(Z,T)$ with a step size of $2h$ to find the solution at $z + 2h$, called the coarse solution U_c. Then rewrite U_c as $U_c = U_t(z + 2h, T) + C(2h)^3 + O(h^4)$, where $U_t(z + 2h, \tau)$ is the true solution at $z + 2h$ and C a constant.

Step 2. Carry out the calculation of S-SSFM for $U(Z,T)$ with two steps of size h to find the solution at $z + 2h$, called the fine solution Uf. Similar to Step 1, rewrite Uf as $U_f = Ut(z + 2h,\tau)+2Ch^3 + O(h^4)$.

Step 3. Perform the estimation of the relative local error defined by

$$\delta = \frac{\|U_f - U_c\|}{\|U_f\|} \qquad (12)$$

where $||U|| = \int j\, U(T)|^2 DT$.

Step 4. Find the optimal solution at $z + 2h$:

$$U(z+2h,\tau) = \frac{4}{3}U_f - \frac{1}{3}U_c = U_t(z+2h,\tau) + O(h^4) \qquad (13)$$

Step 5. Compare δ with ΔG to find the next step size :

- If $\delta > 2\delta_G$ then discard the solution in Step 4 and recalculate with the halved step size.
- If $\Delta G < \delta < 2\Delta G$ then the step size is divided by a factor of $2^{1}/^{3}$ for the next step.
- If $\Delta G/2 < \delta < \Delta G$ then the step size is the same for the next step.
- If $\delta < \Delta G/2$ the step size is multiplied by a factor of $2^{1}/^{3}$ for the next step.

The aim of this procedure is to ensure that the local error in each step is kept in the range $(1/2\delta_G,\delta_G)$.

[1] In fact, to calculate the error of S-SSFM method, one simply has to apply the equation (6) twice in

5. Improvement of the local error method

Analyzing the procedure of computation of the LEM, we found that it leads to a flexible step-size but that the distribution of the step-sizes along the transmission distance is not continuous but step-like. Furthermore, the algorithm leads to the calculation of many waste steps when somehow the step-size is too large.

We propose a modification to this procedure leading to a continuous distribution of step-size along the transmission distance. Besides, it avoids the calculation of many waste steps. This leads to a more efficient and more robust method. The most important point is that, the larger the global error is, the more efficient our method is. The modification focuses on the selection of the step size in Step 5:

- If $\delta > 2\Delta G$ then discard the solution in Step 4 and recalculate with the new step size.
- If $\delta < 2\Delta G$ then take the new step size for the next step.
- The new step size is defined by multiplying the present step size by $(\Delta/\Delta G)^{1/3}$

This modified local error method (MLEM) ensures that the local error is centered in ΔG. It prevents from the additional task when the local error increases too far from $2\Delta G$ or decreases too far from $\delta G/2$. Moreover, it reduces the number of choosing conditions for selecting the step size, leading to a reduction of the computation time.

Figure 2 demonstrates the improvement of the performance of the MLEM in comparison with the LEM. These results are obtained by simulating the transmission of a 10 ps-pulse in a 5 km single-mode fiber. The dispersion of the fiber is 17 ps/km/nm, the nonlinear coefficient is 1.3 $W^{-1}km^{-1}$ and the attenuation is 0.2 dB/km. The time window is 320 ps and the number of points 4096. To compare both methods we use the global relative error as defined in Ref. [5] :

$$\delta_n = \frac{\|U_f - U_c\|}{\|U_f\|} \qquad (14)$$

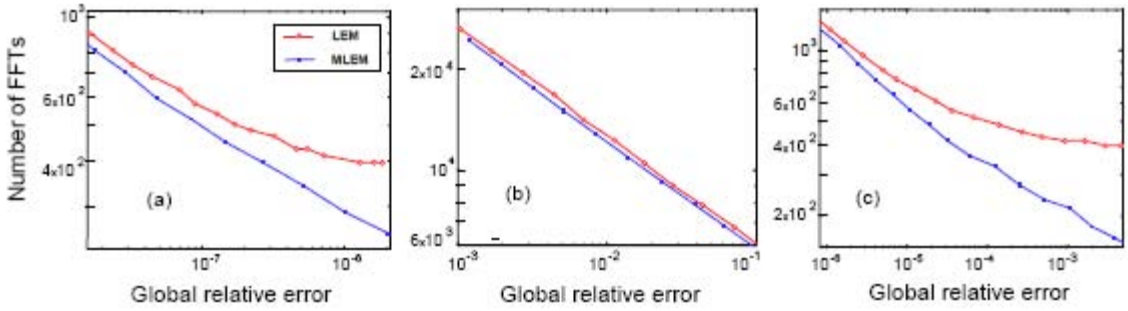


Figure 2: Comparison of the computational efficiency between LEM and MLEM for a 10 ps-pulse duration in a 5 km SMF fiber in three cases : the dispersion effect is dominant (a), the nonlinear effect is dominant;(b) and both effects are comparable (c)

where U_a is either an analytical solution (when it exists) or a numerical solution obtained with very small step-sizes, i.e. with very high accuracy. In this paper, U_a was found by using the S-SSFM with a step-size of 5 cm. U_n is the numerical result when

we apply the method under test.

To evaluate the time consumption, we consider the number of implemented FFT functions. Three cases are taken into account when we change the ratio between nonlinearity and dispersion. In all cases the number of FFT using the MLEM is lower than the LEM.

6. Modelling of a pulse compression experiment

We successfully use the MLEM to simulate higher-order soliton pulse compression in a 22 m-holey fiber. The principle is to launch a train of pulses of few ps in a fiber and then adjust the input power to obtain the adequate N-th order soliton evolution pattern [1]. This allows a maximum pulse compression at the output of the fiber. In our experiment, the nonlinear coefficient of the fiber is 26 W~^{1}km~I, the dispersion is 120 ps/nm/km and the attenuation is 5 dB/km. The seed pulse is a secant hyperbolic pulse with a duration of 5.53 ps. The peak power is 0.69 mW. At the output of the fiber, we obtain a compressed pulse with a duration of 570 fs and with 71% of the energy in the central part of the pulse.

Figure 3, represents the experimental results together with the result of simulation using the MLEM. This confirms the efficiency of the MLEM in modelling pulse propagation in a nonlinear and dispersive medium

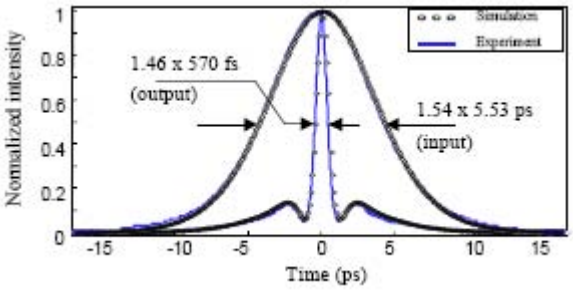


Figure 3: Autocorrelation traces of both simulation and experimental results in a pulse compression system.

7. Conclusion

We have given a brief overview of the well-known split-step Fourier methods. From the user's point of view, some methods have simple algorithms but low accuracy while other methods provide better accuracy but with more complexity in algorithm and more computational time. We have proposed a modified local error method that reduces the computational time in solving the nonlinear Schrodinger equation with good accuracy and without knowing the characteristics of the system. The MLEM has been successfully used to simulate a higher-order pulse compression experiment in a highly nonlinear holey fiber.

Acknowledgements

This work is supported by the Conseil Regional de Bretagne (convention No.1193). Authors thank PERFOS (Lannion, France) for manufacturing the fiber used in the experiment and Mathilde Gay and Frederic Ginovart (UMR FOTON, Lannion, France) for their comments on the manuscript.

References

1. G. P. Agrawal, Nonlinear Fiber Optics, 2nd Ed., Academic Press, Inc. (1995).
2. A. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 23, p. 142 (1973) ; Appl. Phys. Lett. 23, p. 171 (1973).
3. G. M. Muslu, Math. Comput. Simul., In press.
4. X. Liu, IEEE Photon. Technol. Lett. 15, p. 1549 (2003).
5. [5] O. V. Sinkin, IEEE J. Lightwave Technol. 21, p. 61 (2003).
6. A. A. Rieznik, Opt. Exp. 13, p. 3822 (2005).
7. T. R. Tara, J. Comp. Phys. 55, 203 (1984).
8. M. Premaratne, IEEE Photon. Technol. Lett. 16, p. 1304 (2004).
9. G. H. Weiss, J. Math. Phys. 3, p. 771 (1962).

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỔ VÀ MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG KHÁC CỦA LASER BÁN DẪN CÔNG SUẤT CAO DẠNG THANH ĐƯỢC PACKAGING TẠI VIỆT NAM

Vũ Văn Lực[a*], J. Bernard[b], Lương Vũ Hải Nam[a] Trần Quốc Tiến[b], Phạm Văn Trường[a] vụ Phạm Văn Bền[c]

[a)] Viện Khoa học Vật liệu, Viên KH&CNVN
[b)] Viên D'Lamberd, Trường ĐH Cachan, Cộng hòa Pháp
[f)] Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Tóm tắt: Chip laser diode bán dẫn trên cơ sở AlGaAs với cấu trúc dạng thanh (20 dải tích cực) cho công suất quang ra đến 2 W xung hoặc liên tục được thực hiện công nghệ Packaging tại phòng laser bán dẫn, Viện Khoa học Vật liệu. Đối với laser bán dẫn công suất cao, dòng bơm lớn (từ vài ampe đến vài trục ampe) thì phần công nghệ packaging rất quan trọng. Công nghệ này ảnh hưởng lên tất cả các đặc trưng quang và điện của laser. Kết quả nghiên cứu cấu trúc phổ dọc cho thấy phổ laser phát ở vùng sóng 940 nm và có cấu trúc đa mốt dọc. Phổ này phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ (nhiệt độ do dòng bơm sinh ra hoặc từ môi trường). Kết quả nghiên cứu cho thấy sự dịch phổ theo nhiệt độ là 0.240nm/^{0}C trong khi đó sự dịch phổ theo dòng bơm là không đáng kể trong khoảng dòng bơm từ dòng I_{th} đến dòng $3I_{th}$. Các thông số khác như ngưỡng phát laser, công suất bức xạ phụ thuộc dòng bơm, nhiệt độ cũng được xác định. Từ các kết quả nghiên cứu trên sẽ đánh giá được công nghệ packaging loại laser bán dẫn công suất cao này.

1. Mở đầu

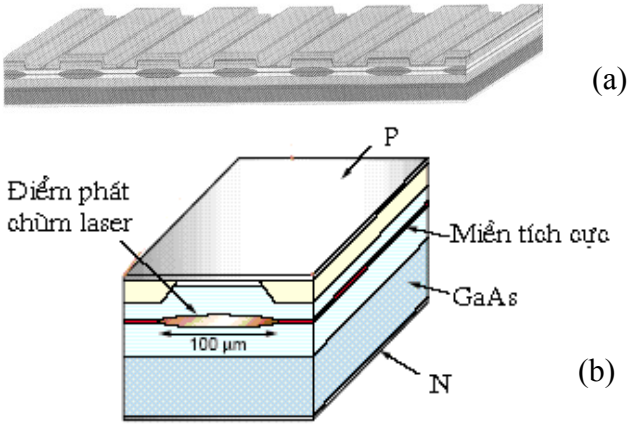
Ngày nay, laser bán dẫn đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: thông tin quang, quân sự, y tế, môi trường, nghiên cứu khoa học. Trong nhiều các ứng dụng chỉ đòi hỏi công suất quang ra thấp (3-10 mW). Tuy nhiên trong những thập kỷ gần đây, các ứng dụng đòi hỏi các laser bán dẫn công suất cao ngày càng nhiều. Vì vậy, các nghiên cứu về laser bán dẫn loại này đang rất được quan tâm, đặc biệt là các nghiên cứu để nâng cao công suất quang ra, thời gian sống, sự ổn định và công nghệ packaging các laser này sao cho phù hợp với các ứng dụng thực tế. Trong công trình này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu về cấu trúc phổ, công suất quang lối ra của các chip laser bán dẫn công suất cao dạng thanh (laser bars) sau khi được thực hiện công nghệ packaging (hàn gắn) tại phòng Laser bán dẫn, Viện Khoa học Vật liệu. Các kết quả nghiên cứu này cho phép đánh giá công nghệ chế tạo laser bán dẫn công suất cao trong nước, cải tiến công nghệ này với mục đích sử dụng các laser bán dẫn này trong thực tế.

* E-mail: vvluc@ims.vast.ac.vn

2. Kết quả và thảo luận

2.1. Công nghệ packaging (hàn) chip laser bán dẫn công suất cao

Chip laser bán dẫn công suất cao sử dụng trong công trình này trên cơ sở vật liệu AlGaAs dạng thanh với 20 dải tích cực (hình 1) có kích thước 700 x 420 x 150 μm. Để đạt công suất cao, ngoài việc tăng chiều dài buồng cộng hưởng, số dải tích cực thì hai mặt buồng cộng hưởng của chúng còn được phủ hai loại màng khác nhau. Mặt buồng cộng hưởng sau được phủ màng phản sao cho hệ số phản xạ càng cao càng tốt (hệ số phản xạ này thường ≥ 90%), mặt buồng cộng hưởng trước được phủ lớp màng chống phản xạ sao cho hệ số phản xạ tại mặt này còn 10%. Như vậy, ánh sáng laser hầu hết được phản xạ lại buồng cộng hưởng khi đi tới mặt có màng phản xạ cao và công suất quang lối ra chủ yếu tập trung tại mặt có hệ số phản xạ thấp (mặt trước). Việc phủ hai lớp màng này còn làm tăng độ phẩm chất của buồng cộng hưởng dẫn đến việc làm giảm ngưỡng phát laser.



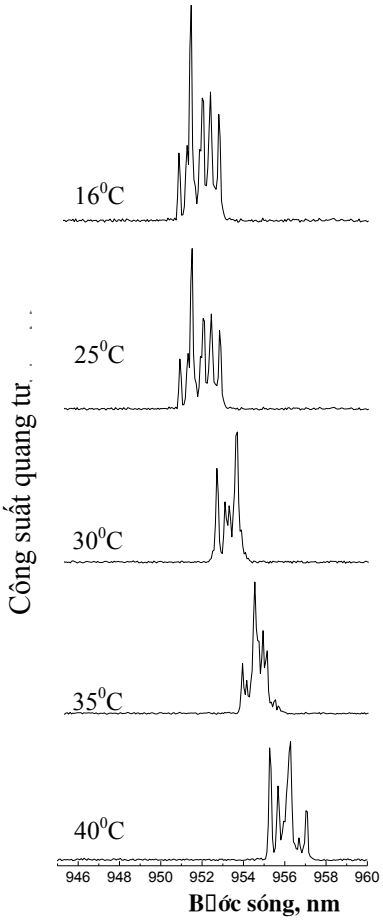
Hình 1: (a): Hình chụp một phần dải tích cực của laser thanh; (b): Dạng hình học của laser thanh

Thông thường, để laser bán dẫn công suất cao hoạt động được cả ở chế độ xung và liên tục, phía bán dẫn loại p (gần các dải tích cực) được hàn xuống đế toả nhiệt (heat sink). Với cách hàn này, khi laser hoạt động nhiệt sinh ra do dòng bơm nhanh chóng tản đi. Đế tản nhiệt được đánh bóng và được phủ In trong chân không. Các vật liệu hàn chip laser với đế tỏa nhiệt phải dẫn nhiệt, dẫn điện và có công tắc ohmic tốt. Để đảm bảo sự tản nhiệt, lớp vật liệu hàn chip laser và đế tản nhiệt phải rất mỏng (< 10μm). Điện cực của laser là các dây vàng 50μm được hàn lên phía n của chip laser bằng máy hàn ép nhiệt. Tất cả các quy trình hàn: hàn chip laser lên đế tản nhiệt, hàn đế tản nhiệt vào vỏ, hàn điện cực laser và đóng vỏ laser đều được thực hiện trong môi trường khi sạch. Với điều kiện hàn này, các lớp vật liệu hàn không bị oxy hóa ở nhiệt độ cao (nhiệt độ hàn 180^0C), đảm bảo sự kết dính giữa các linh kiện cần hàn, đảm bảo sự tản nhiệt cho laser và tăng tuổi thọ cho linh kiện. Chip laser công suất cao sau khi thực hiện công nghệ hàn gắn và đóng vỏ được chỉ ra trong hình 2.

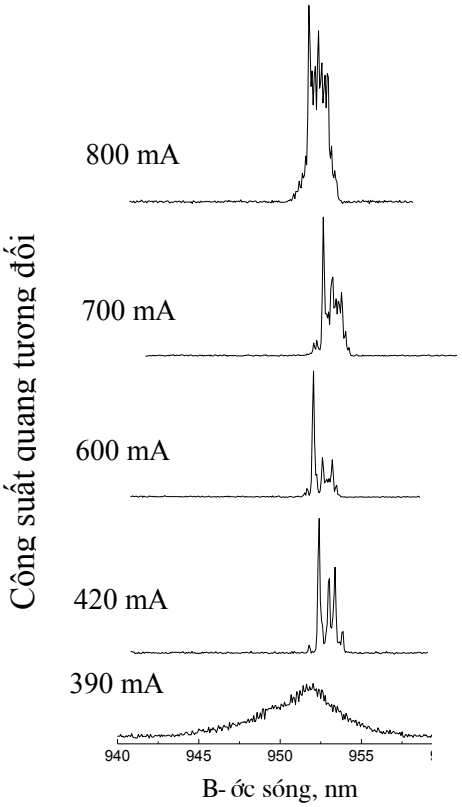
Hình 2: Hai laser bán dẫn công suất cao sau khi được packaging tại phòng laser bán dẫn
1. Φ = 1 cm; 2. Φ = 1,4 cm

2.2. Cấu trúc phổ laser

Sau khi được packaging và đóng vỏ, chúng tôi tiến hành nghiên cứu một số đặc trưng như cấu trúc phổ, công suất quang ra phụ thuộc dòng kích, công suất quang ra phụ thuộc thời nhiệt độ của các laser bán dẫn công suất cao trên. Trong quá trình đo phổ, laser hoạt động ở chế độ xung với tần số lặp lại thấp (1:100) nên có thể bỏ qua ảnh hưởng nhiệt sinh ra do dòng bơm lên miền tích cực. Hay sự dịch phổ laser do nhiệt độ môi trường ngoài ảnh hưởng lên miền tích cực của laser. Họ đường đặc trưng phổ laser phụ thuộc nhiệt độ của laser HPLD-150506 tại dòng bơm xung cố định I = 500 mA được chỉ ra trong hình 3. Hình 3 cho thấy ở 16^0C phổ laser gồm 6 mode dọc với bước sóng của mode đầu tiên λ_1 = 949.2 nm. Khi nhiệt độ tăng lên đến 40^0C, phổ laser vẫn có 6 mode dọc nhưng bước sóng của mode đầu tiên dịch đến λ_5 = 955.2 nm. Vậy khi nhiệt độ hoạt động của



Hình 3: Cấu trúc phổ của laser HPLD-150506 tại dòng kích I=500 mA ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 4: Cấu trúc phổ của laser HPLD-150506 tại các dòng kích khác nhau

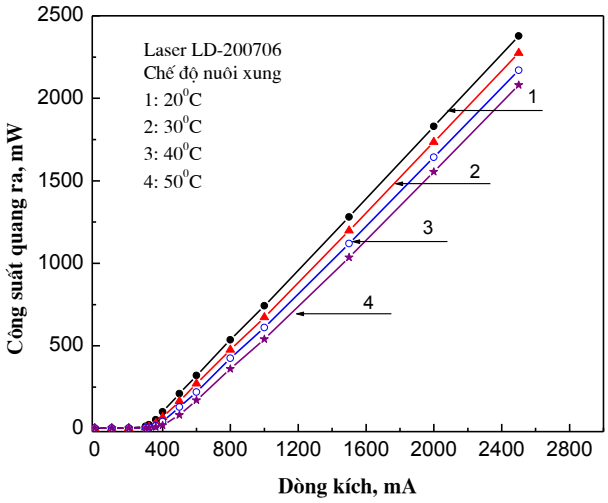
laser thay đổi trong khoảng $\Delta T = 24^0$C thì bước sóng laser thay đổi trong khoảng $\Delta\lambda$ = 6 nm. Như vậy, khi nhiệt độ laser tăng thì phổ laser dịch về phía sóng dài với độ dịch phổ theo nhiệt độ được xác định theo công thức: $\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = 0.24 nm/^0C$ hay nhiệt độ của chip laser tăng 1^0C thì phổ của laser tăng 0.24 nm. Kết quả nghiên cứu cấu trúc phổ laser phụ thuộc nhiệt độ còn cho thấy khi nhiệt độ tăng số mode dọc không thay đổi, độ rộng phổ cực đại $\Delta\lambda$ không thay đổi và bằng 2.5 nm [1].

Kết quả nghiên cứu cấu trúc phổ laser theo dòng bơm được chỉ ra trong hình 4. Kết quả cho thấy khi dòng bơm xung cho laser tăng từ dòng ngưỡng (I_{th})

đến dòng $2.2I_{th}$, phổ laser không dịch theo dòng bơm. Như vậy, ở khoảng dòng này có sự cân bằng giữa dòng bơm I (hạt tải trong miền tích cực) và nhiệt độ T (nhiệt độ do dòng bơm) trong miền tích cực của laser. Hình 4 còn cho thấy độ rộng phổ $\Delta\lambda$ và số mode laser ở dòng trên ngưỡng phát từ 420 mA đến dòng 800 mA không thay đổi. Sự ổn định phổ theo dòng bơm cho thấy các laser này phù hợp để bơm cho các laser rắn, vì công việc này đòi hỏi sự ổn định về bước sóng bơm.

2.3. Đặc trưng công suất quang

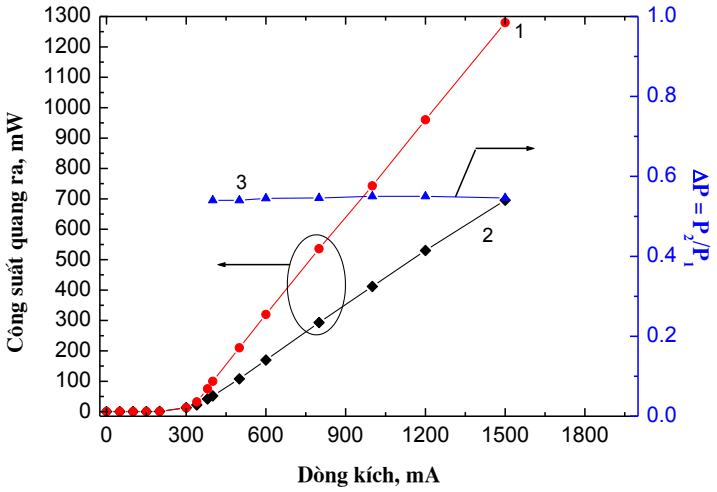
Đường đặc trưng công suất quang ra phụ thuộc dòng bơm xung khi thay đổi nhiệt độ của laser công suất cao được chỉ ra trong hình 5. Kết quả cho thấy khi tăng nhiệt độ thì ngưỡng phát laser tăng. Xét ở 20^0C (đường 1) ngưỡng phát laser là 300 mA và công suất quang ra đạt 2.37 W (hay 2377 mW) ở dòng 2,5 A.. Khi nhiệt độ tăng lên đến 50^0C ngưỡng laser tăng lên 450 mA và công suất quang lối ra đạt 2,08W (2080mW) ở dòng 2,5 A. Ta có tỷ số $\frac{\Delta I_{th}}{\Delta T} = 5mA/^0C$ hay khi nhiệt độ laser tăng 1^0C thì ngưỡng laser tăng 5 mA. Gía trị này nằm trong khoảng cho phép đối với laser bán dẫn công suất cao. Từ kết quả ta thấy, các chip laser công suất cao dạng thanh sau khi packaging (hình 2) có thể hoạt động tốt trong các ứng dụng thực tế.



Hình 5: Đặc trưng công suất quang ra phụ thuộc dòng bơm xung của laser HPLD-200706 ở các nhiệt độ: 1. 20^0C; 2. 30^0C; 3. 40^0C; 4. 50^0C

Đường đặc trưng công suất quang ra phụ thuộc dòng bơm liên tục của laser công suất cao được xác định và được chỉ ra trong hình 6.

Đường 1 hình 6 là đặc trưng công suất quang khi nuôi ở chế độ xung và đường hai khi nuôi ở dòng liên tục của cùng laser ở nhiệt độ 20^0C. Kết quả cho thấy ngưỡng phát laser khi hoạt động dòng bơm xung là 300 mA và ở dòng liên tục là 320 mA. Sự khác nhau về ngưỡng phát được



Hình 6: Đặc trưng công suất quang ra của laser HPLD-200706 ở 20^0C: 1 Chế độ nuôi xung (τ = 4 μs, f = 3 kHz):

giả thích như sau. Sự phụ thuộc của ngưỡng phát laser vào nhiệt độ được cho bởi công thức [2] $I_{th}(T) = I_0 \exp\left(T/T_0\right)$ (1) trong đó I_{th} là giá trị dòng ngưỡng tại nhiệt độ T, T_0: nhiệt độ đặc trưng cho vật liệu bán dẫn; I_0 là hằng số. Khi bơm laser bằng dòng xung với độ rông xung $\tau = 4\mu s$, thời gian làm việc của xung 1:50 hay thời gian làm việc của laser nhỏ hơn thời gian nghỉ của nó 50 lần, nên nhiệt độ sinh ra do dòng bơm ảnh hưởng lên sự phát laser không đáng kể. Vì vậy có thể coi dòng ngưỡng laser và công suất phát quang ra ở chế độ xung là thực. Tuy nhiên, khi bơm laser bằng dòng liên tục lượng nhiệt sinh ra tại lớp tích cực của laser lớn hơn rất nhiều so với chế độ bơm xung nên nhiệt độ của laser trong trường hợp này lớn hơn dẫn đến ngưỡng phát laser ở chế độ liên tục cũng lớn hơn ngưỡng phát laser ở chế độ xung. Tuy nhiên sự chênh lệch dòng ngưỡng ở hai chế độ này không đáng kể (20 mA) vì dòng bơm còn thấp. Khi dòng bơm lớn hơn dòng ngưỡng, công suất phát laser tăng nhanh theo dòng bơm, tuy nhiên công suất quang thu được ở chế độ xung lớn hơn so với chế độ liên tục. Sự chênh lệch công suất $\Delta P = P_2/P_1$ (P_1: công suất quang ở dòng xung, P_2: công suất quang ở dòng liên tục) được chỉ ra ở đường 3. Sử dụng công thức sự phụ thuộc dòng ngưỡng laser vào nhiệt độ và công thức về hiệu suất vi phân, ta có đặc trưng công suất quang phụ thuộc dòng kích được xác định theo công thức sau [3]

$$P = \eta_d \exp\left(-\frac{R_{th}\left[I\left(V_d + IR_s\right) - P\right]}{T_1}\right) x \left[I - I_{th} \exp\left(\frac{R_{th}\left[I\left(V_d + IR_s\right) - P\right]}{T_0}\right)\right] \quad (2)$$

trong đó P: công suất quang, I: dòng kích, R_s: các giá trị điện trở, V_d: giá trị thế chạy trong chuyển tiếp p-n; R_{th}: điện trở nhiệt, η_d: hiệu xuất vi phân ở 20^0C, T_0, T_1: giá trị nhiệt độ tại ngưỡng phát và tại giá trị η_d. Công thức (2) chỉ ra rằng việc tăng nhiệt độ tại miền tích cực là do điện trở nhiệt R_{th} mà giá trị này lại tăng khi dòng bơm CW qua laser tăng [3]. Như vậy ở giá trị điện trở nhiệt cao hơn không những làm tăng nhiệt độ của miền tích cực mà còn làm giảm công suất quang lối ra. Như trong hình 6 ta thấy khi dòng bơm tăng, điện trở nhiệt tăng làm cho nhiệt độ miền tích cực tăng mạnh và làm giảm hiệu suất biến đổi quang dẫn đến công suất quang lối ra giảm mạnh. Điều này giải thích vì sao công suất quang lối ra khi đo ở chế độ liên tục nhỏ hơn ở chế độ xung. Với các laser sau khi packaging (hình 2), chúng tôi thấy rằng khi dòng bơm qua laser lến đến 1,5A thì nhiệt độ trong miền tích cực có thể lên đến 70^0C.

Vậy để laser công suất cao ứng dụng được trong thực tế, bước công nghệ packaging (hàn gắn) chip laser rất quan trọng. Thực hiện tốt bước công nghệ này không những làm cho linh kiện hoạt động tốt, ổn định mà còn tăng tuổi thọ cho chúng.

4. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu về cấu trúc phổ laser, sự dịch phổ theo nhiệt độ, công suất quang lối ra theo dòng bơm xung và liên tục cho thấy khả năng thực hiện công nghệ packaging các chip laser công suất cao ở Việt Nam rất khả quan. Các laser này có thể sử dụng trong các ứng dụng thực tế ở chế độ xung trong dải nhiệt

độ từ 10^0C đến 50^0C mà không cần dùng pin Peltier. Các laser dạng thương mại (hình 2) có công suất quang (dạng xung) lên đến 2W có thể ứng dụng trong nhiều mục đích thực tế và đang được sử dụng tại hệ thiết bị đo xa trong Quân sự.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Dr. Tomm Viện MBI và Nguyễn Chí Thành đã giúp đỡ chế tạo thiết bị phục vụ cho nghiên cứu

Tài liệu tham khảo

2. George Venus, Armen Sevian and Loenid Glebov, "Spectral stabilization of high effeciency diodes bars by external bragg resonator. 18th Annual Solid State and Diode laser technology Review, SSDLTR-2005 Technical Digest, 2005
3. Paul L. Kelly, Ivan P. Kaminow and Govind P. Arawal. "Semiconductor laser II materials and Structures". 1999
4. Gotz Erbert, Arthur Barwolff, Jurgen Sebastian and Jens Tomm. " High-power broad-area diode lasers and Laser bars". High-power diode lasers, Topics Appl. Phys. 78, 173-223, 2000
5. Mark S. Zeduker, Proc. Of SPIE "High-power Diode laser technology and Application III", 2005

HIGH POWER 780 nm DFB LASER WITH 500 KHz LINEWIDTH

T-P. Nguyen*, A. Klehr, O. Brox, G. Erbert, and G. Tränkle

Ferdinand-Braun-Institut fuer Hoechstfrequenztechnik,
Gustav-Kirchhoff-Straße 4, 12489 Berlin, Germany

We present experimental investigations on high power ridge-waveguide distributed feedback (DFB) lasers in the wavelength range around 780 nm with an output power of more than 200 mW in single lateral mode. The DFB lasers were grown by low-pressure metal organic vapour phase epitaxy (MOVPE) and mounted p-side up in SOT headers. The threshold current is around 50 mA and the slope efficiency is 0.7 W/A. The profile of the lateral far field has a FWHM of 12° and reveals stable lasing of the fundamental lateral mode with low beam steering up to 200 mW. The optical spectra show single mode emission with a side-mode suppression ratio of more than 50 dB. The linewidth of the lasers were measured with a heterodyne experimental setup. Linewidth as low as 500 kHz have been measered. For the first time detailed investigations of the linewidth in dependence of optical power of 780 nm DFB laser are presented.

Keywords: *Semiconductor lasers, distributed-feedback lasers, high-power lasers, linewidth measurement.*

1. Introduction

Narrow-linewidth semiconductor lasers emitting in the wavelength range between 760 and 790 nm are attractive for applications such as state selection in rubidium atomic clocks, Doppler laser cooling, nonlinear frequency conversion, Raman and absorption spectroscopy. These applications require a stable lasing frequency together with a high output power.

Fabry-Perot laser diodes combined with a grating in an external cavity configuration can satisfy these requirements. However, these hybrid devices are expensive since mechanical and thermal stabilization schemes must be applied /1/. Another way to provide narrow linewidth high power lasers is the monolithic integration of grating sections into the cavity. Either passive gratings (DBR lasers) or active grating (DFB lasers) can be applied. Since DBR lasers suffer from mode hopping under modulation we focus herein on DFB lasers.

It has been demonstrated that DFB lasers fabricated with a two-step growing process can reach a high output power of more than 100 mW /2/. Recently, RW DFB laser emitting 200 mW in a single lateral and longitudinal mode at an adjacent wavelength of 780 nm were presented /3, 4/. In /5/, the linewidth measurements

* E-mail: nguyen@fbh-berlin.de

were restricted to a power range below 10 mW. In this paper, we perform for the first time a detailed study on the linewidth of 780 nm RW DFB lasers up to an output power of 150mW. With the help of a heterodyne detection system detail investigations of the linewidth in dependence of the optical power were performed.

2. Laser structure and fabrication

The structure of the DFB is shown in Figure 1. The DFB lasers were grown by low-pressure metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) in two steps /6/. First the epitaxy layers were grown on GaAs substrate as follows: n-GaAs buffer, n-AlGaAs cladding, 250 nm n-AlGaAs waveguide, 14 nm tensile-strained GaAsP active quantum well (QW), 250 nm p-AlGaAs waveguide. The first part of the p-AlGaAs cladding and an InGaP/GaAsP/InGaP layer sequence in which the grating was formed by holographic photolithography and wet-chemical etching. Secondly, the remaining p-AlGaAs cladding and a p-GaAs contact layer were grown. Due to the tensile-strained GaAsP QW, the laser emission is in TM mode.

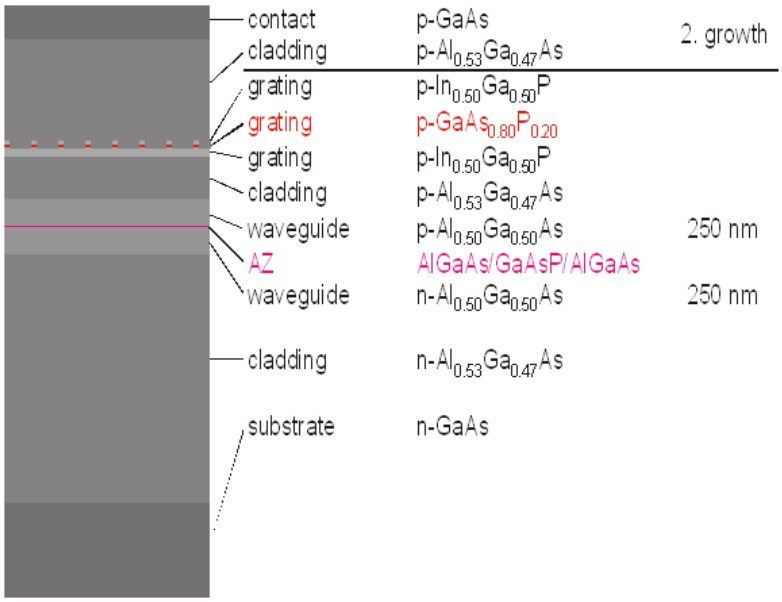


Figure 1. Transverse cross section showing epitaxial layer sequence of the 780 nm DFB lasers investigated

The grating period determines the lasing wavelength of the 780 nm DFB lasers. The periode of the applied second order gratings is nearly 235 nm (see Fig. 2). The coupling coefficient κ of the grating depends mainly on the thickness and the composition of the GaAsP grating layer and its distance to the active zone. Due to a precise adjustment of these parameters a κ value of 1 cm^{-1} was realized.

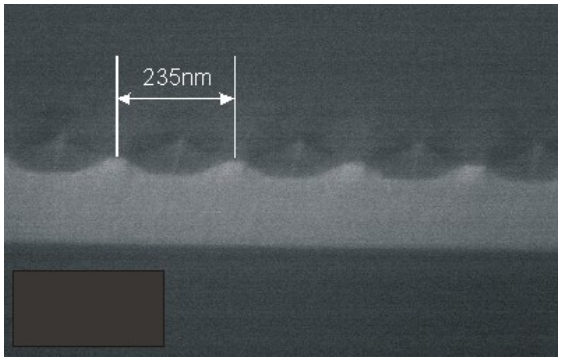


Figure 2. SEM picture showing the buried second order Bragg grating ΔL = 235 nm.

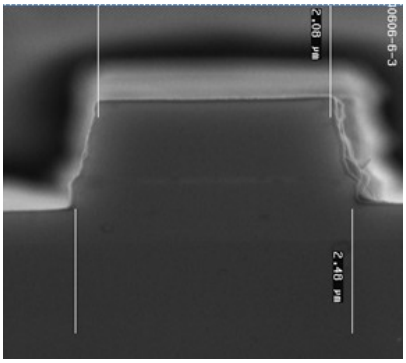


Figure 3. SEM picture of the epitaxial layer structure showing the ridge waveguide.

A ridge-waveguide with a 2.5 μm mesa width was fabricated to get lateral optical confinement. In this process, reactive ion etching and deposition of SiN_x insulator was used. To provide p-contacting, a window was opened on the top of the RW before the p-metallization is performed (see Fig.3).

The wafers were cleaved into bars with a cavity length of 1.5 mm. Front and rear facets of the lasers were anti-reflection coated (R_f<10^{-4}) and high-reflection coated (R_r ~0.95), respectively. Finally, the devices were packaged p-side up in SOT headers.

3. Eperimental results

In this part chapter, we present some characteristics of 780 nm RW-DFB laser that was fabricated with the technology described above. First of all the light-current (L-I) characteristic had been measured in cw operation at 25°C (see Fig. 4). The optical power was detected with an integrating sphere. This laser has a threshold current of 48 mA and slope efficiency of 0.70 W/A. A beginning thermal all over can be seen at about 230 mA. The small kink at 315 mA is due to mode hope, as we will show later.

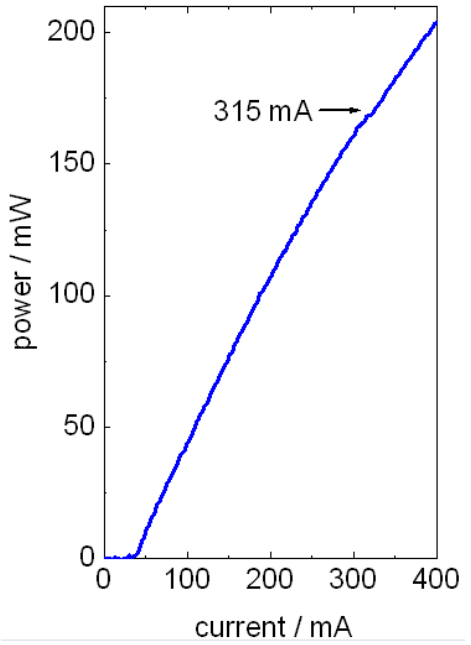


Figure 4. CW light-current characteristic of a 780 nm RW DFB laser at 25°C.

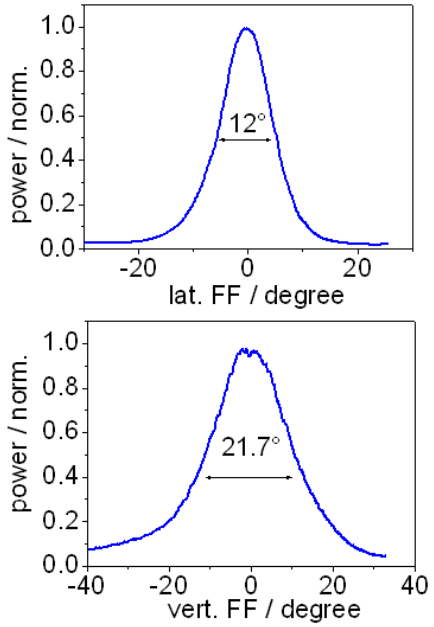


Figure 5. : Normalized lateral (top) and vertical (bottom) farfield profiles at an output power of 200mW of a 780 nm RW DFB laser at 25°C

Fig. 5 shows the lateral and vertical far field profiles at 200 mW output power and 25°C. The nearly Gaussian shape of the lateral farfield profile with a full width at half maximum (FWHM) of 12 degrees indicates fundamental lateral mode operation. The FWHM of the vertical farfield is 21.7 degrees. The beam steering in the current range from 100 - 400mA is below 10% (see Fig. 6).

The longitudinal spectra of a DFB laser were measured with an optical spectrum analyzer Q8384 with a resolution of 10 pm; the results are shown in Fig. 7. The measurements were performed at 100 mW, 150 mW and 200 mW reveal single-longitudinal mode lasing with a side-mode suppression ratio of about 50 dB.

A map of the optical spectra versus current (100 - 400 mA) of the 780 nm DFB laser is shown in Fig. 8. Single-longitudinal mode operation remains in the measurement range up

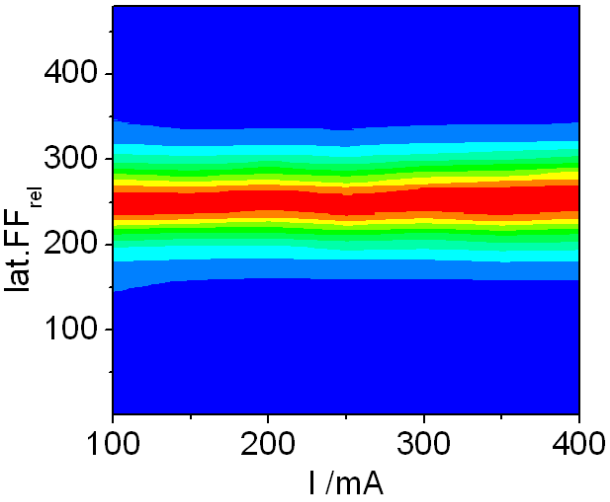


Figure 6. Lateral farfield of the laser 780nm in the current range 100-400 mA .

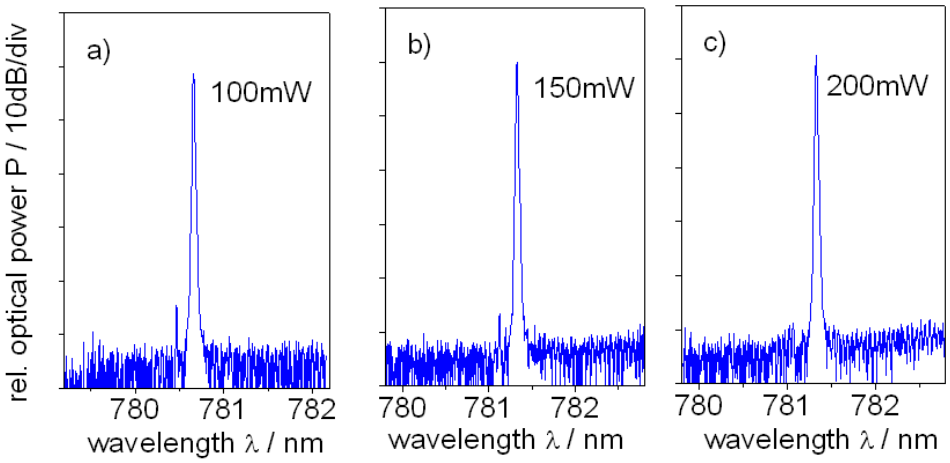


Figure 7. Optical spectra measured at 100 mW (a), 150 mW (b) and 200 mW (c).

to 400 mA (corresponding to 200 mW output power). A linear wavelength-current dependence was observed from 100 to 230 mA with $\Delta\lambda/\Delta I$ = 0.0035 nm/mA. Above 230 mA a non-linear increase of the lasing wavelength is mainly caused by temperature-induce change of the refractive indices due to Joule heating. A temperature coefficient of $\Delta\lambda/\Delta T$ = 0.055 nm/K was determined. A mode hop from one side of the stop band to the other appeared at about 315 mA. The mode jump is caused by the stronger shift of gain maximum compared to the wavelength determine by the grating.

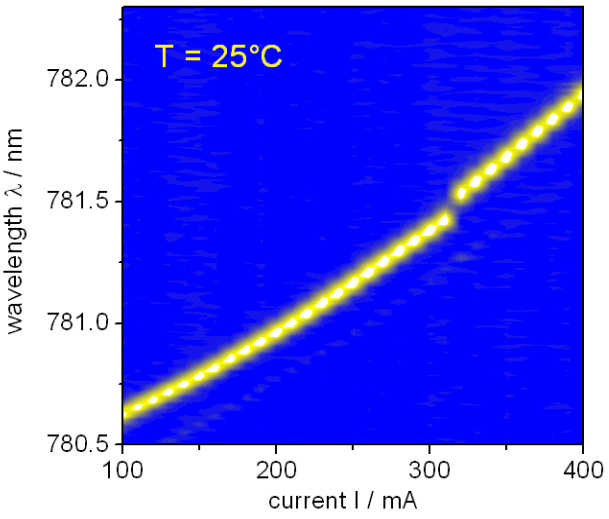


Figure 8. Mapping of the optical spectrum of the laser 780 nm recorded with OSA Advantest Q8384 in the current range 100-400 mA.

Linewidth of this RW-DFB cannot be measured with common used optical spectrometers because of their limited resolution. Thus we have used a heterodyne detection system as depicted in Fig. 9 to get the linewidth in the kHz range and provide results directly. In order to determine the spectral linewidth of the lasing mode, we used two DFB lasers. The lasers were driven using current-temperature controllers ILX-LDC 3724B. Both laser signals are launched via two-lens optics into optical fibers. To prevent the laser from any optical feedback, 60 dB optical isolators (OI) are inserted in the optical paths. The signals were combined using a fiber coupler (Y-coupler) and the beatnode signal was detected with an OE-converter (NFI-1434). A fiber squeezer was used to control the polarization (PC) of

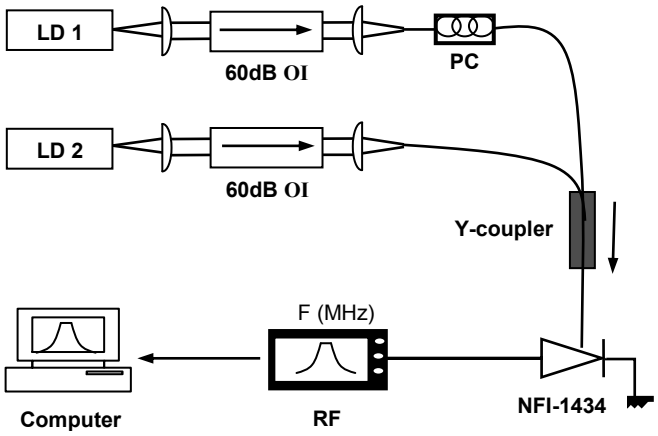


Figure 9. Experimental setup: optical isolator (OI), polarization controller (PC), fibre coupler (Y-coupler), photodiode NFI-1434, RF spectrum analyzer HP71400C, and computer.

one optical path. For the measurements described herein a rf analyzer typ HP71400C with the following settings was used: sweep time 12.80 ms, resolution bandwidth 50 kHz, video bandwidth 3 kHz span of 100 MHz. The resolution of the analyzing set up is limited to 50 kHz.

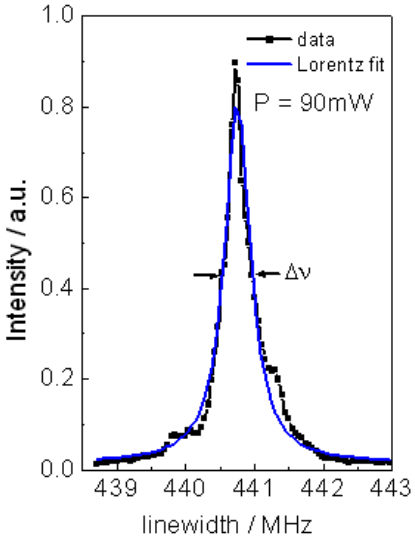


Figure 10. Linewidth of DFB laser was measured with heterodyne method at 90 mW

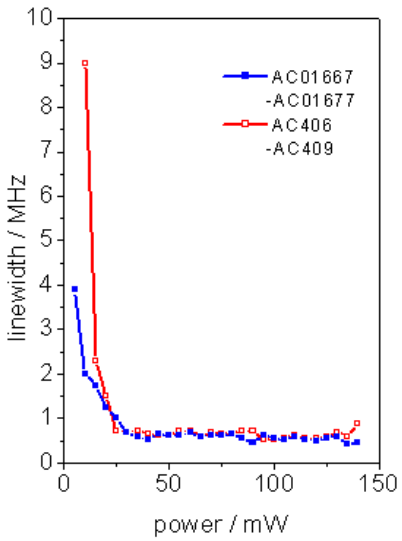


Figure 11. Linewidth of DFB laser versus out put power up to 140 mW

Fig. 10 shows the linewidth of a RW DFB laser was measured at 90 mW. The FWHM of the Lorentzian fit is 453 kHz. The linewidth were measured in the range from 5 mW to 140 mW output power (see Fig. 11). The linewidth of DFB lasers decrease with increasing output power up to 25 mW. From 30 mW to 140 mW the devices exhibit a nearly constant linewidth of 500 kHz due to temperature stabilization and current noise. Above 140 mW output power, we observed a linewidth broadening, which we suppose due to instability of the measurement setup. Therefore, further investigations are needed to understand the phenomenon.

4. Summary

We have presented experimental results of ridge-waveguide (RW) lasers emitting at a wavelength of 780 nm. With RW-DFB lasers an output power of 200 mW is reached. The lateral far field intensity reveals stable lasing of the fundamental mode with low beam steering up to 200 mW. The lateral far field and vertical far field angles are 12° and 21.7°, respectively. The optical spectra show single mode emission with a side-mode suppression ratio of about 50 dB. The measured minimum linewidth of these lasers is 453 kHz. From 30 mW to 140 mW output powers, the linewidth of these DFB lasers has values around 500 kHz.

Acknowledgments

The authors thank M. Gielow, R. Olschewsky and J. Hopp for technical support and assistance.

References

1. S. Stry, R. Knispel, L. Hildebrandt, and J. Sacher, *"Compact tuneable diode laser with diffraction limited 500 mW and their application in BEC and CDRS,"* TDLS, Zermatt, 2003.
2. L. Hofmann, A. Klehr, A. Knauer, V.B. Smirnitzki, J. Sebastian, and G. Erbert, *"120 mW tunable DBR lasers emitting at 1060nm"*, Electr. Lett. Vol **36**, No.1, 2000, pp 38-39.
3. H. Wenzel, A. Klehr, M. Braun, F. Bugge, G. Erbert, J. Fricke, A. Knauer, M. Weyers and G. Tränkle, *"High-power 783 nm distributed-feedback laser"*, Electr. Lett. Vol **40**, No. 2, 2004, pp 123-124.
4. A. Klehr, M. Braun F. Bugge, G. Erbert, J. Fricke, A. Knauer, P. Ressel, H. Wenzel and G. Tränkle, *"High-power ridge-waveguide and broad-area lasers with a DFB resonator in the wavelength range 760-790nm"*, Proc. SPIE 5738, 2005, pp. 416-424.
5. T. Hirata, M. Suehiro, M. Maeda, N. Yamada, M. Hihara, H. Hosomatsu, *"Optimization and characterization of 780 nm AlGaAs quantum well DFB laser diodes"*, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters), Vol **29**, no.10, 1990, pp. L1829-32.
6. H. Wenzel, M. Braun, J. Fricke, A. Klehr, A. Knauer, P. Ressel, G. Erbert. And G. Tränkle, *"High-power ridge-waveguide distributed-feedback lasers emitting at 860 nm"*, Electron. Lett., Vol **38**, 2002, pp 1676-1677

CHEMICAL COMPOSITION OF POST-AGB STARS FROM HIGH RESOLUTION OPTICAL SPECTROSCOPY

Dinh Van Trung

Institute of Physics and Electronics, VAST, Thu Le, Ba Dinh, Hanoi,
Institute of Astronomy and Astrophysics, Academia Sinica,
P.O. Box 23-141, Taipei 106, Taiwan

Abstract : We present an accurate chemical analysis of evolved stars HD 187885 and 89 Herculis on the basis of high resolution (R~65000) and high signal-to-noise (S/N~1000) optical spectra obtained with the spectropolarimeter ESPADONS. The high quality of our data allows the abundance determination for a large number of atomic species, especially the s-process elements. For HD 187885, the low iron abundance of [Fe/H]=-0.5 confirms its old and low mass nature of the star. With enhanced CNO abundance and above all the high s-process elemental abundance, the post-AGB (asymptotic giant branch) nature of this star is corroborated. In 89 Herculis we find an overabundance of both C and N but no enhancement in the heavy s-process elements. We will discuss the implication of our finding on our understanding of stellar evolution and nuclear synthesis during the AGB phase.

1. Introduction

Post-AGB (asymptotic giant branch) stars represent the short evolutionary phase of intermediate mass stars from the end of the AGB phase and the start of the planetary phase. Copious mass loss from AGB stars is one of the main mechanisms for the chemical enrichment of the interstellar medium. Knowledge of the composition of the ejected material is of great importance for a proper understanding of the interstellar medium. The higher temperature of post-AGB stars (in the range of 5000 – 10000 K) ensures that little molecular line blanketing is present in the stellar spectra and facilitates the determination of chemical abundances using atomic absorption lines. A number of heavy elements are synthesized inside the AGB stars by the slow neutron capture process following by rapid b-decay. These s-process elements are the most direct signature of nuclear synthesis during the AGB phase. In addition, the abundance of CNO is also altered strongly by the nuclear processing inside the AGB stars. Therefore, by determinging the abundance pattern of elements present in the atmosphere of evolved stars one can accertain the evolutionary status of the stars and study the properties of the nuclear synthesis. In this report we focus our attention on two bright evolved stars 89 Herculis and HD 187885. These two stars are located at high galactic latitude and have been suggested to be post-AGB stars.

2. Observation and spectral analysis

We collect high resolution (R~65000) and high signal to noise (S/N~1000) spectra using the spectropolarimeter ESPADONS on August 24, 2005. The spectra span the entire optical domain from 370 nm to 1000 nm. The spectra are extracted and calibrated using the automatic reduction package LIBRE-ESPRIT (Donati et al)

Radial velocity of 89 Herculis and HD 187885 are determined from the wavelength shift of many absorption lines of C, Fe and Cr. We find a heliocentric velocity of -22 km/s for 89 Herculis and 18 km/s for HD 187885, respectively.
The photospheric parameters Teff (effective temperature), surface gravity (log g),

Table. 1. Elemental abundances of 89 Herculis and HD 187885

	89 Herculis [X/H]	***HD 187885 [X/H]***
Element	(Teff=7200 K, log g=1, Vt=4 km/s)	(Teff=8000 K, log g=1, Vt=5 km/s)
C	-0.25	0.52
N	-0.31	0.62
O	-0.41	0.42
Na	-0.04	0.15
Mg	-0.22	-0.16
Al	-0.72	-0.56
Si	0.01	0.23
S	0	0.22
Ca	-0.7	-0.03
Sc	-0.51	-0.02
Ti	-0.82	-0.4
Cr	-0.32	-0.43
Mn	-0.27	-0.76
Fe	-0.48	-0.41
Zn	-0.26	-0.26
Y	-0.36	0.83
Zr	-0.67	0.69
Ba	-0.54	0.87
La	-0.99	0.22
Ce	-0.9	0.02
Nd	-0.66	
Sm	-0.36	
Eu	-0.51	-0.41
Gd		1.02

and microturbulent velocity, which are needed for a detailed abundance analysis, are estimated using spectroscopic method. By forcing the abundance of iron from individual absorption line to be independent of the lower excitation potential, the equivalent width and ionisation stage (i.e FeI or FeII), we find Teff=7000K, log **g**=1, Vt=4 km/s for 89 Herculis and T_{eff}=7200, log **g**=1, Vt=5 km/s for HD 187885, respectively. We also find that both stars are slightly metal poor with similar [Fe/H]=-0.5. Here we use the usual notation [X/H] = log(X/H)star – log(X/H)sun, where X is the number density of the element. We then use the LTE stellar atmosphere models computed by Kurucz (1993) with the corresponding photospheric parameters to perform the abundance analysis. We identify and measure the equivalent width of weak absorption lines. We then use the standard spectral synthesis code MOOG (C. Sneden 1973) to derive the abundance. A summary of the derived elemental abundances for 89 Herculis and HD 187885 is shown in Table 1.

3. Discussion

The abundance patterns derived for 89 Herculis and HD 187885 reveal striking difference. In HD 187885 the CNO are clearly enriched with respect to solar abundance. The C/O ratio is unity within the uncertainty and in agreement with the chemical composition of the circumstellar material, indicated to be carbon rich by molecular line observations (Bujarrabal et al. 1992). More importantly, the s-process elements such as Ba (Z=56), Gd (Z=64), Zr (Z=40), Y (Z=39) are strongly enhanced (Fig. 1). These results are in good agreement with theoretical expectation for the nuclear synthesis during the AGB phase and the subsequent mixing to the stellar surface. Our results improve upon the previous study of Van Winckel et al. (1996) and clearly strengthen their conclusion, which is based on analysis of fewer elements, that HD 187885 is a post-AGB star.

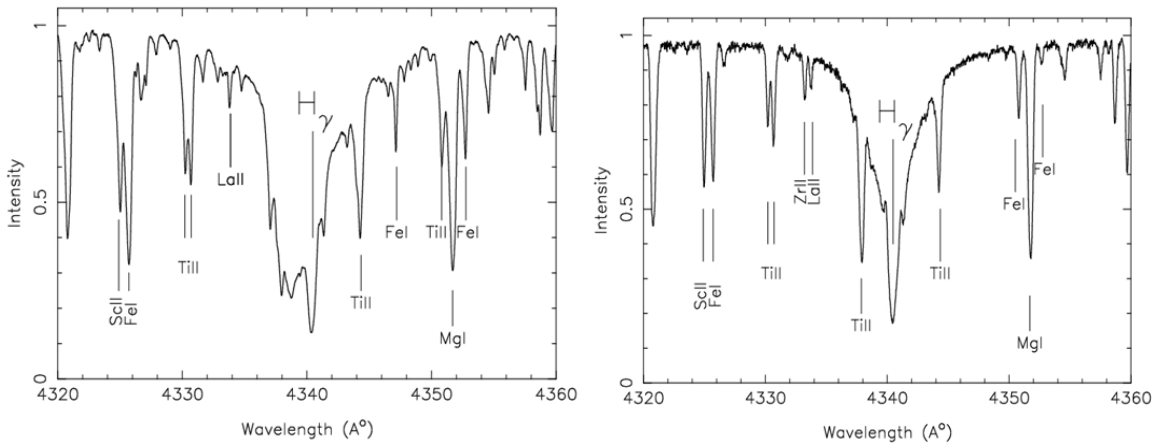


Fig.1 Spectra of 89 Herculis (left frame) and HD 187885 (right frame) in the 4340 Å region. Strong absorption lines of neutral and ionised species FeI, FeII, TiII, ScII and the s-process elements ZrII, LaII are marked.

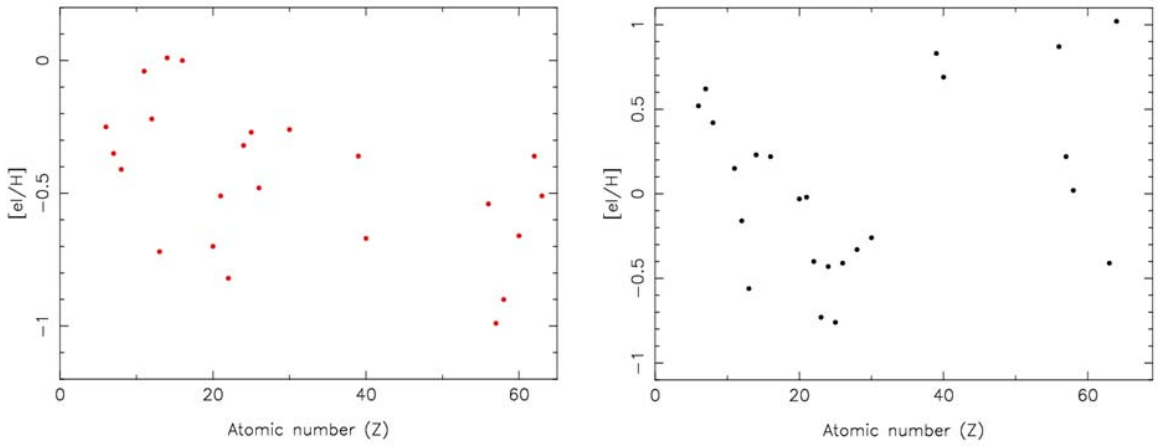


Fig. 2 The abundance of 89 Herculis (left frame) and HD 187885 (right frame) relative to the solar abundance.

For 89 Herculis we are able to obtaine good abundance estimate for a larger number of elements in comparison to the study by Luck et al. (1993). Surprisingly, the abundance shows no clear trend. The C and N are found to be overabundant with respect to iron, although all other elements are depleted with respect to the solar abundance. The low metal content, [Fe/H]=-0.5, suggests that 89 Herculis belongs to the old population of the galactic thick disk (population II). However, the abundance of s-process elements does not show any sign of enhancement as expected for a post-AGB star (Fig. 2). The abundance pattern is difficult to reconcile with the presence of a circumstellar envelope around the star, which suggests a previous phase of high mass loss typical for AGB stars or a mass transfer event due to interaction with a binary companion. This fact put 89 Herculis in a late stage of stellar evolution, but not neccessarily in the post-AGB phase.

4. Conclusion

We have presented the new spectropscopic data and abundance analysis for two evolved stars 89 Herculis and HD 187885. We find that the abundance of CNO together with s-process elements is strongly enhanced in HD 187885, thus confirming the post-AGB nature of this star. For 89 Herculis we find no clear trend in the abundance pattern for both CNO and s-process elements. The nature of 89 Herculis is still unclear other evolutionary scenarios should be considered.

References

1. Donati, J.F., et al., 2006, to be published
2. Kurucz, R.L., 1993, ATLAS9, CD-ROM 13 (Cambridge, MA: Smithsonian Ap. Obs)
3. Luck R.E., Bond H.E., Lambert D.L., 1990, Astrophysical Journal vol.357, 188
4. Sneden, C., 1973, PhD thesis, Univ. of Texas
5. Van Winckel H., Waelkens C., Waters L.B.F.M, 1996, Astronomy & Astrophysics vol.306, L37

SIMULATION OF LASER BEAM PROPAGATION IN BRAIN BY METHOD MONTE CARLO and ADVANTAGE OF LASER ACUPUNCTURE IN DRUG DETOXIFICATION

Trần Thị Ngọc Dung*, Trần Minh Thái

Department of Biomedical Engineering Physics, Faculty of Applied Sciences
University of Technology – Ho Chi Minh National University.
268 Lý Thường Kiệt, Q10, TP Hồ Chí Minh

Abstract: To treat some diseases such as cerebral palsy at children, drug addiction, laser beams are used to irradiate the acupuncture points at head regions. With the model of the brain consisted of following layers: scalp of thickness 3mm, skull 5mm, cortex and gray matter 3mm, and white matter, the program MCBRAIN is realized to simulate by Monte Carlo method the propagation of photons, corresponding to wavelengths of 633nm, 850nm, and 940nm, in brain. The conclusions derived from the simulation are (i) laser beams at near-infrared wavelengths could penetrate and stimulate white matters, activate the neural transmission, (ii) 940nm laser beam affects the brain more in the radial direction while 850nm laser beam has the largest penetration depth, so a combination of two wavelengths could increase the treatment efficiency, (iii) when used in drug detoxification, laser acupuncture could stimulate the production of ATP and cAMP, that makes enzyme adenylate cyclase decrease, which helps the operations of brain return to normal state without creation of addiction. Therefore, the percentage of the patients to become addicted again is lower than in case of using medicine such as Methadone, and this is the advantage of laser acupuncture in comparison to Methadone in drug detoxification.

***Keyword**: Monte Carlo simulation, optoacupuncture, drug addiction, drug detoxification.*

1. Introduction

To treat some diseases such as cerebral palsy at children, drug addiction, laser beams are used to irradiate the acupuncture points at head regions. In this article, the simulation of the photon propagation in tissue by method Monte Carlo is presented. Based on this method, a programme called MCBRAIN is written to simulate the propagation of photons corresponding

* E-mail: pfiev@hcmut.edu.vn; ttndung@hcmut.edu.vn

to the wavelengths to 633nm, 850nm and 940nm in brain. The results obtained inspire the recommendation of the combination of two wavelengths 850nm and 940nm in the semiconductor laser acupuncture device, in order to enhance the treatment effect in a larger and deeper region. Based on the calculation of ATP synthesized in tissues, and because that ATP can transformed into cAMP, we suggest an explanation to the advantage of laser acupuncture for drug detoxification in comparison to the treatment by Methadone.

2. Simulation of propagation of photons in tissue by monte carlo method

Monte Carlo method[1] is a statistical approach, based on the random displacement of photons in tissue. The tissue is characterized by optical parameters such as scattering coefficient, absorption coefficient, and anisotropy. The position and the moving direction are determined by the radius vector $\vec{r}$ and the direction vector $\vec{d}$. The photon energy is described by the photon weight. When propagation in tissue, photon can be scattered, absorpted, or refracted. Photons can leave the tissue or experience total reflection. Due to the absorption, photon weight changes after each displacement. With Monte Carlo simulation, we can determine the photon energy distribution, and then the rate of ATP concentration synthetized. In the following equations, ζ is a random number in the interval [0, 1]. The steps of simulation consist of: launching photons, photons displace randomly. Irradiating laser beam perpendicularly to the tissue surface means that photon is launched at the initial position $\vec{r} = (0,0,0)$, in the direction $\vec{d} = (0,0,1)$. Initial weight W of a photon equals 1. Because of the difference in the refractive indices of the incident medium and the refraction medium, there will be the specular reflection at the interface. The specular reflection coefficient is given by:

$$R_{sp} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \qquad (1)$$

Then the photon weight has the new value:

W=1-Rsp (2)

The random displacement s of photon, the deflection angle θ and the azimuthal angle Φ are calculated through the random number ζ:

$$s = -\frac{\ln \zeta}{\mu_t};\ \cos\theta = \begin{cases} \frac{1}{2g}\left(1 + g^2 - \left[\frac{1-g^2}{1-g+2g\zeta}\right]^2\right) & g \neq 0 \\ 2\zeta - 1 & g = 0 \end{cases};\ \text{and}\ \Phi = 2\pi\zeta \qquad (3)$$

Where μ_t the extinction coefficient which is equal to the sum of the scattering coefficient μ_s and the absorption coefficient μ_a, g is anisotropy of scattering. The new direction of photon $\vec{d}\,(\mu'_x, \mu'_y, \mu'_z)$ is determined, based on the former direction (μ_x, μ_y, μ_z), and the angle θ and ϕ :

$$\mu'_x = \frac{\sin\theta}{\sqrt{1-\mu_z^2}}(\mu_x\mu_z\cos\phi - \mu_y\sin\phi) + \mu_x\cos\theta$$

$$\mu'_y = \frac{\sin\theta}{\sqrt{1-\mu_z^2}}(\mu_y\mu_z\cos\phi + \mu_x\sin\phi) + \mu_y\cos\theta \qquad (4)$$

$$\mu'_z = -\sin\theta\cos\phi\sqrt{1-\mu_z^2} + \mu_z\cos\theta$$

If the former direction is very close to the perpendicular direction, ($|\mu_z| > 0.99999$) these approximation formulae are used :

$$\mu_x' = \sin\theta\cos\phi$$

$$\mu_y' = \sin\theta\sin\phi \qquad (5)$$

$$\mu_z' = \mu_z\cos\theta/|\mu_z|$$

The new position of the photon is given by : $\vec{r} := \vec{r} + \vec{d} * s$ (6)

When photon displaces, a part of energy is absorpted and accumulated:

When arriving to a position, a part of photon energy is absorpted and accumulated.

$$Q := Q + \Delta Q = Q + W\mu_a / \mu_t \qquad (7)$$

And the new weight of the photon is :

$$W := W(1-\mu_a)/\mu_t = W\mu_s/\mu_t \qquad (8)$$

Photon continues moving randomly in the tissue until its weight is smaller than a threshold value. Then for the conservation of energy, a chance for survival in m chances will be given to the photon.

The photon weight will be:

$$W := mW \quad \text{if } \zeta \le 1/m \qquad (9)$$

and

$$W := 0 \quad \text{if } \zeta > 1/m \qquad (10)$$

3. Simulation results

With the Monte Carlo method, we developed a programme called MCBRAIN, which simulated the propagation of photons of wavelengths 633nm, 850nm, 940nm in brain. Brain is modeled with the following layers : scalp of thickness 3mm, skull 5mm, cerebral cortex and gray matter 3mm, and white matter. The values of optical parameters, consisting of the absorption coefficient, the scattering coefficient, the anisotropy g, reported in [2] are used.

3.1. Photon energy distribution

From simulation, we obtained the photon energy distribution in different head layers. The energy accumulated in the region scalp, skull, cerebral cortex and gray matter is very small, in comparison to the energy accumulated in the white matter. The photon energy distribution in the white matter corresponding to wavelengths 633nm, 850nm, and 940nm are presented in Figure 1, 3 and 5. In Figure 1, the equienergy density $5x10^{-5}\,J/mm^3$ of wavelength 633nm spreads in an area of 6mm in the radial direction, with the depth of 12,5mm. In Figure 5 the same value of

equienergy density corresponding to the wavelength 940nm spreads in an area of 12mm in the radial direction, with the depth 12,5mm. It means that in the white matter laser beam 940nm is scattered more than laser beam 633nm, so the energy distribution of 940nm is larger than that of 633nm. With the equienergy density $1x10^{-6} J/mm^3$, the depths corresponding to wavelengths 633nm, 850nm, and 940nm are 25mm, 22.5mm and 18.5mm. As in [3], simulating the photon propagation in skin showed that the penetration depth of 940nm photon is largest, while in the brain, wavelength 940nm affects more in the radial direction, and laser beam of 850nm and 633nm can go further in the brain.

3.2. ATP concentration synthetized in brain

ATP (Adenosine Triphosphate), molecule synthesized at mitochondria, has two important roles in living organism . They are supplying energy for all maintenance and synthetic activities of the body, and forming cAMP, important molecule in the activities of many hormones. The concentration of ATP in the tissue is about $10^{15} mm^{-3}$. The binding energy of a high energy phosphate bond of an ATP is about 0.32 (eV). From the distribution of photon energy, the rate of ATP concentration synthetized in brain when irradiated by 633nm, 850nm and 940nm laser beams is calculated and shown in Figure (2), (4) and (6).

In a region of 4mm in the radial direction and the depth of 12,5mm, laser beam 633nm can create $1x10^{12} (mm^{-3}.s^{-1})$ ATP, while laser beam 940nm can create with the same rate in a region of 16 mm in the radial direction and the depth of 15mm. But to go further in the brain, with the rate of $1x10^{10} (mm^{-3}.s^{-1})$, the depth corresponding to the wavelength of 633nm, 850nm, 940nm are 25mm, 27.5mm and 21mm respectively. It means that laser beam 850 nm can help to synthetized ATP at the largest depth. So a combination of two wavelengths 940nm and 850nm will affects in a large and deep region of the brain.

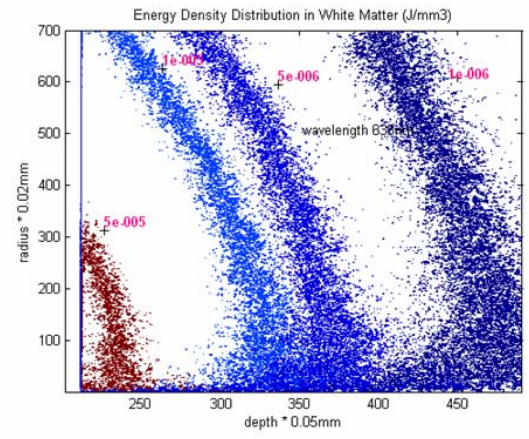


Fig. 1: Energy distribution of laser beam 633nm in white matter

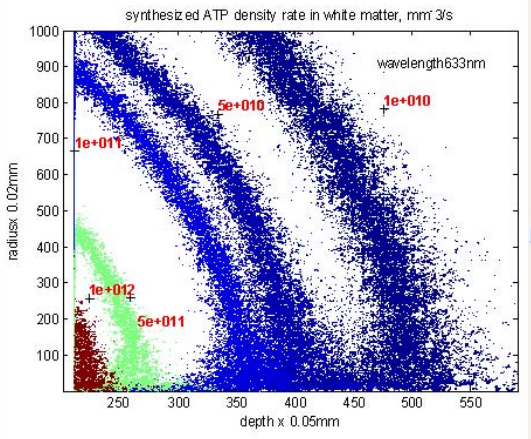


Fig. 2: Rate of ATP concentration synthesized in white matter when irradiated with laser beam of 633nm

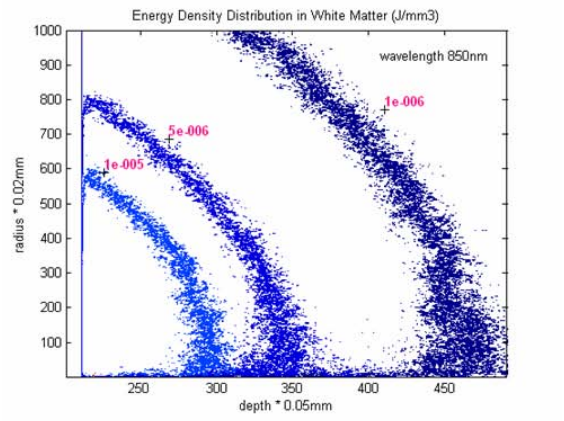


Fig. 3: Energy distribution of laser beam 850nm in white matter

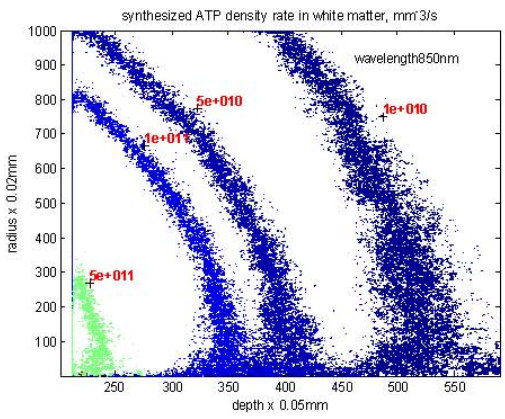


Fig. 4: Rate of ATP concentration synthesized in gray matter when irradiated with laser beam of 850nm

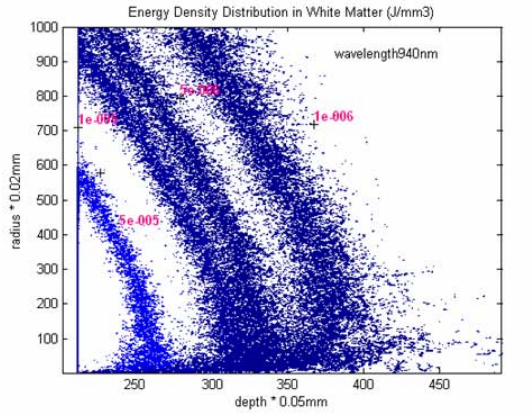


Fig. 5: Energy distribution of laser beam 940nm in white matter

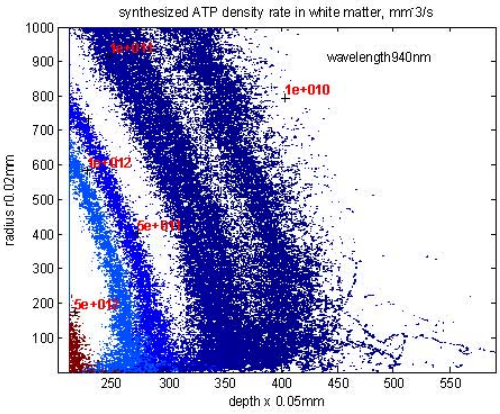


Fig. 6: Rate of ATP concentration synthesized in white matter when irradiated with laser beam of 940 nm

3.3. Advantage of drug detoxification by applying laser acupuncture.

One of the most popular methods for drug detoxification is using orally administered drug, called Methadone. Methadone is also a drug causing addiction, but with less serious withdrawing symptoms. So Methadone is used to replace heroin or cocaine and gradually the quantity of methadone used is decreased until the addicts do not depend on drug any more.

Besides using medicine for detoxification, acupuncture has been applied in some countries, included China, United Kingdom and the United States. The results have been reported with a remarkably low percentage of patients getting addicted again in comparison to the method using medicine [3]. In Vietnam, acupuncture with needle as well as with semiconductor low power laser beam is applied to treat addicts. Based on the calculation of ATP synthesized in brain when irradiated by laser beam, we proposed an explanation of the advantage of acupuncture over medicine .

Researches on the mechanisms through which addiction drug affect the brain show that in the brain, there is a set of structures forming the reward path. The reward path consists of ventral tegmental area (VTA), nucleus accumbens (NA),

and prefrontal cortex. Ventral tegmental area VTA is connected with prefrontal cortex and nucleus (NA) and sends information to these structures through its neurons. People get good feelings when the reward path is activated by stimulating behaviors such as eating, drinking, receiving praises. Therefore, people have tendency to repeat these behaviors, which are vital for survival and progress of human beings. When using addiction drug, the reward path is affected in the way that people experience a state of euphoria, and become dependable on drug to satisfy the drug craving and also to avoid the withdrawal symptom. All addiction drugs cause the euphoric state by increasing dopamine at the synapses. Heroin increases dopamine release by inhibiting GABA, which inhibits the dopamine release. Cocaine increases dopamine by prevent the taking back dopamine from the synapse by binding to the dopamine transporters. One of the effects of addiction drug is that it causes a significant decrease cAMP, a molecule important for the activities of different hormones. To respond to this decrease, the quantity of enzyme adenylate cyclase, stimulating the formation of cAMP, needs to be increased to assure the normal level of cAMP in the body. Without addiction drug, it means that without the agent to decrease cAMP, the high quantity of enzyme adenylate cyclase leads to a significant increase in cAMP that is the cause of withdrawal symptoms. When treating drug addiction by acupuncture, as reported acupuncture causes endorphin release, which is a neurotransmitter found in the brain that have pain-relieving properties similar to morphine, also thought to be connected to physiological processes including euphoric feelings, appetite modulation. So having laser acupuncture, the addicts do not experience the withdrawal symptoms. As calculated, photon energy of 633nm, 850nm, 940nm laser beam is enough to synthesize ATP and cAMP. With the increase of cAMP, the quantity of enzyme adenyl cyclase needs will be decreased and gradually returns to normal level. As a result, after finishing the application of laser acupuncture, body can create normal level of cAMP.

When realizing drug detoxification by using Methadone, the reward path is affected. Therefore after detoxification, the percentage of becoming again addicted is rather high. Meanwhile, acupuncture do not lead to addiction, so it has no effects to the reward path, and this may be an explanation for the low percentage of becoming addicted again.

4. Conclusion

From the results obtained by simulating the propagation of photons in brain, we could derive following conclusions :

- Laser of infrared wavelengths can penetrate and affect white matter region, activate the neural transmission.
- Laser beam of wavelength 940nm can stimulate brain more in the radical direction, while laser beam of wavelength 850nm has the deepest penetration. Therefore a combination of these two wavelengths could increase the treatment efficiency.
- Infrared laser beam can stimulate to synthesized ATP and then cAMP. With the increase in cAMP, the quantity of enzyme adenylate cyclase will be decreased and return to normal level, which leads to the normal activities of the brain.

- Laser acupuncture regenerates the normal operation of brain without causing addiction. Therefore the percentage of becoming addicted again is rather low in comparison to the case of detoxification with medicine such as Methadone. .

References

1. http://omlc.ogi.edu/classroom/ece532
2. Tuan VO Dinh, Biomedical Photonics Handbook, SPIE Press, 2002
3. Tran Thi Ngọc Dung, Tran Minh Thai, Applications of Low Power, Infrared Semiconductor Laser into Acupuncture – Quantitative Approach, Proceedings of 'International Workshop on Photonics and Applications', Hanoi, 5-8 April, 2004.
4. Smith and McKenna; Michael Smith, MD, Foreword. The Lincoln Clinic Program: An Alternative Approach to Detoxification Treatment, Bronx, New York, July 1992.
5. http://www.nida.nih.gov/pubs/teaching/Teaching3/Teaching2.html

3.4 Reliability of results

Figure 1 indicates a very good agreement between theoretic and experimental results. However, we observed also that this linear feature is clearer with larger pump pulse duration. This is related to power density on the wall of the flashlamp.

The total pulsed lamp's spectral output distribution is determined by the power density $\boldsymbol{J}$ defined by $\boldsymbol{J} = E_{in}/(\tau_p\ S)$, where τ_p is the pulse duration and S is the internal surface area of the lamp's discharge region. In the pulsed xenon flashlamp spectral output, line spectra in the near infrared are more dominant at lower power densities of around 2 500 W/cm^2, while at power densities of 25 000 W/cm^2, the continuous radiation in the visible dominates.

Therefore, the linear feature of the output-input characteristics take place only when flashlamp power densities are low (below 7500 W/cm^2), that mean pump pulse duration is large. In addition, large pulse duration ensures the laser to operate at lower inverted population and emission threshold. That also means, at short pulse durations, pump pulse areas A are non-linear functions of the input energy.

A small difference between the result in Figure 1 and in the Figure 3 is due to the fact that the optical loss in our case is 36.7% while in the case of [4] is 31%. Thus, our laser emission threshold is also about 1.5 Joules larger than [4].

4. Conclusion

We report, an empirical method in determining the electrical energy stored in the discharge capacitance of a erbium glass laser operating in pulsed mode, pumped by flashlamp and low laser energy. The main idea of this method, is to calculate the zero-order term of the linear output-input energy characteristics and the 0,0762 *invariant* value of the ratio pump pulse area and the energy stored in the discharge capacitance. The results are given in the forms of relations and simple data which are convenient for the design and research of this kind of laser.

Using this method, we have designed and constructed a erbium glass laser operating in the Q-switch mode with output energy of 5-8 mJ. The agreement of our theoretic and experimental results are fairly good [2].

References

1. W. Koechner - *Solid-State Laser Engineering*.- New York: Springer-Verlag, 1999.
2. Tuan Ta Van, Khoi Giang Manh and Dong Nguyen Van - *Some aspects of the passively Q-switched flashlamp pumped erbium glass laser design*.
   Proceeding of the 9-th Asia Pacific Physics Conference (9th APPC), Hanoi, Vietnam, October 25-31/2004.
3. V.P. Gapontsev, S.M. Matitsin, A.A. Isinev and V.B. Kravchenko, - *Erbium glass laser and their applications.* - Opt. and Laser Technol., pp 189 -196, Aug. 1982.
4. M. Lukač and M. Marincek. - *Energy Storage and Heat Deposition in Flashlamp-Pumped Sensitized Erbium Glass lasers* - IEEE J. Quantum Electron. QE-26, 1779 (1990).

$$\frac{dn}{dt} = -2cn\phi\sigma_g + W_p\left(n_0 - n\right) \quad (1)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = cn\phi\sigma_g - \frac{\phi}{t_{cav}} \quad (2)$$

where $n = n_2 - n_1$ is the population inversion (n_2 and n_1 are the densities of Er^{+3} in respectively the excited laser level, and the ground level); ϕ is the foton density in the resonator; σ_g is the probability for the stimulated emission (gain cross-section); n_0 is the density of Er^{+3},($n_0 = n_1 + n_2$); c is the speed of light; $t_{cav} = t_r/\gamma$ is the decay time of photon in the resonator; t_r is the time of a single round-trip passage, $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ is the fractional photon loss in a single passage, $\gamma_1 = -\ln R$ is the fraction of photons emitted as the useful output of the device and R is the reflectivity of the output mirror, $\gamma_2 = L$ is the incidental loss. Below we describe in stead of W_p the pumping process is described by the total *pumping pulse area A,* defined as the integral of the pump rate over the pump pulse duration τ_p [4]:

$$A = \int W_p dt \quad (3)$$

In the free-oscillation laser mode, it is assumed that for a particular pumping configuration the pump pulse area depends only on the input electrical energy ($A = A(E_{in})$) but not on the inversion population n or photon density ϕ. For simplicity, the pump pulse is approximated by a square pulse of duration T and a constant amplitude W_0 (i.e., $A = W_0T$). It should be noted that in the case of slow sensitizer-erbium ion energy transfer processes that are present in erbium glasses the duration T is not proportional to the flashlamp pulse duration τ_p.

Below threshold, the photon density ϕ is very small and the stimulated emission term in (1) can be ignored. We assume that, initially all ions are in the ground state and therefore $n(t = 0) = -n_0$. The inversion density after the onset of a pump pulse therefore changes in time as:

$$n(t) = n_0[1 - 2\exp(-W_0t)] \quad (4)$$

The lasing threshold inversion density $n_{th} = \gamma/(2l_g\sigma_g)$, where l_g is the length of the laser rod, is reached in a time t_{th} when the pump area equals the threshold area A_{th}:

$$A_{th} = \left|\ln\left(\frac{n_0 - n_{th}}{2n_0}\right)\right| = \left|\ln\frac{1}{2}\left(1 - \frac{\gamma}{G_0}\right)\right| \quad (5)$$

where G_0 is the maximum small-signal gain $G_0 = 2l_g\sigma_g n_0$ for the case when all laser ions are in the excited state.

In the case when the total pump pulse area A exceeds the threshold area A_{th}, the pumping process still continues after reaching the threshold inversion n_{th}. The difference $A - A_{th}$ is in this case used up for laser oscillation. During the laser oscillation, (i.e $t_{th} \le t \le T$), the relation (1) becomes:

$$\frac{dn}{dt} = -2cn_{th}\phi\sigma_g + W_p\left(n_0 - n_{th}\right) = 0 \quad (6)$$

In (6) we ignored relaxation oscillations, and therefore assumed a constant population inversion density n_{th} and a constant photon density ϕ. In reality, the output consists of a series of random spikes. The parameters n_{th} and ϕ must

therefore be considered as average values obtained over the whole laser pulse length. Since above threshold, $d\phi/dt = 0$, it follows from (2) that the laser output energy is equal to

$$E_{out} = V_g h\nu \frac{\gamma_1}{\gamma} \int_{t_{th}}^{T} \left(\frac{\phi}{t_c} \right) dt = V_g h\nu \frac{\gamma_1}{\gamma} \int_{t_{th}}^{T} c n_{th} \phi \sigma_g dt \quad (7)$$

where h is the Planck constant and V_g is the laser resonator volume, ν is the laser frequency. The ratio γ_1/γ takes into account that only the output losses contribute to the output laser energy. By combining (6) and (7), the following important relation between the output energy and the pump area is obtained:

$$E_{out} = \frac{1}{2} V_g h\nu \frac{\gamma_1}{\gamma} (n_0 - n_{th}) \int_{t_{th}}^{T} W_p dt = \frac{1}{2} V_g h\nu \frac{\gamma_1}{\gamma} (n_0 - n_{th}) \left[A(E_{in}) - A_{th} \right] (8)$$

2.2. Empirical relation

2.2.1. Linearization of the output-input characteristics

The relation (8) can be used by experimenters for determining characteristics of $E_{out}(E_{in})$. Obviously the output energy data E_{out} exist only above threshold, and thus the area $A(E_{in})$ is strictly speaking defined by relation (8) only for input energies above threshold. In our model, we assume too that the measured output energy data points can be fitted to a sufficiently low-order polymomial [4]:

$$E_{out}(E_{in}) = a_0 + a_1 E_{in} + a_2 E_{in}^2 + a_3 E_{in}^3 + \ldots \quad (9)$$

We also assume that the pump area below the particular laser threshold can be described by this polynomial too. The pump area in this case is obtained from:

$$A(E_{in}) = \frac{E_{out}(E_{in})}{B} + A_{th} \quad (10)$$

where,

$$B = \frac{1}{2} V_g h\nu \frac{\gamma_1}{\gamma} (n_0 - n_{th}) \quad (11)$$

In these expressions n_0 and G_0 must be calculated from the basic material properties, while γ_1 vµ V_g are measurable parameters. The unknown loss factor γ_2, and hence the total loss γ, can be either estimated from the known laser resonator properties, or calculated from the zero-order term a_0 of the polynomial $E(E_{in})$. Namely, substituting polynomial (9) into relation (8) the following transcendental relation is obtained:

$$a_0 = \frac{1}{2} V_g h\nu \frac{\gamma_1}{\gamma} (n_0 - n_{th}) A_{th} = \frac{1}{2} V_g h\nu n_0 \frac{\gamma_1}{\gamma} \left(1 - \frac{\gamma}{G_0} \right) \ln \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma}{G_0} \right) \right] (12)$$

Determination of $A(E_{in})$ from the energy output data above threshold is valid only when the pump area, and hence $E(E_{in})$ is a linear function of the input energy. This allows us to use the above relations for close threshold values of E_{in} . Then

$$E_{out}(E_{in}) \approx a_0 + a_1 E_{in} \quad (13)$$

and the linearization here is reduced to determining values of a_0 and a_1. We notice that:

- a_0 depends on the laser material and resonator properties and is independent of the particular pumping conditions. Therefore it is better in these situations to measure a_0 in a linear regime beforehand or to calculate it from the known parameters by the relation (12). The fit to the data in a non-linear regime can the be improved by first fixing the zero-order term to this previously obtained value first.
- Alternatively, from (10) and (13) we obtain:

$$A(E_{in}) = (a_1/B)E_{in} \qquad (14)$$

The linearization requirement forces the slope (a_1/B) of the characteristics to be an *invariant*. This means that, the relation (14) is a general feature for Er glass lasers having the same pump condition.

Determination of (a_1/B) is porformed as followed: since pump pulse area depends only on input energy $A=A(E_{in})$, in the determination of the characteristics pump pulse area versus input energy, we can use *any experimental data* for the characteristics output energy versus input energy as long as it satisfies the following conditions:

- It is a linear feature (at least in the near threshold region);
- For the same rod and flashlamp material.

We then can use the characteristics shown in the Figure 1 [4]. Fitting this characteristics to the relation (9), we obtain:

$$E_{out} = 5.33 \times 10^{-3}(E_{in} - 15{,}75)\ [\mathrm{J}] \qquad (15)$$

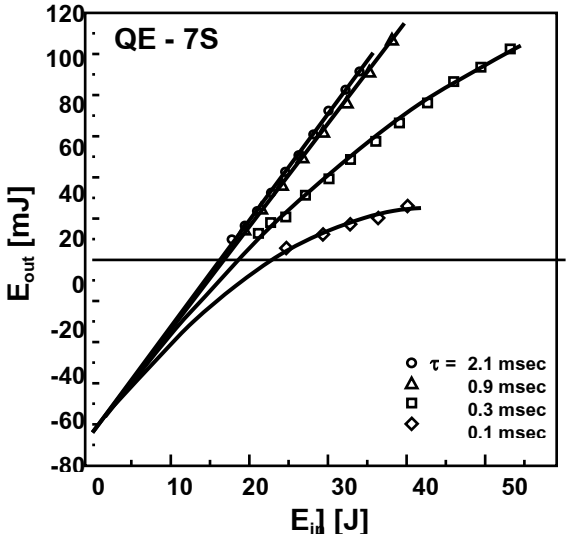


Figure 1. Output energy of a Er QE-7S glass laser at difference pump pulse durations [4]

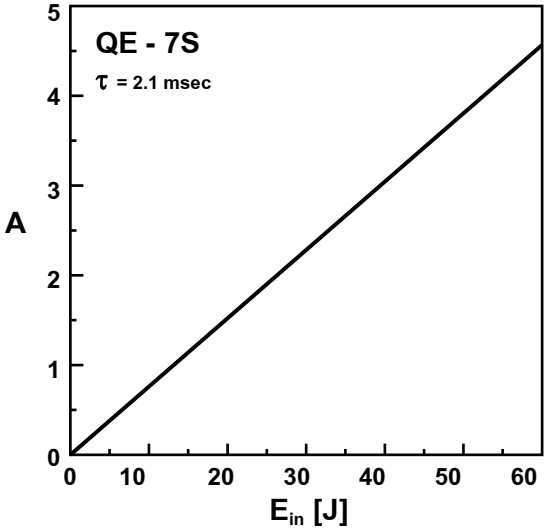


Figure 2. Pump pulse area of a erbium QE-7S glass laser having pump pulse duration τ_p = 2,1 ms.

Substuting relation (9) into relation (10) we get:

$$a_0 = B \times A_{th} \qquad (16)$$

$$A(E_{in}) = (a_1/B)E_{in} \qquad (17)$$

Similarly, from the relations (11), (15) and (14), we get: B=70 mJ, A_{th}=1.204 and a_1 = 0.00533. Then, the characteristics pump pulse area versus input energy will be (Fig.2):

$$A(E_{in}) = 0.0762E_{in}\ [\mathrm{J}] \qquad (18)$$

Thus:

$$(a_1/B) = 0{,}0762 \qquad (19)$$

2.2.2. Inversion density

Once $A(E_{in})$ is known, it is possible to calculate the inversion density under various conditions. When the lasing is inhibited by blocking the optical beam (for example, Q-switch), or by removing one or both of two resonator mirrors, the maximum normalized inverted population density $N = n/n_0$ that is achievable with a flashlamp pulse of input energy is obtained from the relation (4):

$$N = 1 - 2 \exp [- A(E_{in})] \qquad (20)$$

Relation (20) is valid only under the condition $W << \tau_p << \tau_{Er}$. The maximum energy stored in the inverted population E_{st} during a flashlamp pulse can be calculated from $E_{st} = E_{max}N_2$, where N_2 is the normalized upper laser level population, $N_2 = (N + 1)/2$, and $E_{max} = V_g h \nu n_0$ is the maximum energy that can be stored in the inverted population.

3. Results and discussion

3.1. Calculation steps in the construction of a output-input characteristics

We compute the following quantities successively by their respective relations:

1. Ratio between output energy and above threshold pump area, B, by relation (11).
2. Zero-order term of the output energy, a_0, by the relation (12).
3. Threshold pump area, A_{th}, by the relation (5).
4. Coefficient of the first-order term of the output energy, a_1, by the relation (19).
5. Pump area correlative with initial inversion density, $A(E_{Pn})$, by the relation(13).
6. Laser energy in the free-oscillation mode, $E(E_{Pn})$, by the relation (10).
7. Input electrical energy on the discharge capacitance, E_{Pn}, by the relation (17).
8. Flashlamp pump pulse duration.
9. Construction of the output-input characteristics: $E_{out} = E(E_{Pn})$

3.2. Comparison with experimental results

We try to apply the relation (12) for the experimental conditions similar to those M. Lukač and M. Marincek [4]. A cylindrical 3 × 50 mm QE-7S laser rod was pumped by a 3 mm bore, 40 mm arc length xenon flashlamp with the cerium-doped quartz envelope. Since, for short duration pump pulses, pump pulse area is a non-linear function of input energy, the flashlamp was chosen to work under a long duration pulse (τ_p = 2.1 ms) and low power density condition (below 7500 W/cm^2). The optical resonator is consisted of two flat mirrors with a separation of 14.5 cm, the output mirror reflectivity of 85%, and the optical loss γ_2 = 0,15. Experimental results are shown in the Figure1.

Using the relation (12) with $n_0 = 1\times10^{19}$ cm^{-3}, $\sigma_g = 8\times10^{-21}$ cm^2, $\gamma_1 = - \ln(0.85) = 0.16$ and $\gamma_2 = 0.15$, we obtain $a_0 = - 84$ mJ. It is observed an agreement between experimental and calculated results.

3.3. An example

After linearization we can write the output-input characteristics of an erbium glass laser in the form of:

$$E_{out} = a_0 + a_1 E_{in} \qquad (21)$$

The parameters for determination of this characteristics under our designed conditions are listed in the Table 1.

Using the results from the Table 1, we get the output-input characteristics of our laser operating in a free-oscillation mode as Figure 3:

$$E(E_{bn}) = 5{,}7 \times 10^{-3} (E_{in} - 17{,}2) \qquad (22)$$

Table 1. Parameters related to characteristics output energy versus input energy

Parameter	***Symbol***	***Unit***	***Source***	***Value***
Wave length	λ	μm	given	1.54
Photon energy	$h\nu$	10^{-19}J	$E_f \approx 1.987/\lambda$	1.29
Laser pulse energy at the Q-Switch mode	E	mJ	given	5-8
Effectiv absorption section of the laser material	σ_g	cm^2	[1]	8×10^{-21}
Output mirror reflectivity	R_{opt}	-	[2]	0.8
Output mirror useful loss	γ_1	-	$-\ln(R_{opt})$	0.223
Optical loss	γ_2, L_R	-	[2]	0.144
Total loss (not including Q-switch)	γ	-	$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$	0.367
Maximum gain	G_0		$G_0 = 2l_g\sigma_g n_0$	0.8
Density of ion Er^{+3}	n_0	$10^{19}cm^{-3}$	Catalogue	1
Laser rod length	l_g	cm	compact	5
Laser rod diameter	ϕ_g	cm	compact	0.3
laser rod volume	V_g	cm^3	$V_g = l_g(\pi\phi_g^2/4)$	0.3535
Threshold inversion density	n_{th}	$10^{19}cm^{-3}$	[2]	0.46
Initial inversion density	n_i	$10^{19}cm^{-3}$	[2]	0.9
Final inversion density	n_f	$10^{19}cm^{-3}$	[2]	0.18
Ratio output energy and above threshold pump area	B	mJ	Relation (11)	75
Zero-order term of the output energy	a_0	mJ	Relation (12)	-98
Coefficient of the first-order term of the output energy	a_1	-	Relation (19)	0.0057
Threshold pump area	A_{th}	-	Relation (5)	1.307
Pump area correlative with initial inversion density	$A(E_{bn})$	-	Relation (20)	2.996
Laser energy in the free-oscillation mode	$E(E_{bn})$	mJ	Relation (10)	127
Input electrical energy on the discharge capacitance	E_{bn}	J	Relation (17)	**39.3**
Flashlamp pump pulse duration	t_p	ms	-	**2.1**

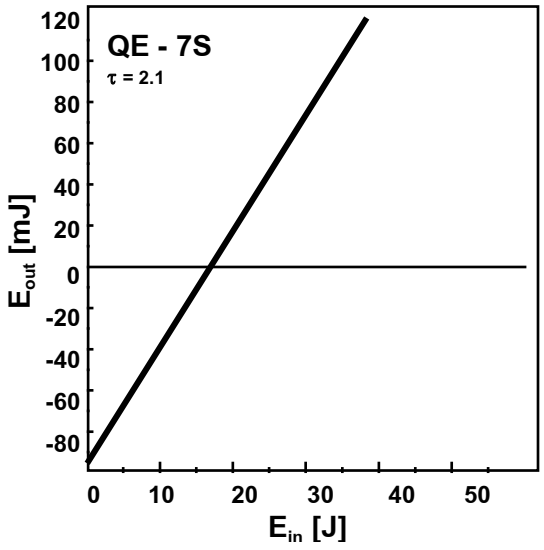


Figure 3. Characteristics output energy of a erbium QE-7S glass laser with τ_p = 2,1 ms

3.4 Reliability of results

Figure 1 indicates a very good agreement between theoretic and experimental results. However, we observed also that this linear feature is clearer with larger pump pulse duration. This is related to power density on the wall of the flashlamp.

The total pulsed lamp's spectral output distribution is determined by the power density $\boldsymbol{J}$ defined by $\boldsymbol{J} = E_{in}/(\tau_p\ S)$, where τ_p is the pulse duration and S is the internal surface area of the lamp's discharge region. In the pulsed xenon flashlamp spectral output, line spectra in the near infrared are more dominant at lower power densities of around 2 500 W/cm^2, while at power densities of 25 000 W/cm^2, the continuous radiation in the visible dominates.

Therefore, the linear feature of the output-input characteristics take place only when flashlamp power densities are low (below 7500 W/cm^2), that mean pump pulse duration is large. In addition, large pulse duration ensures the laser to operate at lower inverted population and emission threshold. That also means, at short pulse durations, pump pulse areas A are non-linear functions of the input energy.

A small difference between the result in Figure 1 and in the Figure 3 is due to the fact that the optical loss in our case is 36.7% while in the case of [4] is 31%. Thus, our laser emission threshold is also about 1.5 Joules larger than [4].

4. Conclusion

We report, an empirical method in determining the electrical energy stored in the discharge capacitance of a erbium glass laser operating in pulsed mode, pumped by flashlamp and low laser energy. The main idea of this method, is to calculate the zero-order term of the linear output-input energy characteristics and the 0,0762 *invariant* value of the ratio pump pulse area and the energy stored in the discharge capacitance. The results are given in the forms of relations and simple data which are convenient for the design and research of this kind of laser.

Using this method, we have designed and constructed a erbium glass laser operating in the Q-switch mode with output energy of 5-8 mJ. The agreement of our theoretic and experimental results are fairly good [2].

References

1. W. Koechner - *Solid-State Laser Engineering*.- New York: Springer-Verlag, 1999.
2. Tuan Ta Van, Khoi Giang Manh and Dong Nguyen Van - *Some aspects of the passively Q-switched flashlamp pumped erbium glass laser design*.
   Proceeding of the 9-th Asia Pacific Physics Conference (9th APPC), Hanoi, Vietnam, October 25-31/2004.
3. V.P. Gapontsev, S.M. Matitsin, A.A. Isinev and V.B. Kravchenko, - *Erbium glass laser and their applications.* - Opt. and Laser Technol., pp 189 -196, Aug. 1982.
4. M. Lukač and M. Marincek. - *Energy Storage and Heat Deposition in Flashlamp-Pumped Sensitized Erbium Glass lasers* - IEEE J. Quantum Electron. QE-26, 1779 (1990).

OPTICAL TECHNIQUES FOR THE INVESTIGATION OF DEFECTS IN HIGH POWER LASER DIODES

Tran Quoc Tien* **and Jens W. Tomm**

Max-Born Institute for Nonlinear Optics and Short Pulse Spectroscopy, Max-Born-Str. 2A, 12489, Berlin, Germany

Abstract: We discuss the application of a number of optical techniques to detect and analyze defects in high-power laser diodes. Laser Beam Induced Current (LBIC) scanning is used as a quick screening method. For gaining more detailed information, the photocurrent technique (spatially and spectrally resolved) is employed. Based on the application of these techniques, defects are localized and characteristics of them are determined. The results involve: distributions of defects along high power laser diode arrays, the evolution of defects during device operation, the localization of defects within waveguides of high power red-emitting lasers, and an analysis of the interplay between defects and packaging induced strain in cm-bar high-power diode laser arrays. This type of all-optical analysis can also be extended to other semiconductor devices.

Keywords: *defects, high power laser diodes, optical techniques, packaging induced strain,*

1. Introduction

High-power laser diodes (HPLD) belong to the group of 'low-cost light sources' that recently had been achieved power conversion efficiency of more than 73% [1]. This efficiency makes them potentially attractive for many bulk applications, such as material processing, solid-state laser pumping, medical application and display. However, their long-term reliability remains still a critical issue. In the reasons that influence degradation of HPLD, defect problem play an important role. During the degradation process, the defects are created and correlate directly with other failure reasons. Thus the studies about defects always are urgently needed.

In this paper, we will present the investigation of defects in HPLD done by a number of optical techniques. Photocurrent (PC), Laser-Beam-Induced-Current (LBIC) and Near-field Optical Beam Induced Current (NOBIC) measurements were performed on 808nm HPLD "cm-bar" with 400μm width Large Optical Cavity emitter and 650nm Broad-Area 100μm emitter stripe width red-emitting HPLD, see Ref. [2,3] for more detail. Based on the experimental results, we will discuss about localization and characteristics of defect, such as, distributions of defects along HPLD arrays, the evolution of defects during device operation, the localization of

* E-mail: tran@mbi-berlin.de

defects within waveguides of high power red-emitting lasers, and the interplay between defects and packaging induced strain in cm-bar HPLD arrays. These results gain knowledge about defects in HPLDs and show potential non-destructive methods to study reliability of optoelectronic devices in general.

2. Experimental methods

PC spectra were measured by Fourier-Transform (FT) spectrometer. The setup remains the same as for a FT-based transmission measurement but the regular sample is replaced by HPLD that will be analysed. PC signal that generated from devices must be amplified by broad-band preamplifier and return afterwards into the spectrometer. FT-PC spectra can reach signal-to-noise ratios in order of 10^3 - 10^5 and provide spectral range from visible to mid-infrared (with a white light excitation source). In scanning measurements, spatial resolution can be reduced to about 30 μm. A more description of the technique sees Ref. [4]. LBIC is another well known way to use the photoelectric properties of semiconductor devices as an analytical tool. In LBIC setup, excitation is a monochromatic light (laser) beam that is different with "white light" source in PC. If the excitation is used for efficient creation of non-equilibrium carrier pairs only, the laser wavelength must be chosen above the energy gap of the structure that will be investigated. For defect visualization, we can use special excitation wavelength that allows a selective excitation. LBIC provides a resolution ~ 1 μm. From the point of view of non-equilibrium carrier generation Near-field Optical Beam Induced Current (NOBIC) is almost the same as LBIC with the only difference, that the laser spot as excitation source is replaced by aperture of a fiber tip of a Near-field-Scanning Optical Microscope (NSOM). So the size of the excited region may be substantially reduced beyond the diffraction limit. Spatial resolution of about 150 nm is achieved in this way [5]. PC, LBIC and NOBIC can perform scanning or mapping measurements that provide information for analyzing of device characteristics.

3. Results and Discussion

Fig.1 (left), the 633 nm LBIC scan reveals the lateral structure of the pristine 25 emitter-array A via generation of non-equilibrium carrier pairs, which are separated within the gradient of the potential at the pn-junction and thus generate a PC. The 830 nm photons are able to ionize only defects that have energy states within the QW bandgap, resulting in initially localized non-equilibrium carriers. Thermionic emission, however, frees them subsequently. Thus a defect-related PC generates the LBIC signal at this wavelength [2]. In the right side of Fig. 1, the PC spectra map of array A, in a photon energy range just below the onset of the QW absorption edge at 1.543 eV corresponding to the emission wavelength of 808 nm, confirm the peak positions that appeared in LBIC, i.e., emitter number 6 and 8. The absorption along the white line at 830 nm in Fig.1. (right) between 2 and 4 mm, one finds qualitatively the same information as obtained by the LBIC scan measured at an excitation wavelength of 830 nm in Fig.1. (left).

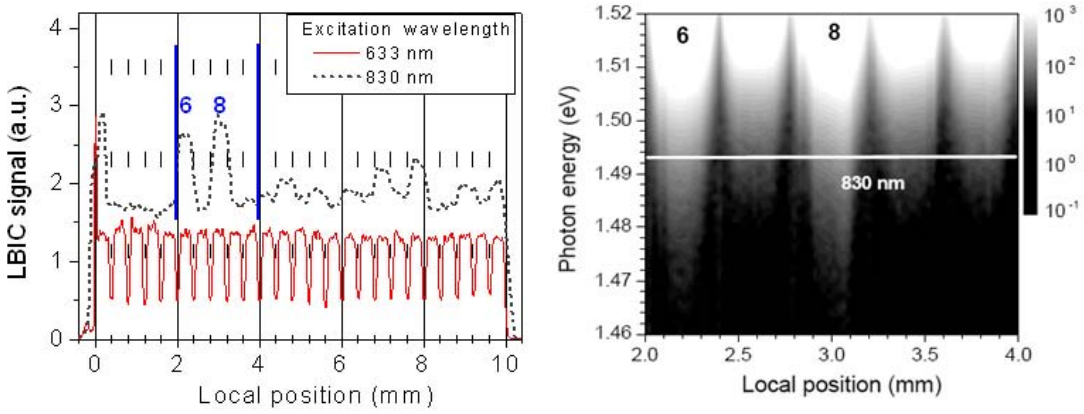


Figure 1. LBIC scans along HPLD array A measured at 633 and 830 nm excitation wavelength, solid and dotted line, respectively (left). PC spectra monitored along 5 emitters marked on LBIC (number 6-10) of HPLD array A (right). The gray-scale represents the magnitude of the PC signal on a logarithmic scale. The white line marks the photon energy corresponding to a wavelength of 830 nm.

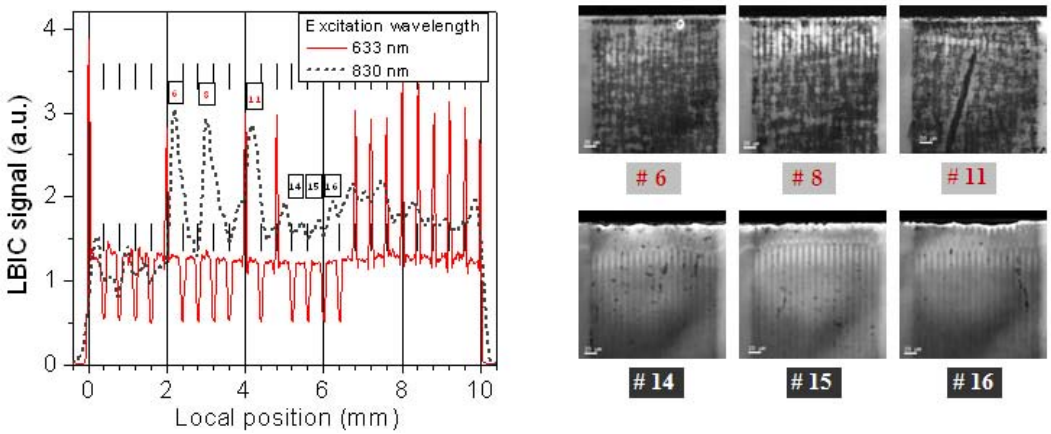


Figure 2. LBIC scans along HPLD array B (left) similar to the array A. Panchromatic CL images from exemplarily selected emitters (emitter number marked on LBIC picture) showing and not showing 830 nm LBIC peaks. The width of the imaged areas is 225 µm.

Fig. 2 shows LBIC data obtained at similar conditions for array B. Again, the 830 nm LBIC scan exhibits pronounced peaks at specific emitters of the array. Careful analysis of the emission properties of both pristine devices A and B after burn-in below (electroluminescence-EL) and above threshold (lasing) have not revealed any unusual emission properties of these emitters. In particular, they have not shown any indication of degradation, such as reduced emission or even dark line defects. Device A was operated for 1000 h, and afterwards emitter failures appear. It turns out that exactly those emitters fail that have formerly shown the peaks in the 830 nm LBIC scan. In order to get insight into the microscopic origin of the gradual aging processes, array B was opened before any further operation by removing the n-side metallization using a special etching technique [6]. The optical active cavity of all 25 emitters was inspected from the top by panchromatic cathodoluminescence (CL) [7]. CL images from exemplarily selected emitters characterized either by the presence (number 6, 8 and 11) or the absence (number 14, 15 and 16) of 830 nm LBIC peaks, respectively. Obviously, these two groups of images differ systematically. Arrays of dark spots are observed at the emitters exhibiting 830 nm LBIC peaks, whereas the other group of emitters shows a rather

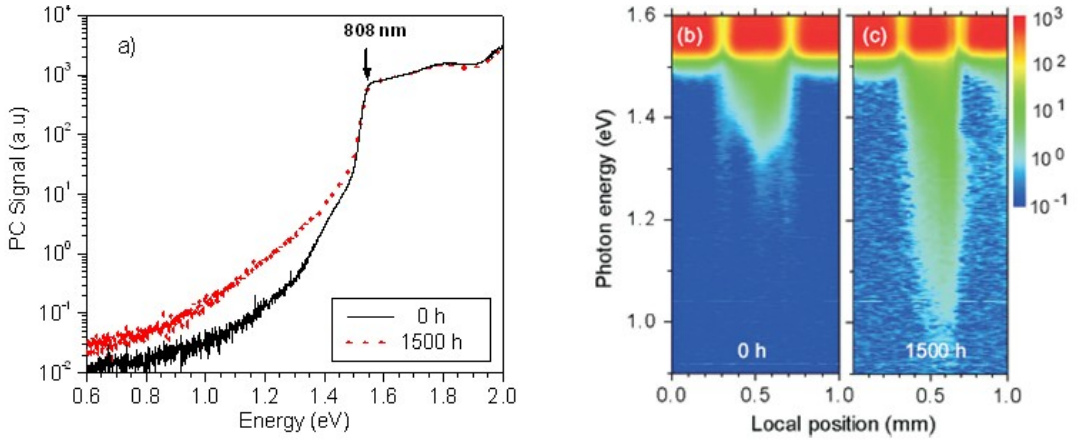


Figure 3. Micro-PC spectra from single emitters of a HPLD array. (a) shows µPC-spectra from the center of one emitter of an array before (0 h) and after 1500 h of aging. The arrow at 1.543 eV marks the spectral position of the 1hh-1e transition that is also responsible for lasing. (b) and (c) display 42 µPC spectra along an emitter and parts of the neighboring ones at 0 and 1500 h, respectively.

uniform CL pattern free of dark regions. Monochromatic CL images clearly show that the dark spots are localized in the QW, whereas the cladding and confinement layers are free of defects.

Fig. 3 (a) shows the µPC-spectrum from the center of one emitter of an array before (0 h) and after 1500 hours of aging. This particular emitter is selected as subject of our study because of the initial presence of several deep-level defect transitions that shown as shoulders at photon energies below the onset of the QW absorption at 1.543 eV (808 nm). Despite this clear evidence for the initial presence of defects this emitter did not contain any detectable dark line defects, as verified by inspection of the spontaneous emission (EL). At this stage also lasing did not differ from the behavior of other emitters of the same array. Fig.3. (b) and (c) each display 42 µPC spectra along the considered emitter in center and parts of the neighboring ones after 0-hour and 1500-hour operation, respectively. A clear increase of the defect bands at photon energies below 1.543 eV with aging is seen for the emitter in the center and, though less pronounced, also for the right-most one.

Fig.4 present our results on the spatial localization of the deep level defects observed in a red device. The device was investigated after certain operation time. LBIC data, obtained for resonant defect level excitation, are reported in Fig 4 (b). A substantial increase of the deep level defect-related PC during device operation is observed in the active region, i.e. underneath the metallized emitter stripe. Thus, there is a clear correlation between the stripe region, which experienced the load during operation, and the creation of operation-induced deep level defects. Following this ‘rough’ lateral localization along x-direction, Fig.4 (c) and (d) provide now the vertical localization by NOBIC on an nm-scale. This is essential for our line of argument, because, e.g., also the 0.4 µm thick highly doped p-GaAs contact layer is another likely candidate for generation or accumulation of deep level defects during high-power operation. Since this contact layer is separated from the QW by only 1.1 µm, see Fig.4 (a), LBIC data would not allow for an unambiguous assignment. For this particular NOBIC experiment, we use the red device after 55 h of operation, in order to avoid measurements (and alignment) before and after device aging. As ‘pristine’ reference area serves a region outside

the emitter stripe, which has not been affected by the high current density during the 55 h of operation; see circles in Fig.4 (a). NOBIC-scans are taken at an excitation wavelength of 633 nm and 730 nm. The first one provides interband excitation of the QW, whereas 730 nm matches the maximum of the absorption band of the defect band, which starts at 450 meV below the QW band edge. Comparing the normalized Fig. 4 (c) and (d), the most striking feature is a 2.3 fold increase in the deep level defect contribution to the photocurrent in the 'aged area' below the emitter stripes with respect to that in the 'pristine' reference area.

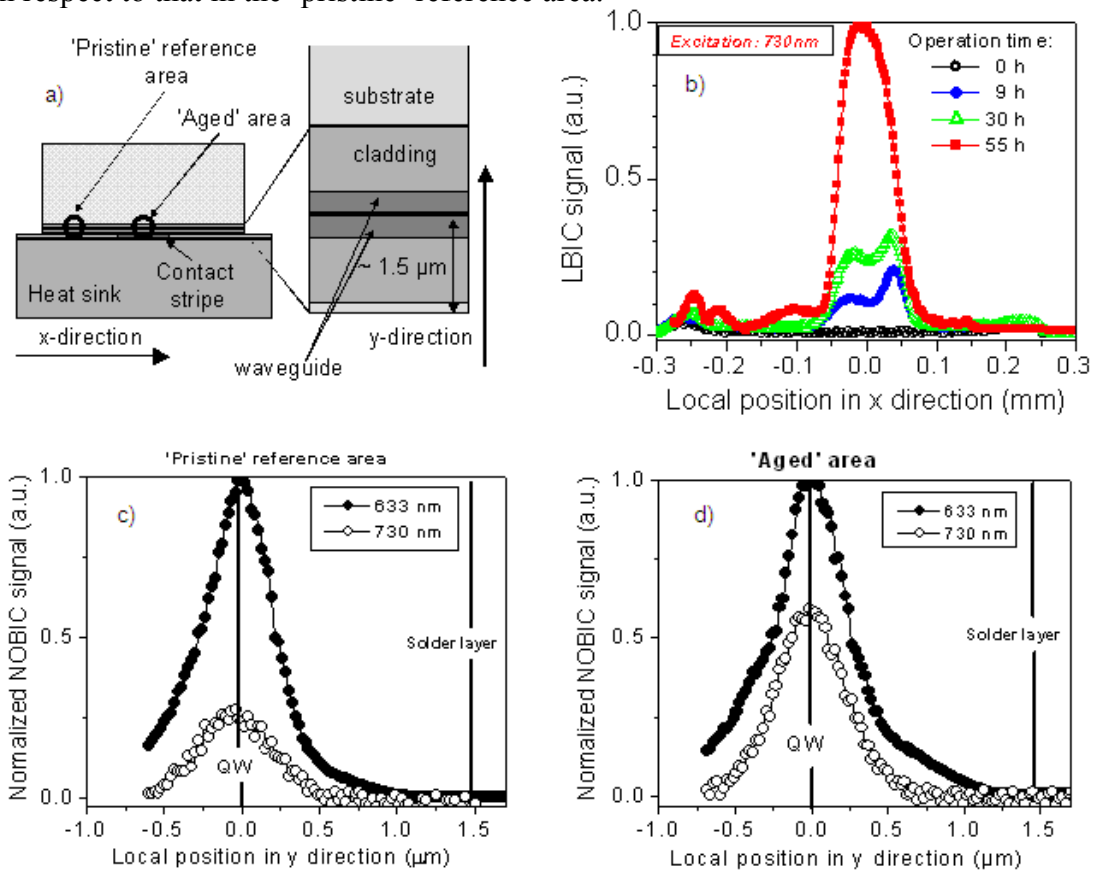


Figure 4. a) Schematic diagram of the front view of a red-emitting HPLD and epitaxial layer sequence of the laser structure; b) LBIC scans taken at 730 nm along the front facet of the device monitored after certain hours of regular operation at 0.9A cw; c) and d) NOBIC scans parallel to the growth direction across the active region of the device. Full circles and open circles represent data obtained at excitation wavelengths of 633 nm and 730 nm respectively. The scan was extended across the solder layer to the heat sink in order to ensure that even the highly doped GaAs-contact layer is completely

The raw data for spectroscopic strain analysis at the considered emitters (that shown in Fig.3) are introduced in Fig. 5 (a) and (b). These data are extracted from the µPC spectra as described in Ref. [8]. Figure 2 (a) shows µPL data taken from traces along the substrate. Here we plot the PL peak position, which is influenced by both, the hh-e and the lh-e bulk transitions in the substrate. The µPL scans clearly show that there are no residual strain fields in the substrate. This finding is important for our further discussion, excluding that a dislocation line, e.g. related to a V-defect in the substrate, might have caused the defect accumulation in the emitter [9]. Strain values in Fig.5 (c), (d) and (e) are calculated from the shift of 1hh-1e transition with method described in Ref. [10]. Fig. 5 shows a completely

different behavior of midgap levels (detected at 0.6-0.9 eV), shallower deep levels (detected at 1.2-1.3 eV), and shallow defects and band-tail states (detected at 1.45-1.50 eV). From Fig. 5 we conclude:

- Device operation time increases the midgap level concentration substantially; in the case of Fig.5 (e) by a factor of 3. Generally, there is no correlation between the midgap-level concentration and the strain at various locations in the emitter.
- For transitions via shallow defects and band-tail states, the situation appears to be quite different; see Fig.5(c). The change in strain is caused here by the coactions of two independent parameters: local position and device age. Remarkably, linear fits to data sets, the pristine and the aged devices result in nearly identical fit parameters, see Fig.5(c). From such a uniform strain-defect relationship, we conclude that the creation

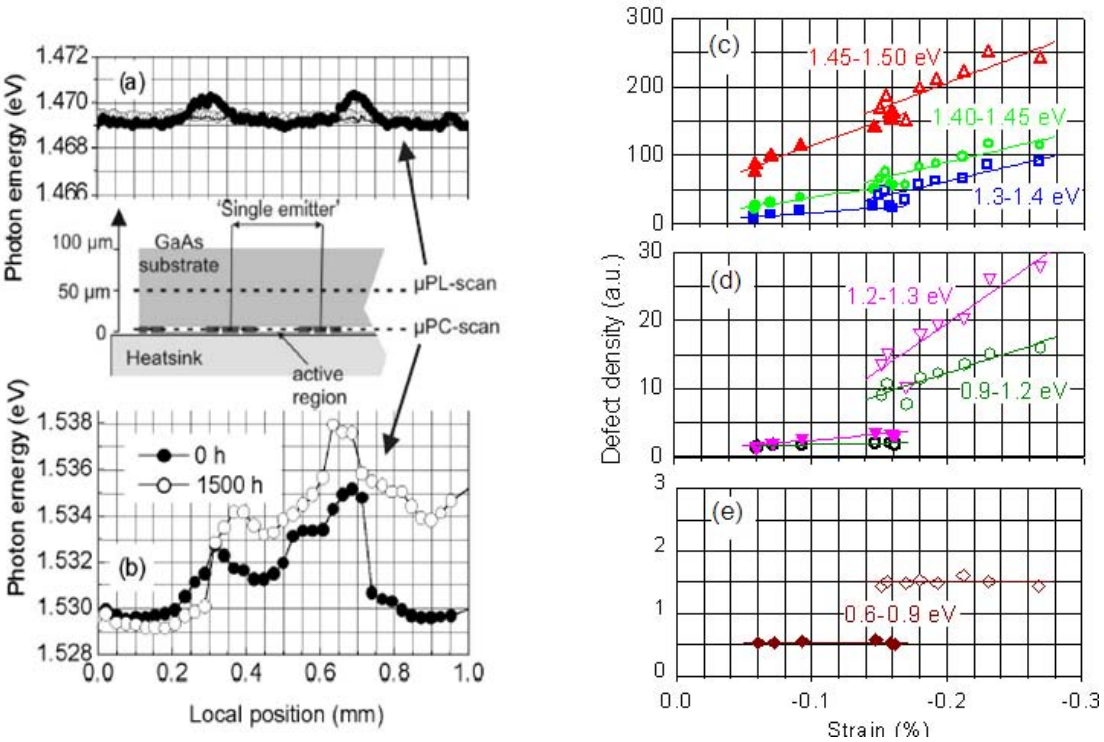


Figure 5. (a) shows µPL peak-positions extracted by fitting the luminescence spectra. Full circles indicate data measured at a trace 10 µm away from the active region, open circles and the full line refer to data taken at 30 and 50 µm, respectively. The µPC data given in (b) represent the spectral position of the 1hh-1e transition in the QW along the emitter before and after aging. (c), (d) and (e) show local defects absorption versus local strain. The plot shows the spread of the defect-related µPC signal for the different channels within one device versus the strain determined from the spectral position of the 1hh-1e transition at the corresponding local position. Full symbols represent data obtained at 0 hours, open symbols mark data measured in the same spectral range after 1500 hours of operation. The analysis includes those local positions only, which are located underneath the metallized stripe of the central emitter. The lines are linear fits to the corresponding data.

of shallow defects and band tail states is strongly correlated with the strain, regardless of its origin.

One expects a linear defect relationship, such as the one in Fig.5 (c), if strain fields grow due to subsequent defect creation. Thus, we consider the additional creation of shallow defects and band-tail states as the driving force. An alternative

scenario is to hold external stresses responsible for defect creation [9]. Under such circumstances, even strain thresholds were observed in the process of defect creation, i.e. a non-linear behavior. Our present results show that different strain-defect-relationships can coexist if different defects are created simultaneously by device operation.

4. Conclusions

We have presented optical techniques, namely PC, LBIC and NOBIC to investigate defects in HPLDs. Beside that some complementary measurements, e.g. EL and CL had been done to clarify the results. By these methods, we can study defects and their properties such as localization, evolution or interplay with other characteristics. The particular results show: distributions of defects along HPLD arrays, the evolution of defects during device operation, the localization of defects within waveguides of high power red-emitting lasers, and the interplay between defects and packaging induced strain in cm-bar HPLD arrays. Another aspect of this paper is discussion about methodology. LBIC technique demonstrates quick efficient screening tool with potential for predicting of device failure. Nevertheless, more detail information for understanding of defect nature only achieve by PC measurement with spectral and spatial resolved. An optimum method must be chosen via requirements of study goal. This type of all-optical analysis can also be extended to other semiconductor devices.

Acknowledgement

This work was partly funded by European Union within projects POWERPACK and WWW. BRIGHT.EU contracts IST-2000-29447 and 511 722 respectively.

References

1. A. Knigge, G. Erbert, J. Jönsson, W. Pittroff, R. Staske, B. Sumpf, M. Weyers, G. Tränkle, *Electron. Lett.* **5**, 250 (2005)
2. T. Q. Tien, A. Gerhardt, S. Schwirzke-Schaaf, J. W. Tomm, M. Pommiès, M. Avella, J. Jiménez, M. Oudart, J. Nagle, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 211110 (2005).
3. C. Ropers, T. Q. Tien, C. Lienau, J. W. Tomm, P. Brick, N. Linder, B. Mayer, M. Müller, S. Tautz, W. Schmid, *Appl. Phys. Lett.* **88**. 133513 (2006).
4. J. W. Tomm, A. Bärwolff, A. Jaeger, T. Elsaesser, J. Bollmann, W. T. Masselink, A. Gerhard, J. Donecker, *J. Appl. Phys.* **84**, 1325 (1998).
5. A. Richter, J.W. Tomm, C. Lienau and J. Luft, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3981 (1996)
6. M. Pommiès, M. Avella, G. Patriarche, M. Bettiati, G. Hallais, J. Jiménez, *Eur. Phys. J: Appl. Phys.* **27**, 465 (2004).
7. M. Pommiès, M. Avella, E. Canovas, J. Jiménez, T. Fillardet, M. Oudart, J. Nagle, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131103 (2005).
8. J. W. Tomm, R. Müller, A. Bärwolff, T. Elsaesser, D. Lorenzen, F. X. Daiminger, A. Gerhardt, and J. Donecker, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3908-3910 (1998).
9. T. Q. Tien, J. W. Tomm, M. Oudart, J. Nagle, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 111908 (2005).
10. M. L. Biermann, S. Duran, K. Peterson, A. Gerhardt, J. W. Tomm, W. Trzeciakowski, A. Bercha, *J. Appl. Phys*. **96**, 4056-4065 (2004).

RANDOM LASER IN ZNO POWDER

Nguyen The Binh, Nguyen Van Hao, Nguyen Thi Hang,
Duong Vu Truong, Pham Van Thin

Hanoi University of Science, VNU, 334 Nguyen Trai Road, Thanh Xuan , Hanoi

Abstract: The microlasers have potential applications in integrated photonic circuits. The fabrication of the conventional microlasers including microdisk laser, microsphere laser…requires expensive crystal growth and micro-fabrication facilities. The demonstration of random lasers opens up the possibility of using disordered medium as alternative sources of microlasers. The physical mechanism of optical confinement is based on the Anderson localization of light in a random medium of micrometer-scale. An active random medium can be obtained in forms of thin film, powder or cluster. We studied to use ZnO powder as an amplifying random medium. The stimulated emission and lasing from ZnO powder pumped by Nitrogen laser was observed. The results and discussions will be represented in this report.

1. Introduction

In recent years, there have been substantial efforts to study random lasers in form of semiconductor thin films, clusters and powders. It has been demonstrated that in a disordered medium, strong and recurrent scattering helps in forming closed-loop-feed back paths which results in lasing instead of traditional laser well-defined cavities. If the amplification along such a loop path exceeds the loss, lasers oscillation could occur in the loop which serves as a laser resonator. The requirement of the phase shift along the loop being equal a multiple of 2π determines the oscillation frequencies.[1,2] The main requirement to observe this random laser is that the scattering mean free path should be equal or less than the emission wavelength. The photon localization in this case is similar to Anderson localization of electron in disordered systems. The key condition to realize a random laser is the simultaneous realization of strong scattering and high gain. Among several semiconductor materials, ZnO is a wide-gap material which has attracted great interest because of its potential to produce efficient blue and ultra-violet-light-emitting lasers. Optically pumped stimulated emission (SE) has been observed by many researchers from ZnO epitaxial layers grown by a variety of methods. The demonstration of SE with excitonic origin paves the way for the realization of blue-violet laser diodes based on ZnO. Excitonic emission may be realized for ZnO due to its large exciton binding energy (~ 60 meV). Exciton-exciton scattering-induced stimulated emission is very important for the realization of low- threshold lasers [1,5,6]. ZnO material has several helpful properties for lasing in blue-violet region such as band gap of 3.3eV, tunable from 2.8 to3.3eV

and 3.3 to 4eV by alloying with CdO and MgO respectively, large exciton binding energy of 60meV and low power threshold for optical pumping at room temperature. In this paper, we reported our experimental research on random laser from ZnO powder.

2. Experimental set up

Our samples are made from the ZnO powder (99,9% pure, Mers, Germany) pressed under a pressure of 4 tonnes during 5 minutes and then sintered at 1000^o C during 5h. The ZnO pellet was bound by methanol and has form of a disk with diameter of 10mm and thickness of 3mm. The experimental set up to observe simulated emission and lasing from ZnO samples is presented in Fig.1. The samples were optically pumped by N_2 pulsed laser (337nm wavelength; 500KW peak power; 6ns pulse width). The pump beam could be focused on the sample surface in different directions and the simulated emission was obtained by GDM1000 double grating monochromator coupling with computer. The output signal from GDM-1000 momochromator was detected by R- 928 PMT (Hamamatsu, Japan) and TDS-2014 Tektronix oscilloscope.

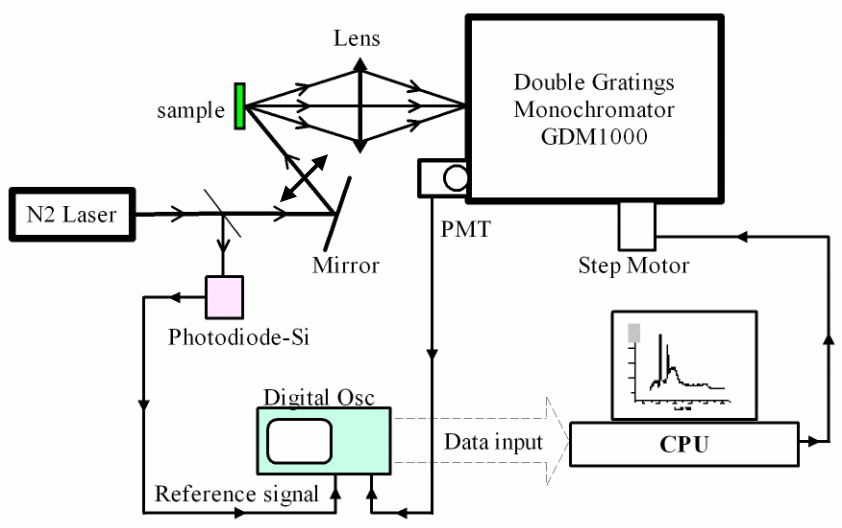


Fig.1: Experimental set up

3. Results and discussions

In the first step, we measured X-ray spectrum of the ZnO sample prepared as about -mentioned. The obtained X-ray spectrum shows a polycrystalline structure with random orientation.(Fig 2).

Then, we observed the fluorescence emission from the ZnO sample. The fluorescence spectra of ZnO pellet excited by Nitrogen laser are quite different to the fluorescence spectrum excited by lamp. The Fig.3 shows the fluorescence spectra of the ZnO sample pumped by N_2 laser in our experimental arrangement and pumped by lamp (Jobin Yvon)

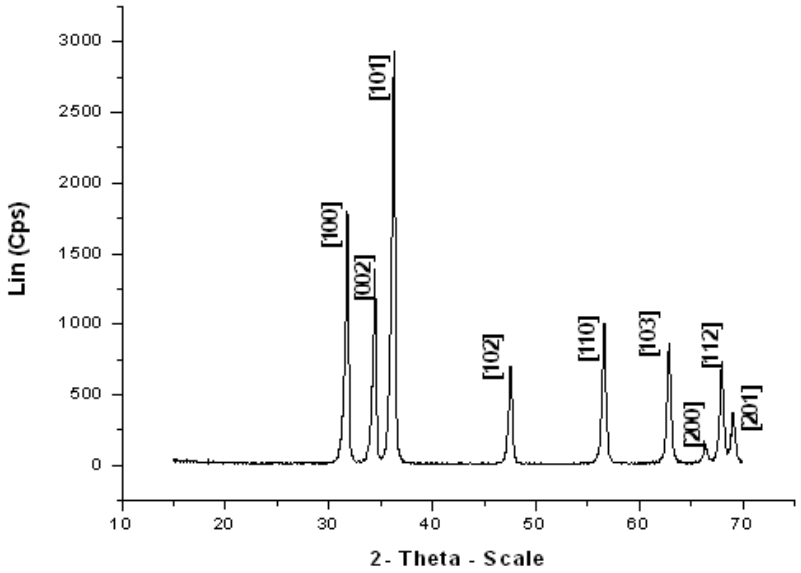
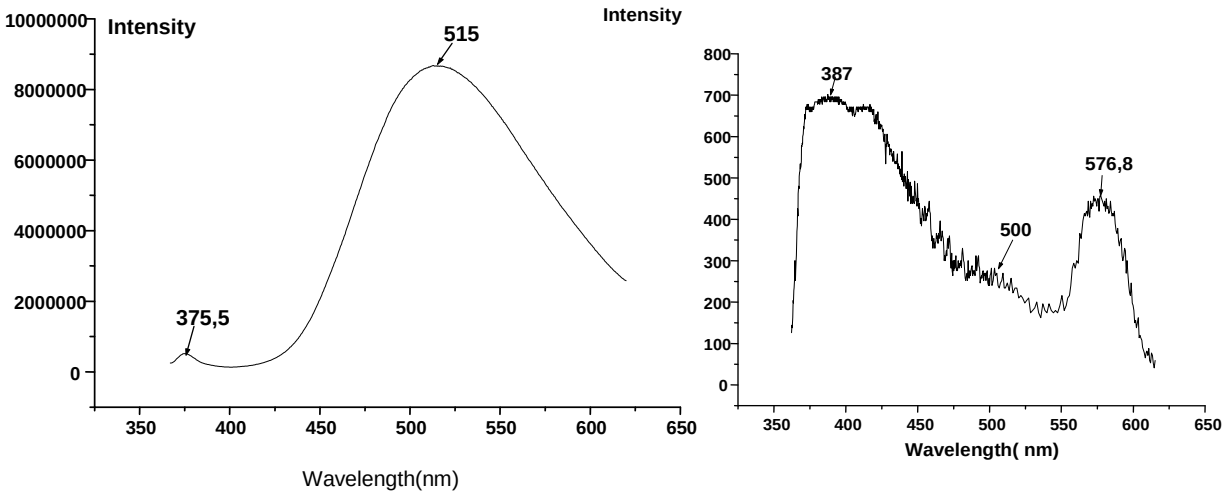


Fig.2: X-ray spectrum of the ZnO sample

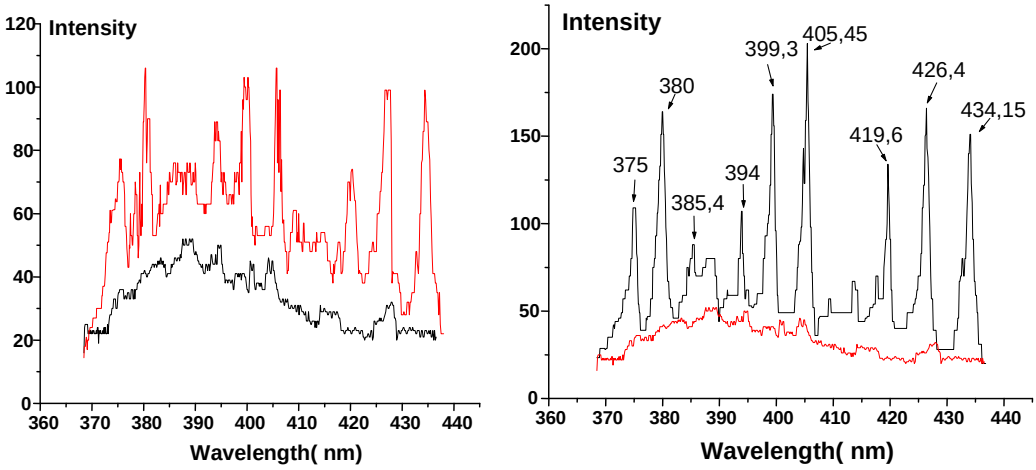


(a) (b)

Fig.3: The fluorescence spectra of ZnO sample excited by lamp (a) and by N_2 laser (b)

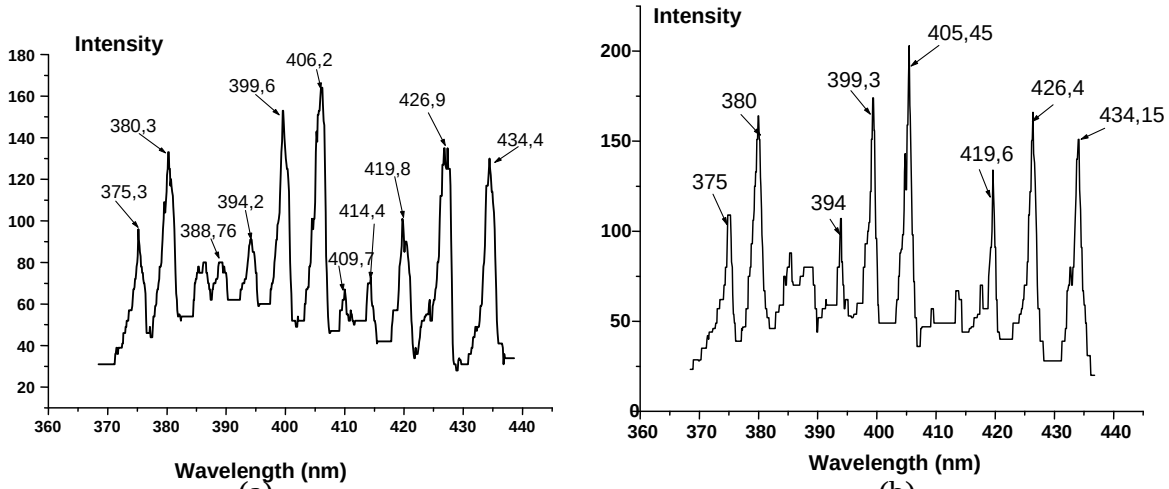
The much stronger 375-430nm red-broaden emission band excited by N_2 laser suggests a stimulated emission with excitonic origin occurred .The SE peak was attributed to exciton-exciton scattering and lies below the free-exciton energy by an exciton binding energy plus the mean kinetic energy $3/2.k_BT$ where k_BT is the thermal energy [6]. The observed red -broaden band (375-430nmnm) may be explained by the fact that the inelastic exciton-exciton scattering leaves in an excited state which in turn reduces the emission energy of the recombining exciton [1,12]

In order to separate spontaneous emission from stimulated one at higher excitation intensities we observed the stimulated emission at the moment delayed about 250ns from the first fluorescence emission. The spectra of discrete lasing modes were obtained above a determined threshold (Fig 4).



(a) (b)

Fig. 4: The spectra of discrete lasing modes from the ZnO sample.
a- Excitation density of 900 KW/cm^2 and 1400KW/cm^2.
b- Excitation density of 900 KW/cm^2 and 1800KW/cm^2 .



(a) (b)

Fig.5: Laser emission spectra with different observation angles. Angle between the observation direction and the normal of sample surface is 0^o (a) and 45^o (b). The incident angle of the pumped beam is 45 .

At excitation densities above the threshold (900KW/cm^2), many narrow peaks were observed in the emission spectrum. The line width of these speaks is about 1nm. The wavelength spacing between two peaks estimates about 6-7nm. According to laser resonator theory, mode spacing for a cavity of length d is given by:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{2d(n - \lambda_0 \frac{dn}{d\lambda})}$$

where n is the index of refraction at λ_0 and $dn/d\lambda$ is index dispersion. Using this equation we could calculate the cavity length (d~6μm). This evidence of longitudinal mode shows the lasing action in our experiments.

In order to evaluate the average particle size we took the scanning electron microscope (SEM) image of our ZnO sanples. The average size of ZnO particle is about 300nm - 400nm inside these ZnO pellets. With the average particle size, the

scattering mean free path becomes equal or shorter than the wavelength and the closed loop paths could be formed to serve as a laser resonator. Laser emission from these resonators results in a number of discrete narrow peaks in the obtained emission spectrum.

Unlike a conventional laser, laser emission from the semiconductor powder including ZnO could be observed in all directions. The Fig.5 shows the laser emission spectra with different observation angles.

The lasing mode in different directions are different because the formation of different cavities could have different out put directions. As shown in Fig.5, the peaks were shifted and the peak intensities changed .

4. Conclusion

We have prepared successfully the suitable ZnO pellets for random laser and observed discrete lasing modes due to recurrent light scattering in ZnO powder pumped by Nitrogen laser. The lasing threshold was also determined. This result supports us to continue our studies of random laser in form of ZnO semiconductor thin films and clusters.

The demonstration of random lasers opens up the possibility of using disordered semiconductor micro-structures as alternative sources of coherent light emission. Studies of ZnO random laser have potential applications in integrated photonic circuits, photonic crystals, micro-sensors…

Acknowledgements

This work was supported by the Key Natural Science Research Program (Project QG-TD 06-02) of Vietnam National University (VNU).

References

1. H.Cao and J.Y Xu Appl.Phys.Lett.vol 76 N 21 page 2997-2999 (2000)
2. S.H Chang and S.T.Ho Phys. Rev. Lett. Vol 84 N24 page 5584-5586 (2000)
3. P.Yang, H.Yan, S.Mao...Adv.Funct. Mater.N5, page 323-331.(2000)
4. Peidong Yang,Haoquan Yan… Adv.Funct.Mater 12,No 5(2002)
5. U.Ozgur,Ya.I.Alivov,C.Liu…. Journal of Applied Physics 98,041301 (2005)
6. Diederik S.Wiersma Phys.Rev. E vol.54.N4 page 4256-4264(1996)
7. H.Cao, Y.G Zhao Phys.Rev. Lett. Vol.82, N.11 page 2278-280(1999)
8. Gijs van Soest, Makoto Tomita and Ad Lagendijk Optics Lett. Vol.24 N.5 P.306-308(1998)
9. R.K Thareja, A.Mitra Appl.Phys.B 71,181-184 (2000)
10. H.Cao. Y.Zhao, H.C Ong,T.Ho... Appl. Phys.Lett. Vol.73,N25p.3656-3658(1998)
11. Rachida Dalichaouch, J.P. Amstrong,S Schultz... Letters to Nature Vol.354p.53-55(1991)
12. Ozgur et al. J.Appl.Phys 98 (2005)

PHÁT TRIỂN MỘT THIẾT BỊ ĐO "TỨC THỜI" ĐỘ DÀI CỦA XUNG LASER CỰC NGẮN CÓ TẦN SỐ LẶP LẠI CAO

Đỗ Quốc Khánh, Nguyễn Trọng Nghĩa, Đoàn Hoài Sơn, Lê Quang Phương và Nguyễn Đại Hưng

Trung tâm Điện tử học lượng tử, Viện Vật lý và Điện tử, Viện KHCN Việt Nam

10 phố Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

Tóm tắt: Một thiết bị đo "tức thời" độ dài thời gian của các xung laser cực ngắn (<100 ps) có tần số lặp lại xung cao đã được nghiên cứu, thiết kế và phát triển thành công tại Việt Nam. Thiết bị dựa trên nguyên tắc của hệ đo tự tương quan (autocorrelation), độ dài của một nhánh giao thoa kế đã được thay đổi tuyến tính và được biến điệu bởi một cặp gương quay với tần số quay mong muốn (Hz). Thiết bị đã được sử dụng thành công để đo các độ dài xung laser ngắn hơn 100 ps và phục vụ cho việc tối ưu hoạt động của các hệ laser rắn mode-locking Nd:YVO_4 phát xung 10 ps, tần số lặp lại 30-100 MHz được bơm liên tục bằng laser bán dẫn.

1. Mở đầu

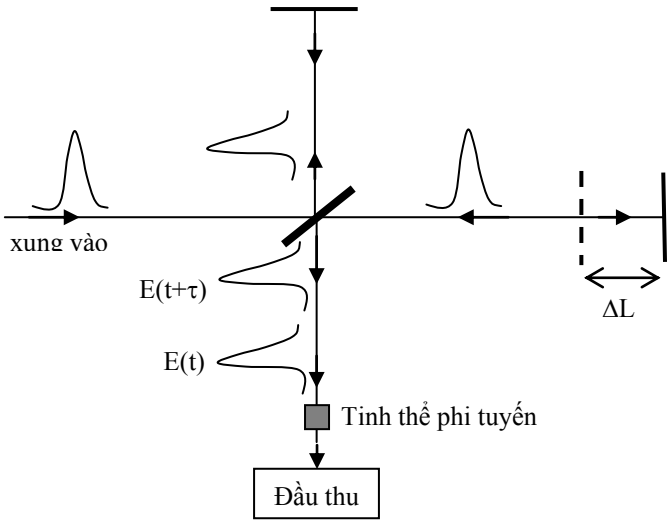
Các laser xung ngắn đang đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu các quá trình động học xảy ra nhanh, đòi hỏi phân giải về thời gian trong các lĩnh vực vật lý, sinh học, hoá học… Do hạn chế về băng tần của các thiết bị và linh kiện điện tử, chúng khó có thể cho phép ta đo trực tiếp độ rộng các xung laser cực ngắn (<100 ps). Một số phương pháp quang học phi tuyến đã được sử dụng trong các phòng thí nghiệm để đo độ dài của xung laser ngắn như các phương pháp phát hoạ ba bậc hai, huỳnh quang hấp thụ hai photon và van Kerr quang học [1-4]. Các phương pháp này được xây dựng trên hai cơ sở: *Hàm tương quan (correlation functions) và sự biến đổi thời gian – không gian.* Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các tính toán lý thuyết, thiết kế và chế tạo thiết bị đo trực tiếp và "tức thời" độ rộng thời gian của các xung laser cực ngắn có tần số lặp lại cao.

2. Nguyên lý và tính toán thiết kế của thiết bị

2.1. Nguyên lý của phương pháp đo

Giả sử có hai tín hiệu được mô tả bởi hai hàm phụ thuộc thời gian F(t) và F'(t). Nếu ta đã biết một trong hai hàm đó, chẳng hạn hàm F'(t), thông qua việc xác định hàm tương quan (correlation function) G(τ):

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} F'(t)F(t+\tau)dt$$



Hình 1: Cấu hình giao thoa kế cơ bản để đo hàm tự tương quan [1].

chúng ta sẽ xác định được hàm còn lại F(t). Với các xung laser cực ngắn, người ta dùng xung laser để đo lường chính nó, vì vậy phương pháp này gọi là phương pháp xác định hàm tự tương quan [1].

Trong thực hiện phép đo, bằng cách nào đó ta tách xung laser cực ngắn thành hai xung giống nhau, chúng truyền đi theo hai đường khác nhau rồi tái hợp lại trong một cấu hình giao thoa (hình 1). Tín hiệu kết hợp của hai xung được ghi lại như một hàm của thời gian trễ τ giữa hai xung, biểu diễn mối tương quan giữa hai xung ở những thời điểm khác nhau và được gọi là hàm tự tương quan.

2.2. Thiết kế

Thiết kế cho thiết bị này đã được phân tích [2]. Xét cấu hình (hình 1), trong đó độ dài một nhánh của giao thoa kế Michelson được biến điệu bằng hệ gương quay M_1, M_2 (hình 2). Sau khi qua tấm chia chùm S, trong nhánh thứ nhất chùm sáng tới gương M_4, sau đó phản xạ lại và tới tinh thể phi tuyến KDP. Trong nhánh thứ hai, chùm sáng đến gương M_1, phản xạ tới gương M_2, tới gương M_3 sau đó phản xạ lại theo quang trình ban đầu và cùng tới tinh thể KDP. Tín hiệu 2ω - vết tự tương quan - được thu bằng nhân quang điện PM và được hiển thị trên dao động ký. Cần chú ý rằng: cấu hình này có thể đo vết tự tương quan cường độ hoặc vết tự tương quan giao thoa nhờ một sự thay đổi quang học đơn giản.

Khi quay hệ gương một góc θ, quang trình sẽ thay đổi một lượng ΔL là:

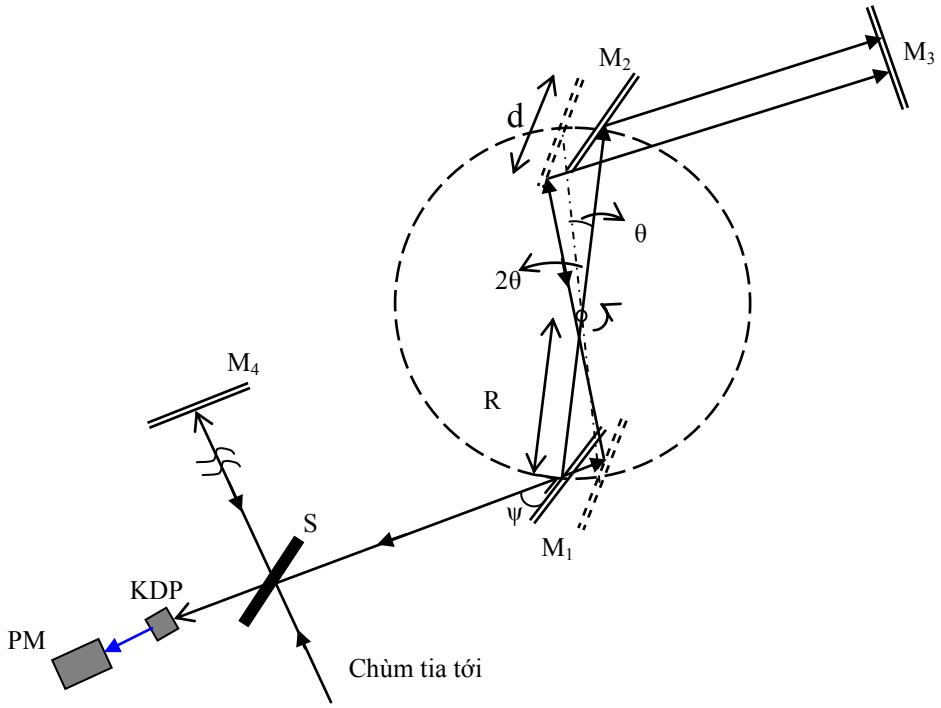
$$\Delta L = 2\Delta l = 4R\left[\sin 2\Psi \sin\theta - (1-\cos 2\Psi)(1-\cos\theta)\right] \qquad (1)$$

Đối với góc $\theta << \frac{\pi}{2}$ ta có:

$$\Delta L = 4R\theta\left[\sin 2\Psi - \frac{1}{2}\theta(1-\cos 2\Psi)\right] \qquad (2a)$$

Số hạng thứ hai trong ngoặc là bé nên có thể bỏ qua nó. Do đó, ta có

$$\Delta L \approx 4R\theta\sin 2\Psi \qquad (2b)$$



Hình 2: Sơ đồ nguyên lý hệ đo trực tiếp độ rộng xung laser cực ngắn [2].

Từ phương trình (2b) ta thấy với những góc quay θ bé thì ΔL phụ thuộc tuyến tính vào θ. Do đó, nếu hệ gương quay với một tần số góc đủ lớn (trên 20 Hz) thì vết tự tương quan được quét rất nhanh và trên màn hình dao động kí vết tự tương quan được hiển thị một cách "liên tục".

Do đường kính gương d<<R, gương M_2 chỉ cắt tia sáng khi góc quay nằm trong một giới hạn nhất định θ_{max}. Với góc θ_{max} bé, ta có:

$$\theta_{max} = \frac{d \sin \Psi}{R(2 - \cos 2\Psi)} \tag{3}$$

Hiệu quang trình lớn nhất có thể đạt được với một góc tới ψ cho trước là:

$$\Delta L \approx \frac{4d \sin 2\Psi \sin \Psi}{2 - \cos 2\Psi} \tag{4}$$

Với $\psi = \frac{\pi}{4}$ thì ΔL đạt giá trị lớn nhất và bằng:

$$\Delta L = \sqrt{2} d \tag{5}$$

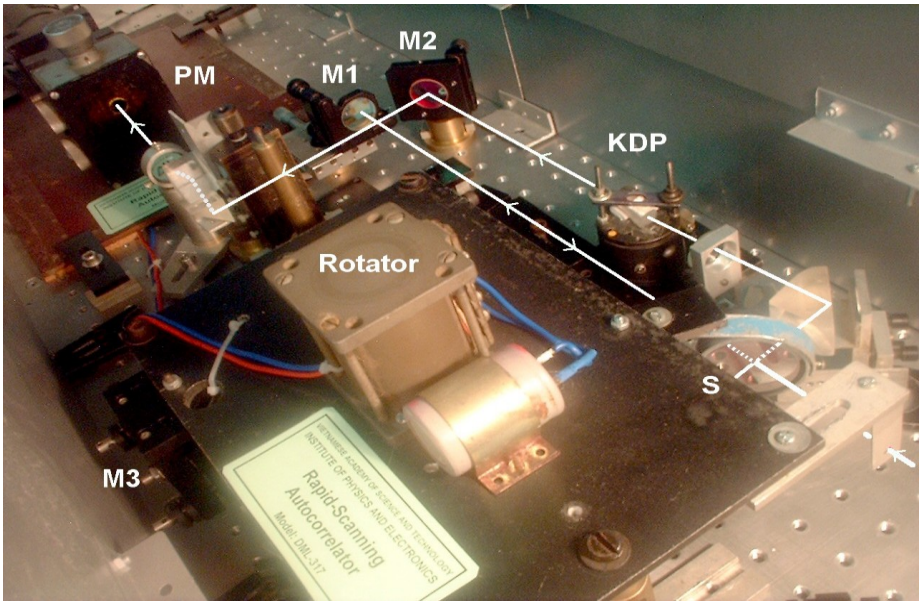
Thành phần thay đổi pha phi tuyến trên toàn dải quét có thể được xác định từ phương trình (2a) và nó có giá trị lớn nhất ứng với $\theta = \theta_{max}$

$$NL \approx \frac{d}{4R} \tan \Psi \frac{1 - \cos 2\Psi}{2 - \cos 2\Psi} \tag{6}$$

Khi $\psi = \frac{\pi}{4}$ ta có: $$NL \approx \frac{d}{8R} \tag{7}$$

3. Phát triển thiết bị

Dựa trên các kết quả thiết kế thu được trên, thiết bị đo được phát triển (hình 3), trong đó:



Hình 3: Thiết bị đo tức thời độ rộng xung laser cực ngắn. M-các gương phản xạ toàn phần; S- chia chùm 50/50; KDP- Tinh thể phi tuyến; PM- Nhân quang điện; Rotator- Động cơ quay gương biến điệu.

a) PM là nhân quang điện dùng để thu tín hiệu 2ω phát từ tinh thể phi tuyến.
b) Rotator là hệ gương quay gồm hai gương nhôm (hệ số phản xạ 98%, đường kính gương là d = 3 cm) được gắn ở hai đầu trục quay có bán kính R=7.5 cm) và động cơ quay mà tần số quay được điều khiển bởi điện thế.
c) KDP là tinh thể phi tuyến để phát họa ba bậc hai.
d) M_1 là gương phản xạ toàn phần với bước sóng 1064 nm.
e) S là gương chia chùm với hệ số phản xạ 50%.

3. Kết quả thực nghiệm

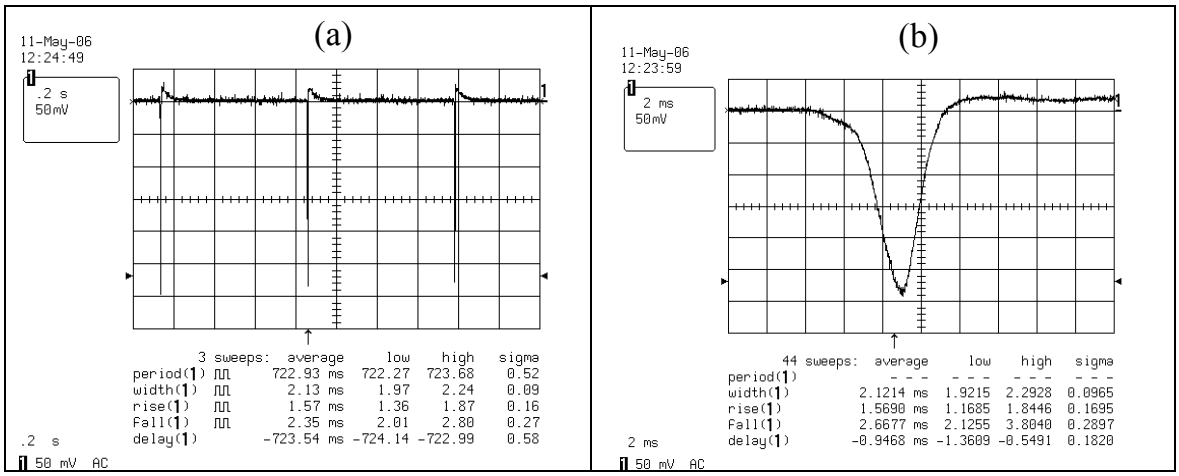
Với hệ đo vết tự tương quan được thiết kế và chế tạo như trên và sử dụng một dao động ký thông thường 20 MHz, thiết bị đo xung đã được sử dụng để đo và thu vết tự tương quan của các xung laser cực ngắn (cỡ 10 ps) được phát ra từ hệ laser Nd:YVO_4 mode-locking thụ động, tần số lặp lại 30-100 MHz, được bơm bằng laser bán dẫn [5].

Khi hệ gương quay với tần số f thì theo phương trình (2b) ta có mối liên hệ giữa độ rộng vết tự tương quan Δt thu được với độ rộng xung thực τ được cho bởi công thức sau với giả thiết xung laser có dạng $\text{sech}^2(t)$ và góc tới ban đầu $\psi = \pi/4$:

$$\Delta L = 4.R.\theta.\sin 2\psi \qquad (8)$$

$$\Rightarrow \Delta L = 8\pi.R.\sin 2\psi.f.\Delta t = 1{,}54.\tau.c \qquad (9)$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{8.\pi.R.\Delta t}{1{,}54.c.T} = \frac{2.\pi.}{1{,}54}\frac{\Delta t}{T}\,10^{-9}(s) \qquad (10)$$



Hình 4: Thiết bị làm việc tại tần số quay T1 (a) tương ứng với vết tự tương quan cường độ trên dao động kí của xung laser Nd:YVO_4 mode-locking (b)

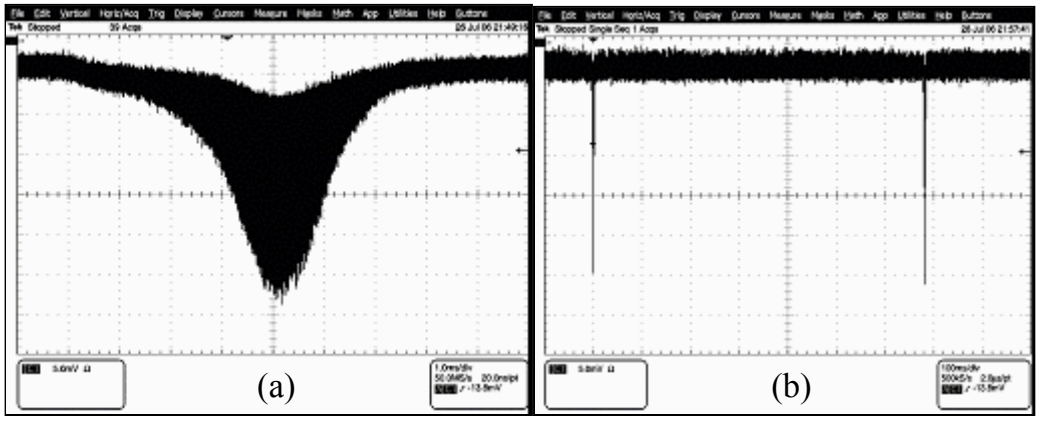
Trong đó: T là chu kì của hệ gương quay M_1 và M_2. R = 7.5 10^{-2} m là bán kính trục quay của hệ. Từ (10) thấy rằng, với tần số quay khác nhau vết tự tương quan có độ rộng khác nhau.

Trong trường hợp đo của hình 4, độ rộng xung là: 12,28 ps.

Trong ổn định cơ-quang cho phép, các phép đo đã được thực hiện ở những tần số quay khác nhau nhỏ hơn 5 Hz. Độ rộng trung bình của xung laser cần đo là 12,40 ps, với sai số là ± 0.36 ps (tương ứng ± 3%).

Thiết bị đo vết tự tương quan cường độ này, sau khi đơn giản chỉnh lại cấu hình quang học, cũng có thể hoạt động tốt ở chế độ đo vết tự tương quan giao thoa. Khi kết hợp với một dao động ký nhanh (100 MHz), thiết bị đã cho phép đo các vết tự tương quan của xung laser mode-locking (hình 5). Với phép đo vết tự tương quan giao thoa này, độ rộng xung laser thu được là 12,34 ps.

Như vậy, thông qua các vết tự tương quan cường độ hoặc giao thoa được thể hiện "liên tục" trên dao động kí, chúng ta xác định "tức thời" được độ rộng của các xung laser cần đo và do vậy, thiết bị đã được sử dụng hiệu quả để tối ưu hoạt động của các laser mode-locking được chế tạo [5].



Hình 5: Thiết bị làm việc ở chu kì quay T_2 (a) tương ứng với vết tự tương quan giao thoa của các xung laser Nd:YVO_4 mode-locking (b)

5. Kết luận

Chúng tôi đã phát triển thành công một thiết bị đo tức thời độ rộng xung laser cực ngắn có tần số lặp lại cao. Thiết bị có thể hoạt động ở cả hai chế độ: đo vết tự tương quan cường độ và vết tự tương quan giao thoa. Thiết bị đã được sử dụng để xác định và tối ưu hoạt động của các hệ laser Nd:YVO_4 mode-locking thụ động, phát xung ngắn 10 ps, tần số lặp lại 30-100 MHz, được bơm bằng laser bán dẫn. Dù có bị hạn chế về độ ổn định cơ-quang ở tần số quay cao, thiết bị đã hoạt động tốt ở tần số quay từ 1 ÷ 5 Hz với sai số phép đo ± 3%.

Lời cảm ơn

Các tác giả cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Chương trình Nghiên cứu Khoa học Cơ bản (Vật lý, N.4 033 06) và Chương trình Laser của Viện Khoa học Công Nghệ Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Claude Rulliere, *Femtosecond Laser Pulses,* Springer. Chap. 7, p.195 (2005)
2. Zafer A. Yasa, Nabil M. Amer, *Optics Communications,* Vol 36, p.406 (1981)
3. A. Watanabe, H. Saito et al. *Optics Communications*, Vol 69, p.405 (1989)
4. D.T. Reid, M. Padgett, C. McGowan et al., *Optic Letters,* Vol 22, p.233 (1997).
5. Do Q. Khanh, N. Trong Nghia, P. Long, Trinh D. Huy and Nguyen Dai Hung. *Proc. VI-th Nation. Confer. Phys.*, p.406 (2005)

MỘT PHƯƠNG ÁN CHẾ TẠO NGUỒN XUNG GỌN NHỎ CHO LASER RẮN KÍCH BẰNG ĐÈN FLASH

Giang Mạnh Khôi, Tạ Văn Tuân

Viện ứng dụng công nghệ(NACENTECH) - Bộ KH và CN.

1. Mở đầu

Với mục tiêu chế tạo Laser rắn Nd^+-YAG điều biến độ rộng xung thụ động bơm bằng đèn Flash phát ở chế độ xung có tần số lặp đến 6 Hz, có năng lượng khoảng 18 mJ compact. Mặt khác, thiết bị Laser cần cơ động với các điều kiện làm việc khác nhau nên nguồn điện chủ động có thể được cung cấp cho thiết bị là nguồn Ac qui DC 24 V. Để thực hiện mục tiêu này, chúng tôi cần phải thiết kế một bộ nguồn cung cấp năng lượng cho đèn flash của Laser Nd^+-YAG rất gọn, nhỏ và làm việc ổn định. Như các tài liệu [2], [3] đã chỉ ra rằng đèn flash làm việc ở chế độ simmer thì giảm được hệ số điện trở đèn, tăng kích thước phóng điện hồ quang, giảm cường độ dòng đỉnh phóng qua đèn. Điều đó làm tăng hiệu suất bơm của đèn, như vậy, tăng hiệu suất của Laser Nd-YAG. Việc chọn dòng Simmer phù hợp sẽ làm tăng hiệu suất của Laser và tăng thời gian sống của đèn.Trên cơ sở tính toán về lý thuyết và cũng phù hợp với các tài liệu đã báo cáo chúng tôi chọn Chế độ làm việc của bộ nguồn là chế độ Simmer cho đèn flash đã được I-on hoá bằng duy trì dòng nạp thấp giữa các xung dòng cao.

Trong bài này, chúng tôi trình bày sâu ảnh hưởng của dòng Simmer một chiều đến lối ra của Laser phát chế độ xung. Laser này có khả năng cho ra năng lượng trung bình cao (10 mJ) và có thể hoạt động tần số lặp cao (5 – 10 Hz). Khối nguồn cung cấp năng lượng cho đèn flash mô tả ở đây, đã được chúng tôi thiết kế để có thể tinh chỉnh các thông số xung dòng, độ rộng xung, cường độ xung dòng, tần số lặp dải rộng...phục vụ quá trình thực nghiệm được dễ dàng. Thực nghiệm đã chỉ ra rằng trở kháng đèn và đường kính hồ quang phụ thuộc vào giá trị dòng Simmer. Hiệu suất biến đổi tăng với dòng Simmer phù hợp để tăng kích thước phóng điện hồ quang.

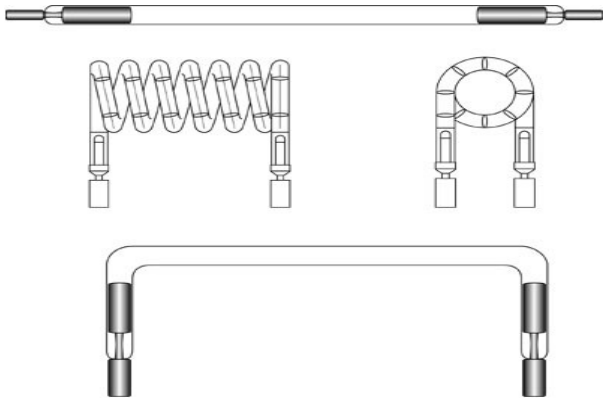
2. Lý thuyết

Đèn flash được sản xuất có nhiều hình dạng khác nhau (hình1), để chế tạo buồng cộng hưởng Laser Nd^+-YAG chúng tôi chọn loại đèn Xe-non hình dạng thẳng, chiều dài hồ quang 4,5 cm, kích thước vỏ 6 mm.

Mối quan hệ giữa điện áp trên đèn và dòng điện phóng qua đèn cho bởi phương trình: $U_0 = K_0 I_0$ *(1)*

Thông số trở kháng của đèn K_0 phụ thuộc vào kích thước hình học của đèn như chiều dài hồ quang l và kích thước d trong của đèn và phụ thuộc vào chất bên trong đèn (áp suất p và loại khí trong đèn), nếu khí là Xenon thi mối liên hệ của nó vào áp suất được tính (p được tính bằng torr):

$$K_0 = 1{,}27\ (p/450)^{0,2}\ l/d \qquad (2a)$$



Hình 1. Cấu tạo các loại đèn flash

Trong (2a) phần dương của đèn được coi là đã I-on hoá. Do kích thước hồ quang tức thời không đồng nhất với kích thước hình học bên trong của đèn, nên (2a) có thể nhận giá trị thấp hơn.

Kích thước bên trong của đèn liên hệ với kích thước hồ quang d_α theo công thức [3]:

$$K_0 = 1{,}27\ (p/450)^{0,2}\ l/d_\alpha \qquad (2b)$$

Do có giá trị cố định của p, l thì trở kháng của đèn phụ thuộc vào thông số d_α, chúng ta biến đổi lại thì:

$$d_\alpha = 1{,}27\ (p/450)^{0,2}\ l/\ K_0 \qquad (2c)$$

Sự biến đổi động của dòng phóng qua đèn phụ thuộc vào các yếu tố: Đèn, tụ, độ tự cảm và được mô tả bằng phương trình vi phân không tuyến tính do Goncz và các cộng sự đưa ra (ta sẽ mô tả sự phụ thuộc này ở phần sau).

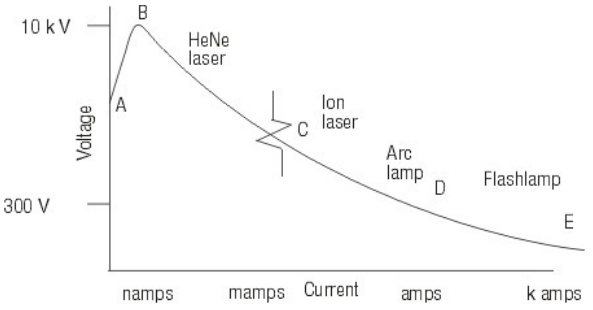
Thế lối ra U_0 bộ biến đổi xung điện phụ thuộc vào lối vào U_{in} và hệ số công suất D cho bởi phương trình: $U_0 = DU_{in}$ (3)

Dòng điện I_0 đi qua đèn có thể được điều khiển bởi hệ số D theo phương trình:

$$I_0 = K_v D^2 \qquad (4)$$

nó không tuyến tính (ở đây: $K_v = (V_{in=}/ K_0)^2$).

Thông số K_v phụ thuộc vào điện áp lối vào V_{in} và giá trị trở kháng của đèn K_0 ta có thể xem là một hằng số nếu như V_{in} = constant và đèn làm việc ở chế độ dòng cao.



Hình 2. Đặc trưng của của đèn flash nói chung. Vùng A-B gọi là vùng không dẫn điện, B-C vùng ion hoá chất khí, C-D vùng hồ quang, D-E vùng phát sáng. Vậy vùng chúng ta cần khảo sát kỹ là vùng C-D (chế độ Simmer).

Độ mấp mô của thế qua đèn phản ánh bởi lối ra của Laser là rất nhỏ khi ta chọn tần số làm việc của nguồn switching f_s (40 Khz trong thực nghiệm). Tổng mấp mô điện áp lối ra cho bởi: $\Delta V_0 / V_0 = 0{,}5\ \pi^2\ (1\text{-}D)(f_c/f_s)^2$ (5)
giá trị này là rất nhỏ khi sử dụng bộ lọc tần số thấp tính f_c thích hợp.

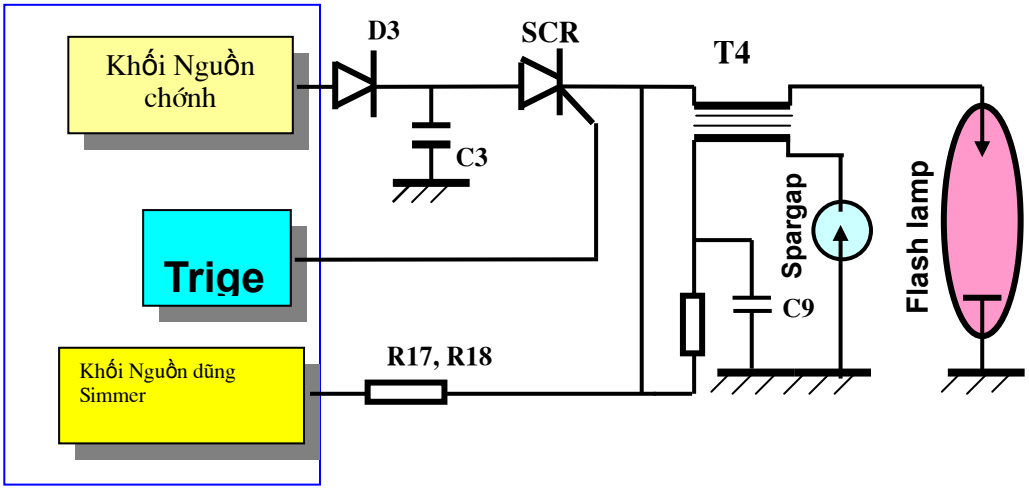
Cũng như vậy giá trị gợn sóng tính từ đỉnh- đỉnh của dòng qua đèn tính bởi:

$$\Delta I_0 / I_0 = 0{,}5\ \pi^2\ (1\text{-}D)(f_c/f_s)^2 \qquad (6)$$

Bằng cách chọn giá trị thích hợp của nguồn switching và tần số lọc thì đỉnh-đỉnh của dòng qua đèn có thể là không đáng kể khi làm thay đổi lối ra của Laser. Sử dụng bộ nguồn điện xung cấp cho đèn flash với các thông số xung thích hợp và có độ rộng xung phóng qua đèn tối ưu chúng ta có được một bộ nguồn gồm cả nguồn dòng Simmer cho Laser hoạt động phát ở chế độ xung.

3. Thiết kế mạch điện.

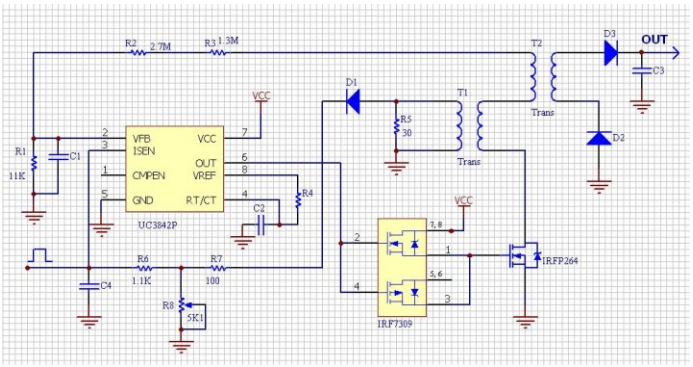
Sơ đồ khối mạch điện tử cung cấp năng lượng cho Laser Nd^+-YAG được thiết kế gồm các phần chính như sau:



Hình 3. Sơ đồ khối nguồn cung cấp năng lượng cho đèn Flash Xe-non

3.1. Nguồn điện chính nạp điện cho tụ:

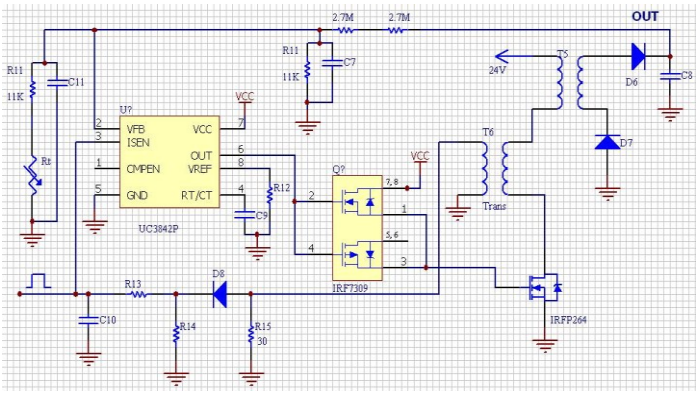
Đây là mạch tạo cao áp một chiều ổn định và có thể điều chỉnh được (từ 780V DC đến 950V DC) (hình 4). Để thiết kế nguồn điện này chúng tôi sử dụng các linh kiện chính như sau: IC điều biến độ rộng xung (UC 3842) là linh kiện thuộc họ chuyên dùng chế tạo nguồn swiching có chân 2 nối từ mạch phản hồi điện áp lối ra, để thay đổi điện thế cao áp lối ra ta điều chỉnh giá trị chiết áp phản hồi, chân 3 điều khiển và bảo vệ dòng theo từng xung phản hồi về. IC đệm (IRF 7309) phối hợp giữa lối ra của UC 3842 và Gate của Transistor trường MOSFET. Transistor trường loại MOSFET (IRF P264), biến áp xung (tỷ lệ 1:22) tạo xung điện áp cao lối ra, các diode cao áp D3 (16 BT 120) nắn thành phần một chiều nạp cho tụ C3 giá trị điện áp U_0. Ngoài ra còn các linh kiện khác (tụ và trở các loại) phối hợp chế độ làm việc .



Hình 4. Sơ đồ nguyên lý nguồnnạp tụ đèn

3.2. Mạch Triger và chế độ phóng điện qua đèn flash

Hình 5. là sơ đồ nguyên lý mạch triger và bộ phối hợp trở kháng phóng điện qua đèn tạo ra phổ phát sáng của đèn.



Hình 5. Mạch Triger và dòng phóng qua

Khi có xung điều khiển cho phép mở "khoá" thiristor IRF 34, toàn bộ năng lượng đã tích trên tụ C3 đổ qua mạch L (của biến áp T4) và đèn xuống đất. Để phổ của dòng điện phóng qua đèn có dạng hình chuông, như chúng ta đã biết nó phụ thuộc vào các thông số: C3, U_0, L và K_0 Năng lương đã tích trên đèn được tính theo công thức:.

$$E = 0.5\, C_3 U_0^{\,2} \qquad (7)$$

Ở đây: ***C3 = 20 μF, $U_0 \approx 900$ V vậy ta có $E \approx 8{,}1$ (J).***

Mặt khác chúng ta tính giá trị L của biến áp T4 phù hợp với công thức:

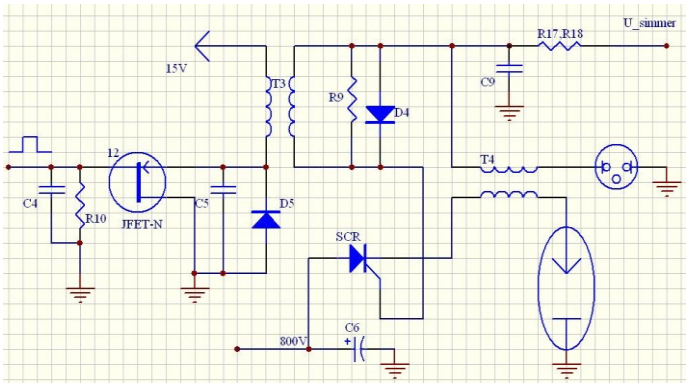
$$R = 2\,(L/C_3)^{1/2} \text{ hay } L = R^2 C_3 / 4 \qquad (8)$$

R là tổng trở gồm điện trở thuần của cuộn dây L và điện trở đèn ở chế độ Simmer (K_0) (tức $R \approx K_0$), ***vậy để thiết kế được mạch phóng qua đèn có dạng phổ thích hợp đảo mật độ trong thanh hoạt chất chúng ta phải tính được giá trị K_0 của đèn.***

3.3 Mạch tạo nguồn dòng Simmer

Mạch này được thiết kế là mạch ổn công suất (hình 6). Ta phân tích hoạt động mạch, ban đầu, khi đèn chưa được mồi (vùng A-B) dòng điện qua đèn nhỏ nhất (trở tải =∞). thế lối ra max (≈ 900V) qua R17, R18 nạp điện tụ C9 (hình 1.) giá trị điện áp trên C9 tăng dần theo hình răng cưa đến điện áp 600 V Spargap đánh lửa điện, điện áp trên tụ C9 phóng xuống đất tạo xung qua biến áp T4, cuộn dây thứ cấp của T4 có xung thế lên đến 12 KV, xung này mồi cho đèn tiền Ion hoá chất khí (vùng B-C) khi đó đèn bắt đầu dẫn điện có trở kháng K_0 của đèn.

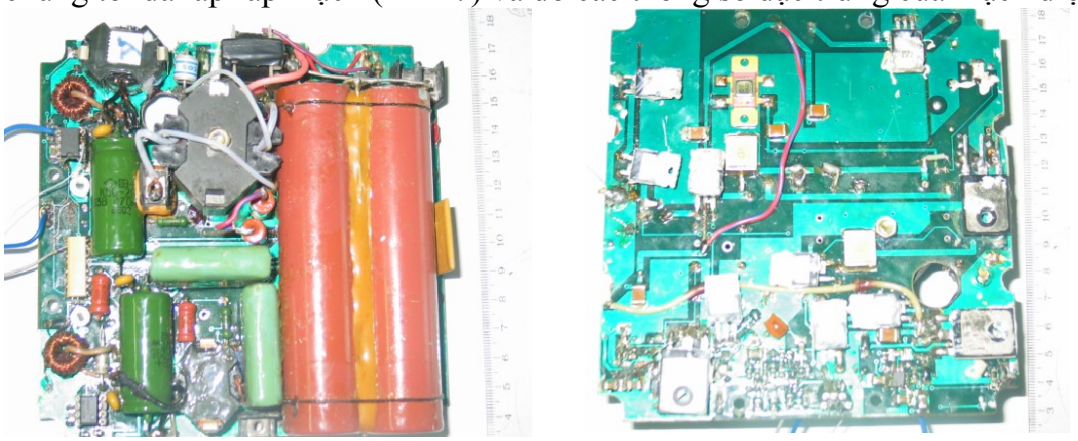
Dòng điện qua đèn lúc này (vùng C-D): I_{simmer}, thế là U_{simmer} (I_{simmer} x U_{simmer} = P = constans). Công suất mạch không thay đổi nhưng ta có thể điều chỉnh được thế U_{simmer} (thông qua chiết áp phản hồi thế lối ra) để chọn điểm làm việc tối ưu cho chế độ Simmer của đèn (vùng C-D) thông qua đặc trưng U-I (rút ra từ thực nghiệm). Từ đặc trưng U-I ta có giá trị U_0 và I_0 , tính được giá trị K_0 của đèn đang sử dụng.



Hình 6. Sơ đồ nguyên lý nguồn dòng Simmer

4. Thực nghiệm

Trên cơ sở các tính toán lý thuyết và thiết kế chi tiết như đã trình bày ở trên chúng tôi đã lắp ráp mạch (hình 7) và đo các thông số đặc trưng của mạch điện.



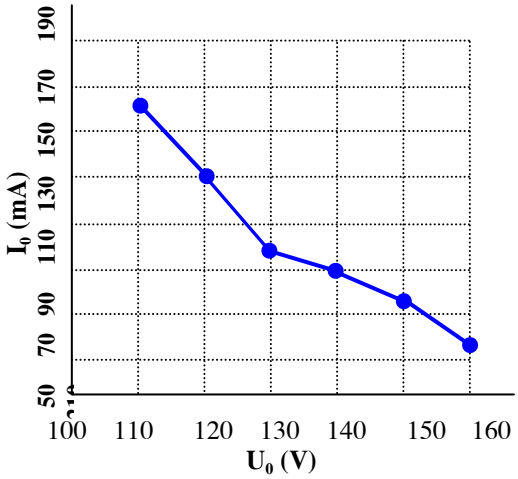
Hình 7. Hình ảnh khối nguồn cấp năng lượng cho đèn Flash

4.1 Đo thông số dòng Simmer.

Thay đổi các giá trị diện áp Simmer (từ giá trị 110 V đến 160 V), chúng tôi đo đặc trưng U-I và tính giá trị K_0 của đèn trong điều kiện phòng thí nghiệm.

Bảng 1. Đo đặc trưng U, I chế độ Simmer

Lần đo	I_0 (A)	U_0 (V)	$K_0=U_0/I_0$
1.	0,18	110	611
2.	0,152	120	789
3.	0,14	130	928
4.	0,112	140	1250
5.	0,095	150	1579
6.	0,077	160	2078



Hình 8. Đặc trưng U-I của đèn chế độ Simmer

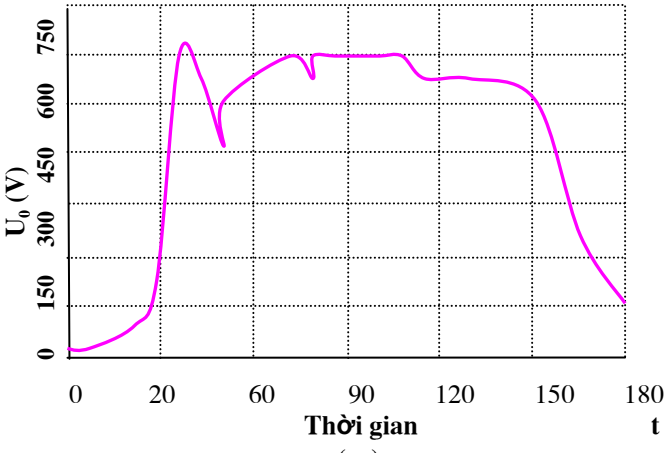
Nhận xét: Điểm làm việc (trong vùng D-E) phù hợp với thống số của đèn trong trường hợp này là giá trị điện áp Simmer U_0 trong khoảng 120- 130 V, cho dòng Simmer I_0 từ 140 – 150 mA và tính giá trị $K_0 \approx 850\Omega$.

4.2 Đo dạng phổ dòng phóng qua đèn chế độ flash

Với giá trị: $K_0 \approx 850\Omega$ thì theo phương trình (8) chúng ta tính: ***$L= R^2 C_3 / 4 \approx$ 3,6Hery.*** Tính toán trên, cho phép xác định giá trị cuốn cuộn biến áp và lắp vào mạch để kiểm tra dạng phổ đèn flash theo giá trị điện áp U_0. Bằng cách mắc thêm điện trở công suất phụ có giá trị nhỏ nối tiếp đèn xuống đất (do dòng phóng qua đèn là rất lớn). Hình 9 là dạng phổ phóng điện qua đèn.

4.3 Đo sự phụ thuộc năng lượng Laser lối ra vào giá trị điện áp U_0 nạp trên tụ

Thay đổi điện áp nạp trên tụ U_0 chúng tôi đo năng lượng xung lối ra của Laser Nd^+-YAG thấy sự phụ thuộc theo bảng 2.



Hình 9. Dạng phổ phóng điện của đèn Flash

Bảng 2. Sự phụ thuộc năng lượng ra của Laser vào điện áp nạp trên tụ.

Lần đo	**1.**	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**	**8.**	**9.**
U_0 (V)	800	820	840	860	880	900	920	940	960
E_{Laser} (mJ)	7,2	8.4	12,2	14,6	16,8	18,8	20,2	20,8	21,4

Nhận xét: Với các giá trị điện áp nạp tụ U_0 thay đổi từ 840 V đến 900V năng lượng lối ra của Laser phát ở chế độ xung phù hợp với thiết kế thanh hoạt chất và đúng với giá trị năng lượng ta yêu cầu.

5. Kết luận

Với bộ nguồn cung cấp năng lượng cho đèn Xe-non flash như đã thiết kế và các thông số đo đạc chính xác, chúng tôi đã căn chỉnh tối ưu chế độ làm việc của nguồn điện đảm bảo cung cấp đủ năng lượng cho đèn kích Laser phát ở chế độ xung. Với công nghệ vi điện tử hiện nay chúng tôi đã chế tạo được bộ nguồn này rất gọn nhỏ kích thước chỉ là : 16 x 16 cm, tính năng tối ưu đảm bảo cho đèn và thanh hoạt chất có thời gian sống dài.

Tài liệu tham khảo

1. H. Furumoto, " State of the art high energy and high average power flash lamp excited dye-laser" Proc. SPIE, vol. 609, 1986.
2. R. H. Dishington, W. R. Hilberg "Flash lamp discharge and laser efficiency" Appl. Opt., vol. 18, 1979.
3. D. C. Brown and T. S. N. Nee "Design of single flash lamp driving circuits with resistive losses", IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-24, 2003.
4. J. F. Hoizrichter and J. L. Emmett "Design and analysis of high brightness axial flash lamp" Appl. Opt, 8, 1988.
5. M. J. Kushner "Arc expansion in xenon flash lamps" J. Appl. Opt., vol. 25, 1986.
6. "An acuurate and practical Small–Signal model for Current–Mode control" Ridley Engineering, Inc. 1999.

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN KỸ THUẬT QUENCHING-CAVITY VÀ ỨNG DỤNG VÀO PHÁT KHÔNG KHOÁ MODE CÁC XUNG LASER PICÔ-GIÂY

Đoàn Hoài Sơn, Vũ Dương, Phạm Hồng Minh, Trịnh Đình Huy, Đinh Xuân Khoa, Đỗ Quang Hoà và Nguyễn Đại Hưng

Trung tâm Điện tử học lượng tử, Viện Vật lý và Điện tử, Viện KHCN Việt Nam
10 Đào Tấn. Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam
** Đại Học Vinh*

Tóm tắt: Báo cáo trình bày các kết quả nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm về kỹ thuật laser màu quenching-cavity khi để ý đến môi trường hoạt chất mở rộng đồng nhất. Lần đầu tiên, động học phổ của phát xạ laser màu quenching –cavity và khả năng phát xung laser ngắn với khả năng thay đổi bước sóng của loại laser này đã được chứng tỏ. Hơn nữa, chúng tôi đã nghiên cứu và kết hợp thành công kỹ thuật quenching-cavity (QC) vào các laser màu phát xung picô-giây phản hồi phân bố (DFB) và chọn lọc thời gian phổ (STS) – tương ứng được gọi là laser QC-DFB và QC-STS. Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đã được thực hiện với các loại laser này khi sử dụng những hoạt chất màu khác nhau ở dạng rắn và dung dịch. Những kết quả thu được đã chứng tỏ một số ưu việt trong các kỹ thuật laser hỗn hợp phát xung picô-giây và cho phép phát triển thành công các thiết bị laser phát xung picô-giây, trong miền phổ khả kiến, được bơm với một laser nanô-giây.

***Từ khóa**: Laser màu xung picô-giây, quenching- cavity, phản hồi phân bố, thời gian phổ*

1. Mở đầu

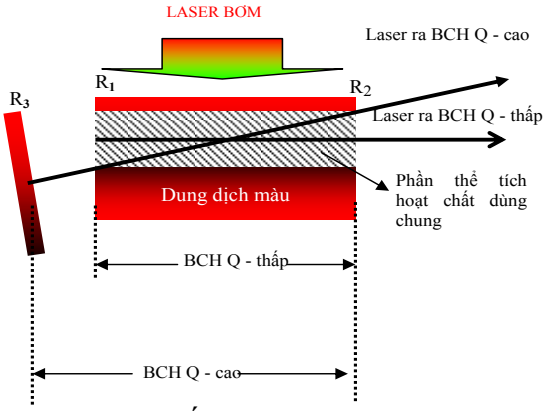
Laser phát xung ngắn, điều chỉnh bước sóng trở thành thiết bị khoa học quan trọng cho nhiều nghiên cứu và ứng dụng ở các lĩnh vực khác nhau. Một số phương pháp phát xung laser ngắn đã được công bố, ví dụ như kỹ thuật laser mode-locking [1-3] chúng khá phức tạp và yêu cầu những điều kiện kỹ thuật đặc biệt và đắt. Trong báo cáo này, phần đầu tiên trình bày các kết quả nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm về laser màu quenching-cavity, tuy nhiên, việc sử dụng hệ phương trình tốc độ mở rộng đa bước sóng đã cho phép chúng tôi quan sát được động học phổ laser của phát xạ laser màu quenching- cavity trong môi trường hoạt chất mở rộng đồng nhất. Các kết quả thu được cho thấy việc phát xung laser đơn và ngắn từ một laser màu quenching-cavity phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: thể tích dùng chung của hai buồng cộng hưởng (BCH), mức bơm, nồng độ chất màu và các thông số của BCH chất lượng cao. Đặc biệt, phát xạ xung ngắn từ laser quenching-cavity được phát hiện có một độ rộng phổ đáng kể (~ 100 A^0), điều này gợi ý cho việc phát xung laser ngắn, băng hẹp, có khả năng thay đổi liên tục bước sóng trên một vùng phổ

rộng (~100 A^0 với mỗi chất màu). Trong phần hai, chúng tôi báo cáo các kết quả nghiên cứu trong việc kết hợp thành công kỹ thuật quenching-cavity (QC) với hai kỹ thuật phát xung laser ngắn (không khóa mode): laser phản hồi phân bố (DFB) và laser chọn lọc thời gian phổ (STS). Các loại laser này được gọi là laser QC-STS và laser QC-DFB. Các nghiên cứu thực nghiệm đã được thực hiện với một số môi trường laser màu rắn và lỏng khác nhau. Các kết quả thu được phù hợp tốt với các nghiên cứu lý thuyết và chứng tỏ một số ưu việt trong các kỹ thuật laser hỗn hợp phát xung picô-giây. Dựa trên các kỹ thuật này, các thiết bị laser phát xung picô-giây trong miền phổ khả kiến với một laser bơm nanô-giây đã được phát triển.

2. Laser màu quenching –cavity với môi trường hoạt chất mở rộng đồng nhất

Kỹ thuật Quenching cavity (QC) - để tạo ra xung laser màu ngắn với một laser bơm nanô-giây, dựa trên nguyên tắc cạnh tranh năng lượng tích trữ trong môi trường hoạt chất. Trong cấu hình của laser màu quenching-cavity được bơm ngang (Hình 1), hai buồng cộng hưởng (BCH) laser khác nhau cùng sử dụng chung một môi trường hoạt chất, do vậy, có sự cạnh tranh năng lượng tích trữ trong môi trường hoạt chất. Laser có BCH Q-cao chiếm hầu hết khả năng khuếch đại (gain) trong môi trường hoạt chất. Nhờ đó, laser có BCH Q-thấp chỉ được phát ra một xung ngắn [5].

Phương pháp phát xung ngắn bằng laser quenching-cavity là đơn giản, tuy nhiên hệ số nén xung (tỷ số giữa độ dài xung bơm và xung laser màu) trong thực tế là thấp (<10).



Hình 1. Cấu hình BCH quenching

Chúng tôi sử dụng hệ phương trình tốc độ - như trình bày ở dưới đây, mở rộng đến các bước sóng laser khác nhau để mô tả hoạt động loại laser này khi hoạt động với một môi trường hoạt chất mở rộng đồng nhất như chất màu [5]:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \left[P + \sum_1^n I_i(t)\sigma_{ai} \right] N_o - \left[\sum_1^n \sigma_{ei}\left(I_{li} + I_{hi}\right) + \frac{1}{\tau} \right] N_1 \qquad (1)$$

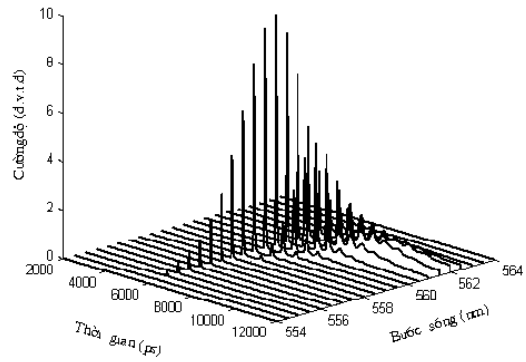
$$\frac{\partial I_{l,i}}{\partial t} = \left[2\left(\sigma_{e,i} N_1 - \sigma_{a,i} N_0\right) L_l - \alpha_{l,i} \right] \frac{I_{l,i}}{\tau_l} + A_i N_1 \qquad (2)$$

$$\frac{\partial I_{h,i}}{\partial t} = \left[2\left(\sigma_{e,i} N_1 - \sigma_{a,i} N_0\right) L_h - \alpha_{h,i} \right] \frac{I_{h,i}}{\tau_h} + A_i N_1 \qquad (3)$$

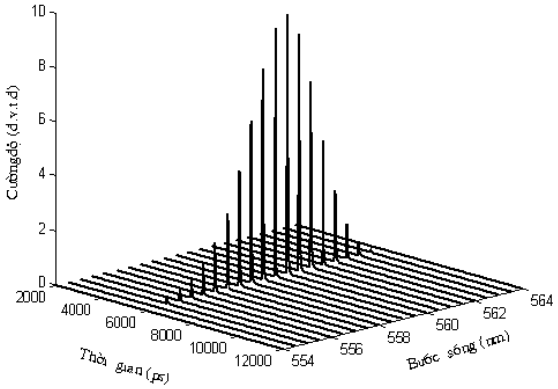
$$N = N_1 + N_0$$

Các tính toán trên mô hình lý thuyết này được áp dụng với chất màu rắn PM 567, nồng độ 1e-3 mol/l. Nguồn bơm là phát xạ họa ba bậc hai cuả một laser Nd:YAG tại bước sóng 532 nm. Buồng cộng hưởng laser chất lượng cao (Q-cao) được tạo bởi một gương M_Q hệ số phản xạ 99 % và một mặt bên của chất màu rắn (hoặc cuvet đựng dung dịch màu) có hệ số phản xạ R_4 ~ 4%. Quang trục của BCH

Q-cao tạo một góc lệch rất nhỏ α cỡ 5 ^{0},với BCH Q-thấp. Chiều dài hoạt chất là 1cm, và chiều dài khoảng không khí của BCH Q-cao là 0.5 cm. Kết quả tính toán với chất màu PM 567 cho ta thấy: 1) Động học phổ của phát xạ laser từ laser màu chưa có hiệu ứng quenching-cavity (Hình 2); 2) Việc phát được bức xạ laser màu đơn xung và ngắn khi có hiệu ứng quenching –cavity, đặc biệt, độ rộng phổ của bức xạ này nằm trên dải phổ rộng khoảng 100 A^0 (554 nm-564 nm) (Hình 3).



Hình 2: Tiến trình phổ của bức xạ laser màu rắn PM567 khi chưa có hiệu ứng quenching



Hình 3. Tiến trình phổ của xung laser màu ngắn từ BCH Q -thấp khi có hiệu ứng quenching

Bố trí cấu hình thực nghiệm như (Hình 1), với chất màu PM 567 và các thông số cấu hình BCH-QC như trên. Các phổ và xung laser màu phát ra từ BCH-Q thấp được quan sát bằng một hệ thu: photodiode nhanh (200 ps), dao động kí số 1,5 GHz (Tektronix, 20 G mẫu/ giây) và máy đơn sắc (Jobin-Yvon) (Hình 4). Các xung laser màu ngắn do hiệu ứng quenching-cavity có miền phổ rộng ~ 100 A^0. Chúng tôi đã sử dụng một sự chọn lọc phổ đơn giản với một cách tử Littrow để thu được bức xạ laser màu quenching-cavity picô-giây, có độ rộng phổ hẹp (khoảng 5A^0) và điều chỉnh được liên tục bước sóng [5].

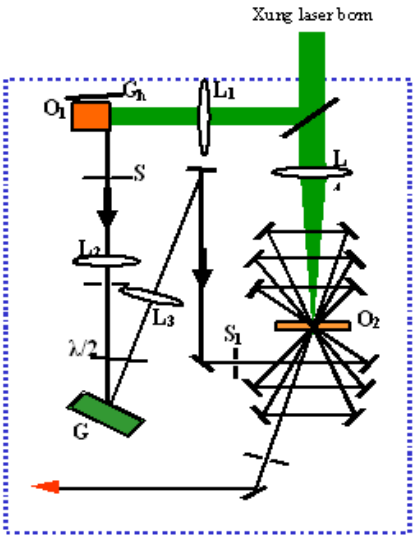
3. Laser màu picô-giây chọn lọc thời gian phổ (STS) sử dụng quenching-cavity

Phương pháp chọn lọc thời gian phổ (STS) dựa trên một tiến trình quét phổ rất nhanh của bức xạ laser màu băng rộng phát từ một buồng cộng hưởng laser ngắn và Q-thấp. Để thu được một xung laser ngắn, ta lọc lựa một băng phổ hẹp ở phía sóng ngắn của phổ laser màu băng rộng [3]. Khả năng phát xung laser STS picô-giây có thể thực hiện với tất cả các chất màu từ , hệ số nén xung của các laser màu STS là rất cao (~ 200). Người ta có thể điều chỉnh bước sóng cuả xung laser STS (trong một vùng phổ hẹp 1-3 nm) bằng quay cách tử. Tuy nhiên, điều này gây ra nhược điểm là sự tái điều chỉnh quang học cho toàn hệ laser. Để khắc phục điều này, chúng tôi đã nghiên cứu kết hợp kỹ thuật chọn lọc thời than phổ (STS) với quenching -cavity.

Cấu hình laser màu STS kết hợp với quenching-cavity được đề xuất và thực hiện như chỉ trên hình 4. Trong đó G_h: gương phản xạ cao; O_1, O_2: Các cuvette màu; L_1: Thấu kính trụ; L, L_2, L_3: thấu kính cầu; $\lambda/2$: Tấm nửa sóng; G: Cách tử; S, S_1: Các khe hẹp.

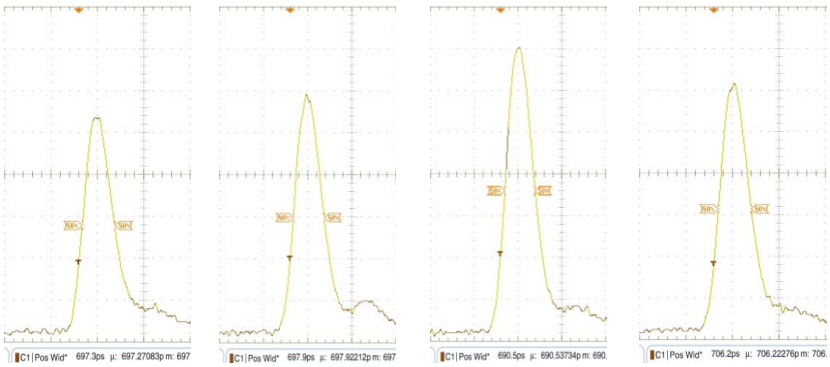
Chùm laser phát ra từ BCH 1-cm, Q thấp là xung laser băng rộng (Hình 3) và bị tác động của hiệu ứng quenching-cavity từ gương G_h.

Hệ phương trình tốc độ được mở rộng để mô tả hoạt động của laser QC-STS tương tự như hệ phương trình laser màu QC (1-3). Kết quả tính toán thu được chỉ rõ các xung laser picô-giây, băng hẹp và có khả năng điều chỉnh liên tục được bước sóng (Hình 3). Các thí nghiệm được tiến hành (Hình 4) với chất màu PM 567 đã phát những xung laser đơn, băng hẹp, độ rộng xung cỡ 80 - 95 ps, điều chỉnh liên tục bước sóng trên dải phổ rộng từ 558 nm đến 570 nm (Hình 5). Các kết quả thu được là phù hợp tốt với kết quả tính toán lý thuyết.

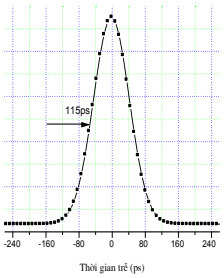


Hình 4: Cấu hình laser QC- STS

Các xung laser ngắn thu được từ laser màu QC-STS vẫn còn có độ rộng phổ lớn ~ 4 A^0 (so với giới hạn biến đổi). Dưới đây, chúng tôi đã đề nghị một cấu hình laser có thể phát các xung ngắn picô-giây với độ rộng phổ tới hạn nhờ kết hợp kỹ thuật quenching-cavity cho laser phản hồi phân bố (DFB).



Hình 5: Các xung laser thu được tại các bước sóng 556 nm, 560 nm, 565 nm và 570 nm trong giới hạn thiết bị đo (dao động ký số Tektronix, 1,5 GHz, tần số 20 G mẫu/giây).



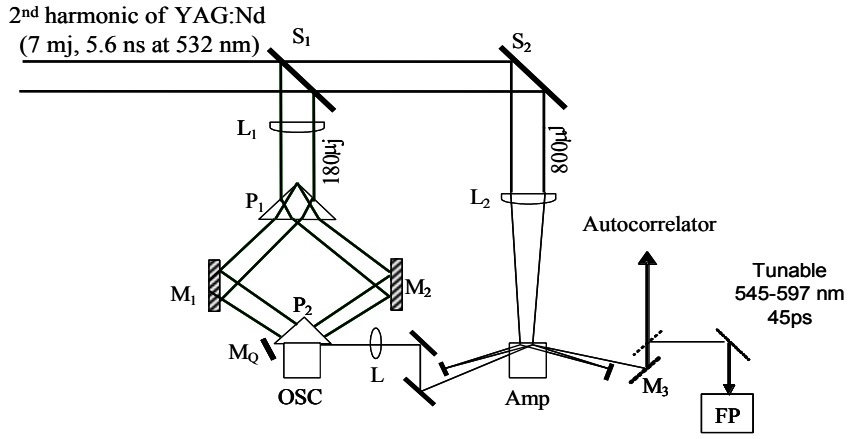
Hình 6: Vết autocorelator tại 560nm. Độ rộng xung laser QC-STS cỡ 78 ps

4. Laser màu phản hồi phân bố (DFB) sử dụng quenching-cavity

Bởi tính chọn lọc bước sóng của phản xạ Bragg, laser DFB có thể phát bức xạ có độ đơn sắc rất cao và điều chỉnh liên tục bước sóng [6], tuy nhiên, laser DFB chỉ có thể phát được các đơn xung ngắn picô-giây khi hoạt động laser sát ngưỡng, do vậy nó có nhược điểm là độ ổn định không cao.

Chúng tôi đã ứng dụng kỹ thuật QC cho laser màu DFB, gọi là laser màu QC-DFB (Hình 6). Trong cấu hình laser QC-DFB, gương M_Q có hệ số phản xạ 99 %, vị trí và góc của gương M_Q làm với quang trục của laser DFB một góc lệch nhỏ và có thể được điều chỉnh cho khảo sát hiệu ứng dập tắt. Với laser QC-DFB ta vừa có thể

thu được xung laser ngắn (nhờ hiệu ứng QC) ngay cả khi laser hoạt động cao trên ngưỡng, vừa đảm bảo độ đơn sắc cao và khả năng điều chỉnh liên tục bước sóng (hiệu ứng DFB). Chúng tôi sử dụng hệ phương trình tốc độ sau đây để mô tả hoạt động của laser QC-DFB [6]:



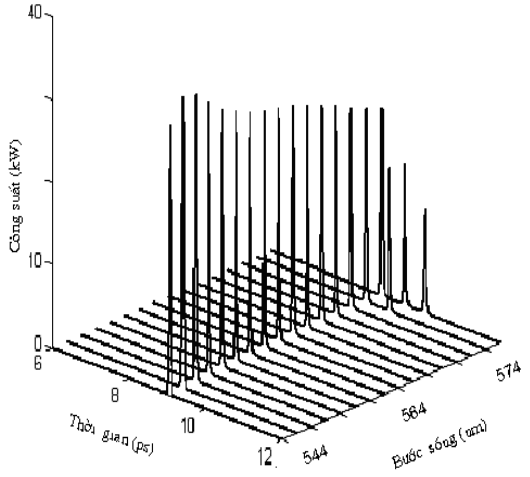
Hình 6: Cấu hình laser màu QC-DFB

$$\frac{dn(t)}{dt} = I_p(t)\sigma_p[N - n(t)] - \frac{\sigma_{ei}c}{\eta} n(t)[q_i(t) + q_{si}(t)] - \frac{n(t)}{\tau} \quad (4)$$

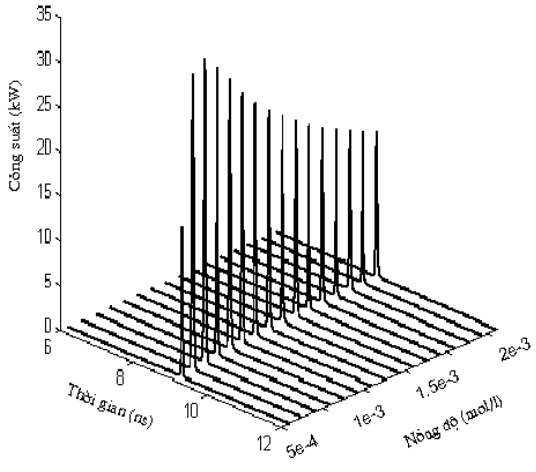
$$\frac{dq_i(t)}{dt} = \frac{(\sigma_{ei} - \sigma_{ai})c}{\eta} n(t) q_i(t) - \frac{q_i(t)}{\tau_c(t)} + \frac{\Omega n(t)}{\tau} \quad (5)$$

$$\frac{\partial q_{si}}{\partial t} = \{2\left[\sigma_{ei} n(t) - \sigma_{ai}(N - n(t))\right] L_h - \alpha_{si}\} \frac{q_{si}}{\tau_s} + A_i n(t) \quad (6)$$

Với chất màu PM 567, các kết quả tính đã được công bố chi tiết [6]. Động học phổ laser (Hình 7) và ảnh hưởng của nồng độ chất màu lên quá trình dập tắt (Hình 8).

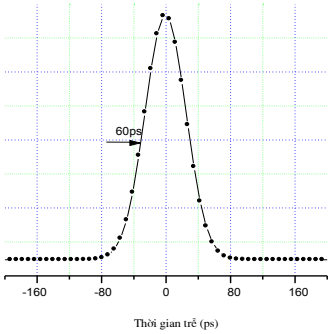


Hình 7. Động học laser màu rắn QC-DFB với PM 567



Hình 8. Xung laser màu rắn QC-DFB với các nồng độ hoạt chất khác nhau.

Hình 7 thể hiện sự dập tắt không hoàn toàn của laser QC-DFB ở vùng bước sóng dài (>570 nm). Điều này do tiết diện phát xạ lớn của chất màu PM567 tại vùng cực đại huỳnh quang. Các nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, việc điều chỉnh gương dập tắt phù hợp cho phép ta thu được xung laser độ rộng xung 40 ps (Hình 9). Độ rộng phổ cỡ ~0.05 A^o của bức xạ laser được đo bởi giao thoa kế Fabry- Perot (17 GHz, F = 35) nó hầu như không thay đổi khi điều chỉnh bước sóng [6].



Hình 9: Vết autocorrelator tại 559 nm, độ rộng xung laser QC-DFB cỡ 40 ps

5. Kết luận

Động học phổ laser và khả năng điều chỉnh liên tục bước sóng của laser màu quenching - cavity đã được nghiên cứu khi để ý đến môi trường hoạt chất mở rộng đồng nhất. Các kết quả thu được đã cho phép chúng tôi kết hợp thành công lần đầu tiên hiệu ứng quenching-cavity với các laser phản hồi phân bố (QC-DFB) và laser chọn lọc thời gian phổ (QC-STS) trong việc phát ổn định các xung laser picô-giây với khả năng điều chỉnh liên tục bước sóng. Các thiết bị laser picô-giây dựa trên kỹ thuật hỗn hợp QC-STS và QC-DFB, mà chúng tôi phát triển, đã hoạt động tốt với các chất màu laser hữu cơ khác nhau để cung cấp các xung laser picô-giây trên các bước sóng khác nhau trong vùng phổ nhìn thấy.

Lời cảm ơn

Các tác giả cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Chương trình Nghiên cứu Khoa học Cơ bản (Vật lý, N.4 033 06), Chương trình Laser của Viện KH & CN Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Zeller, J.; Rudolph, W.; Sheik-Bahae, M. *Appl. Phys. B 66*, 295-303 (1998)
2. A. Anesi, E. Picinini, G.C. Reali, C. Spelcia: *Opt. Lett. 22*, 1415 (1997)
3. N. Dai Hung, H. H. Hoa, L. H. Hai, P. Brechignac: *Appl. Phys. B 69*, 467 (1999)
4. Zs, Bor, A. Muller, B. Racz, and F. P. Schafer, *Appl. Phys. B 27*, p.9 (1982)
5. P.H. Minh, D.H. Sơn, N. H. Trung, D Q. Hoa et al. *"Advances in Photonics and Applications"* (Eds. A. Besellini, G. Denardo et al. NUH Publishers) p.318 (2005)
6. Đoàn Hoài Sơn, Đ. Quang Hoà, Đinh Xuân Khoa, N. Đại Hưng. *Kỷ yếu Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI*, tr. 429-432 (2005).

MÀNG SILÍC XỐP NHIỀU LỚP PHA TẠP ECBI SỬ DỤNG TRONG CÁC LINH KIỆN QUANG TỬ

Bùi Huy, Phạm Văn Hội, Phạm Thanh Bình, Trần Thị Châm, Lê Quang Huy và Đào Trần Cao

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 đường Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, Hà Nội

Tóm tắt: Bài báo này trình bày những kết quả bước đầu trong việc chế tạo màng dẫn sóng khuếch đại quang tích cực có cấu trúc hai lớp bằng phương pháp điện hoá phiến silic. Các phép đo chiết suất hiệu dụng bằng phương pháp ghép lăng kính (Prism-Coupling Method), phép đo phổ tán xạ Raman nhằm xác định kích thước nanô tinh thể, phép đo phổ huỳnh quang dừng, phép đo độ nhám bề mặt và hiển vi điện tử phân giải cao (High Resolution Scaning Electron Microscopy) đã được sử dụng để xác định và đánh giá các đặc tính của màng.

1. Mở đầu

Trong những năm 90 của thế kỉ trước, khi mà hiệu ứng huỳnh quang mạnh trong vùng nhìn thấy ở nhiệt độ phòng của silic xốp vừa mới được phát hiện, nhiều công trình khoa học đã tập trung nghiên cứu cơ chế phát quang [1,2] với mục đích sử dụng vật liệu này làm các linh kiện quang điện tử [3]. Tuy nhiên, có thể xem xét vật liệu silic xốp trên một phương diện khác, khi sử dụng một đặc tính của vật liệu này là chiết suất của nó phụ thuộc vào độ xốp thì ta lại hoàn toàn có thể tạo ra được màng dẫn sóng quang tích hợp (integrated optical waveguide) trên đế silic [4]. Gần đây, việc pha tạp Er trong màng thuỷ tinh silica có chứa các nanô tinh thể silic đã được nghiên cứu [5] và người ta nhận thấy rằng các nanô silic hấp thụ năng lượng và truyền năng lượng này cho các ion Er mà sau đó các ion Er bức xạ ra các photon có bước sóng 1,54 μm. Một điều đáng chú ý ở đây là cường độ huỳnh quang ở nhiệt độ phòng tăng 2 bậc độ lớn so với thuỷ tinh silica pha tạp Er do tiết diện kích thích của các ion Er tăng lên khi việc kích thích được thông qua các nanô tinh thể silic [6]. Như vậy, trên cơ sở một màng silic xốp có cấu trúc dẫn sóng được pha tạp thêm Er ta có thể tạo ra cấu trúc dẫn sóng khuếch đại quang tích cực. Và, những linh kiện quang tử được trông đợi nhất được xây dựng từ cấu trúc dẫn sóng khuếch đại này có lẽ là các bộ khuếch đại quang học [7], laser quang sợi, laser hốc vi cộng hưởng [8]...

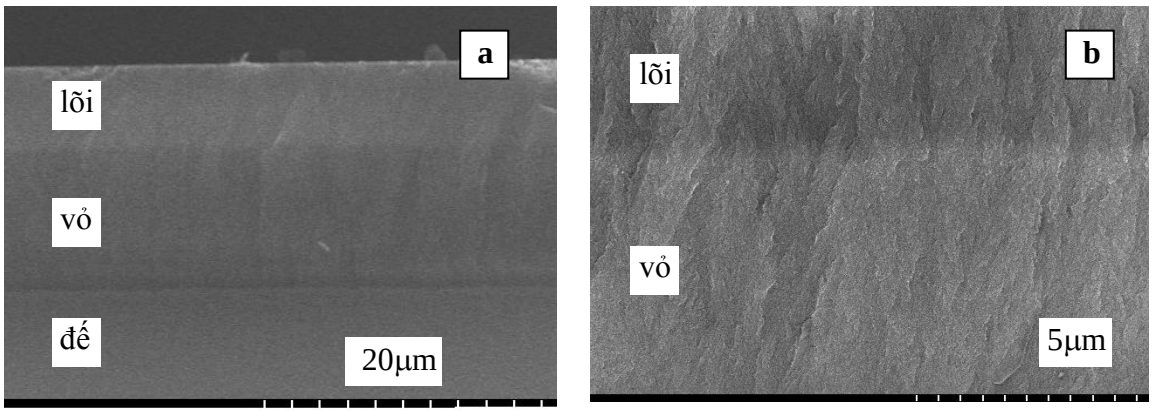
Việc chế tạo màng dẫn sóng khuếch đại bao gồm ba công đoạn chính: (i) ăn mòn điện hoá phiến silic tạo ra màng dẫn sóng gồm hai lớp với độ xốp khác nhau sao cho lớp trên bề mặt (lớp lõi) có chiết suất lớn hơn lớp dưới (lớp vỏ), (ii) pha tạp Er vào màng xốp bằng điện hoá trong dung dịch chứa muối Er, (iii) oxy hoá nhiệt.

2. Thực nghiệm

Các mẫu silic xốp được tạo ra bằng cách ăn mòn điện hoá phiến đơn tinh thể silic loại *p*, điện trở suất 1Ωcm, định hướng (100) trong dung dịch HF và cồn với nồng độ HF theo thể tích là 30%. Để tạo màng dẫn sóng có cấu trúc 2 lớp (lõi-vỏ), chế độ điện hoá của lớp lõi có mật độ dòng 15 mA/cm^2 trong thời gian 7 phút và với lớp vỏ là 65mA/cm^2 trong thời gian 3 phút. Sau khi tạo xốp mẫu được rửa sạch trong nước khử ion nhiều lần và được pha tạp Er bằng lắng đọng điện hoá trong dung dịch Er và cồn có nồng độ Er là 0,2 mol/L với mật độ dòng 150μA/cm^2 trong thời gian 5 phút. Ở giai đoạn gia nhiệt, mẫu được oxy hoá trong dòng oyx khô bão hoà tại nhiệt độ 350^0 C với thời gian 2 giờ và sau tại 800^0 C với thời gian 15 phút.

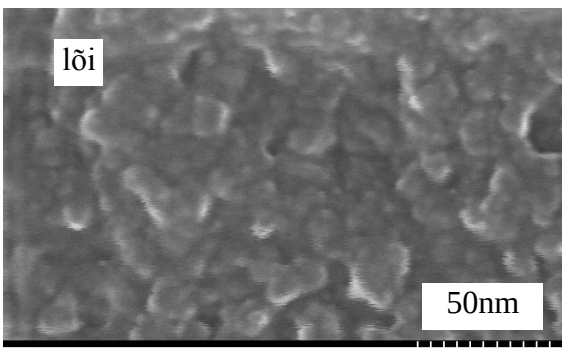
3. Kết quả và bàn luận

Phép đo hiển vi đện tử quét phân giải cao đã được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của màng.

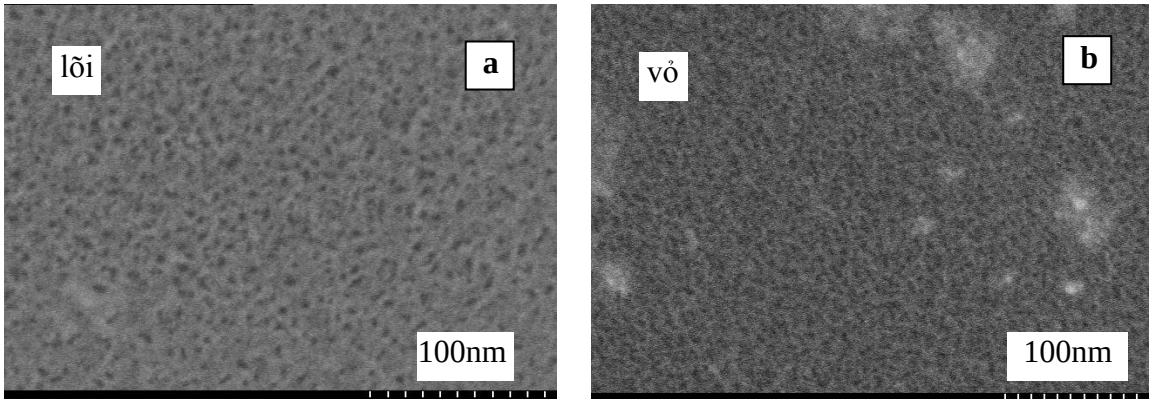


Hình 1. Cấu trúc lõi-vỏ (a) và biên phân cách lõi-vỏ (b) của màng dẫn sóng

Hình 1a là ảnh mặt cắt ngang của màng. Có thể thấy rằng màng có cấu trúc hai lớp phân biệt, trong đó lớp vỏ có chiêù dầy 6μm và lớp vỏ có chiều dầy 10 μm. Hình 1b chụp biên phân cách lõi-vỏ một cách chi tiết hơn cho thấy mặt phân cách khá phẳng với mật độ dòng ăn mòn cho lớp lõi và vỏ là 15mAcm^{-2} và 65mAcm^{-2}. Từ ảnh HRSEM của lớp lõi trên hình 2 cho thấy trong màng chứa những "hạt" không đồng nhất với kích thước dưới 10 nm. Như vậy, việc đánh giá và từ đó so sánh kích thước hạt giữa lớp lõi và lớp vỏ bằng HRSEM trên mẫu silic xốp trong điêù kiện thực nghiệm nêu trên là khá khó khăn. Cũng có thể thấy rằng đó cũng là một vấn đề thường gặp trong silic xốp nói riêng và trong các công nghệ tạo mẫu có độ chọn lọc về kích thước hạt không cao nói chung. Trong những trường hợp như vậy tham số đặc trưng cho màng sẽ là kích thước hạt mà tại đó xác xuất để số hạt có kích thước



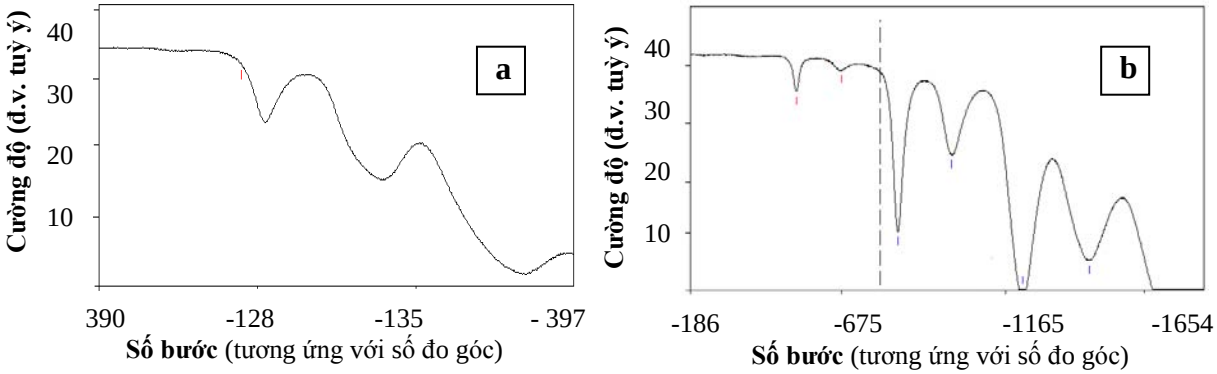
Hình 2. Ảnh HRSEM của lớp lõi



Hình 3. Ảnh HRSEM của bề mặt lớp lõi (a) và lớp vỏ (b) với cùng một hệ số khuếch đại

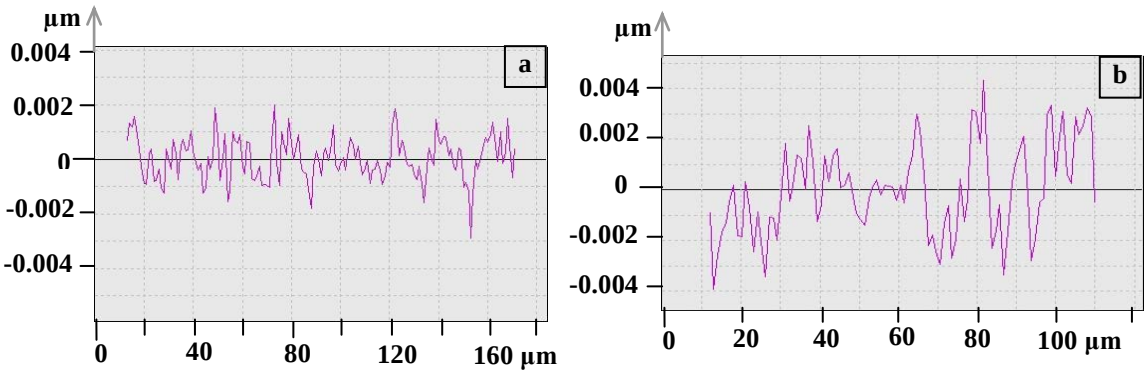
này trong màng đạt cực đại (the main size). Tham số này mang tính thống kê và có thể có được bằng cách tính toán thông qua một phần mềm hay bằng phổ tán xạ Ranam sẽ được trình bày ở phần sau.

Hình 3 là ảnh SEM chụp bề mặt của lớp vỏ và lớp lõi với cùng một hệ số phóng đại nhằm so sánh độ xốp của hai lớp này. Trên ảnh cho thấy mật độ các lỗ xốp (phần ảnh có mầu sẫm hơn) của lớp vỏ (hình 3a) lớn hơn lớp lõi (hình 3b) và điều này chứng tỏ rằng độ xốp của lớp vỏ là lớn hơn lớp lõi. Kết quả này là hoàn toàn phù hợp với các kết quả về chiết suất của các lớp trong màng bằng phép đo ghép lăng kính thể hiện trên hình 4.



Hình 4. Đường cong xác định góc coupling mà tại đó xảy ra sự dẫn sóng dùng để tính chiết suất hiệu dụng trong lớp lõi (a) và trong màng có cấu trúc lõi-vỏ

Đường cong trên hình 4a nhận được từ mẫu chỉ có lớp lõi (đơn lớp) cho thấy rằng không tồn tại một góc ghép nào để có thể xảy ra hiệu ứng dẫn sóng ánh sáng trong mẫu. Điều này cũng có thể thấy trước vì chiết suất của lớp trên là lớp silic xốp (n từ 1,3-1,8) bao giờ cũng nhỏ hơn chiết suất của lớp dưới là lớp silic đơn tinh thể (n_{Si} ~ 3,5) nên không thể xảy ra hiệu ứng dẫn sóng. Tuy nhiên, đường cong trên hình 4b nhận được từ mẫu có cấu trúc gồm hai lớp lõi-vỏ lại xác nhận sự tồn tại các góc ghép mà tại đó xảy ra hiệu ứng dẫn sóng trong màng. Trên cơ sở các góc như vậy, chiết suất của lớp lõi và vỏ được xác định tương ứng là 1,45 và 1,42. Độ lệch chiết suất trong màng 0,03 so với độ lệch chiết suất của cáp quang thông dụng 0,007 là khá lớn. Điều này làm tăng bán kính cong mà tại đó độ suy hao quang cho phép của các "sợi quang trong mạch tích hợp" khiến cho có thể tạo ra được các mạch quang

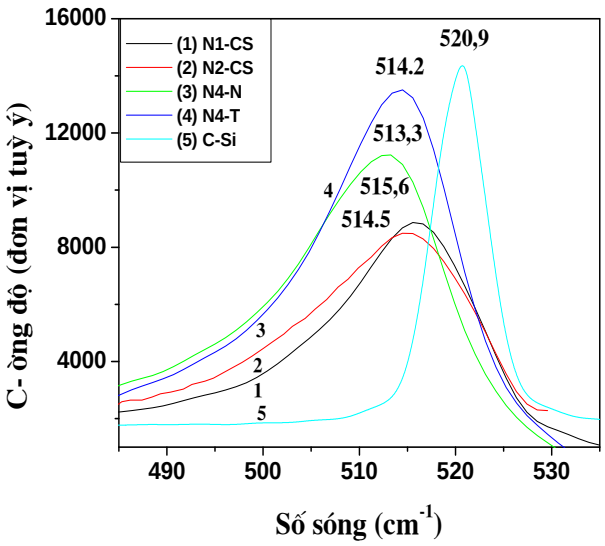


Hình 5. Độ mấp mô của bề mặt mẫu trước (a) và sau khi xử lí nhiệt ở 800^{0}C (b), độ nhám bề mặt trung bình Ra tương ứng là 0,627 nm và 1,12 nm

tích hợp gọn và nhỏ. Đây là một tham số cần được nghiên cứu và kiểm soát trong việc chế tạo màng dẫn sóng.

Một đặc trưng hình học của màng có ảnh hưởng tới hệ số suy hao quang học là độ nhám của màng cũng được khảo sát và được thể hện trên hình 5. Hình này cho thấy rằng độ mấp mô bề mặt của màng trước và sau khi xử lí nhiệt thay đổi không vượt quá 10 nm. Độ nhám trung bình Ra (được lấy trung bình của những biến đổi về chiều cao theo chiều dài lấy mẫu) của mẫu trước và sau khi xử lí nhiệt đều xấp xỉ 1nm và có cùng bậc độ lớn với các công bố về độ nhám của màng dẫn sóng bằng phương pháp điện hoá từ các tác giả khác [9].

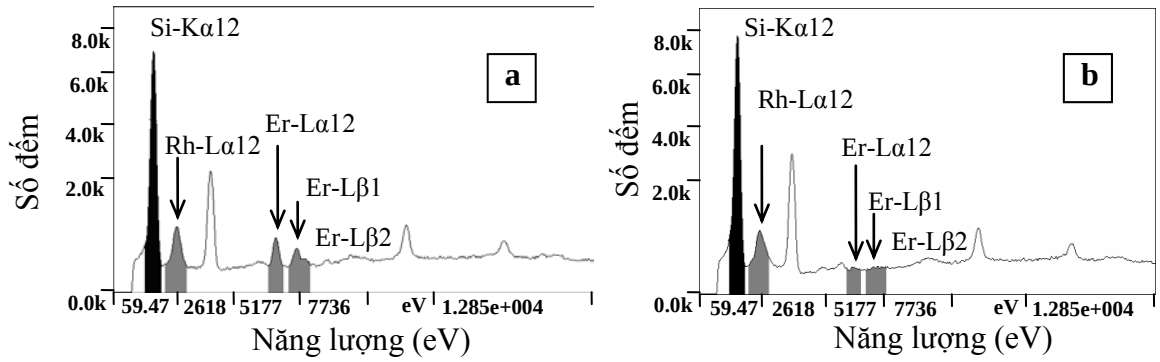
Một thông số quan trọng khác của màng xốp là kích thước các nanô tinh thể Si chứa trong màng được xác định bằng phổ tán xạ Raman. Các đường phổ 1, 2 là của lớp vỏ và lõi thu được từ những màng đơn lớp còn các đường phổ 3 và 4 là của lớp vỏ và lõi thu được từ màng có cấu trúc 2 lớp. Để có thể thu được phổ Raman từ các lớp xốp mỏng như trong thực nghiệm, phép đo đã được thực hiện trên các mặt cắt của màng. Từ sự dịch đỉnh phổ của các mẫu xốp so với mẫu silic đơn tinh thể, kích thước của các nanô Si trong lớp vỏ và lõi là 4,0 nm và 3,7 nm đối với các mẫu đơn lớp và 3,3 nm và 3,6 nm với mẫu có cấu trúc 2 lớp. Những số liệu về kích thước hạt, sự chênh lệch của kích thước này cho lớp vỏ và lõi là rất quan trọng trong việc chọn chế độ xử lí nhiệt ở giai đoạn tiếp theo.



Hình 6 Phổ Raman của lớp vỏ (1) và lõi (2) từ màng đơn lớp và của lớp vỏ (3) và lõi (4) từ màng 2 lớp có cấu trúc lõi-vỏ

Sau khi lắng đọng Er và gia nhiệt chúng tôi đã tiến hành xác định sự tồn tại của Er trong màng trước hết bằng phương pháp huỳnh quang tia X và tiếp theo là phép đo huỳnh quang dừng có bước sóng kích thích cộng hưởng với ion Er.

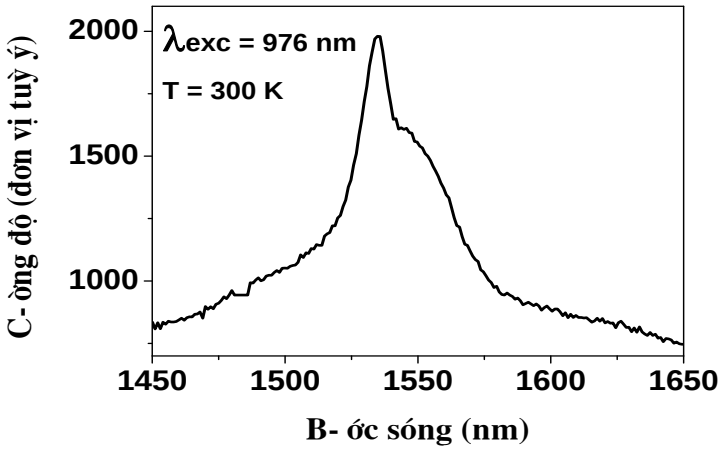
Hình 7 trình bày phổ huỳnh quang tia X của một mẫu sau khi lắng đong Er. Đường phổ (a) của bề



Hình 7. Phổ huỳnh quang tia X của mặt trên (a) và mặt dưới (b) của màng 2 lớp có cấu trúc dẫn sóng lõi-vỏ

măt trên của mẫu (mặt có lớp xốp) thể hiện cả 3 vạch phổ đặc trưng Lα12, Lβ1 và Lβ2 của nguyên tố Er xác nhận rằng trong màng xốp chứa nguyên tử Er. Để so sánh chúng tôi đã tiến hành chụp mặt sau của mẫu và đường phổ (b) với việc hoàn toàn biến mất của cả 3 vạch phổ đặc trưng xác nhận không tồn tại Er ở mặt dưới của mẫu.

Hình 8 trình bày phổ huỳnh quang ở vùng hồng ngoại của một màng dẫn sóng pha tạp Er với bước sóng kích là 976 nm. Phổ huỳnh quang có đỉnh ở 1,54 μm tương ứng với dịch chuyển từ mức $^4I_{13/2}$ xuống mức $^4I_{15/2}$ nhưng điều cần chú ý ở đây là độ bán rộng của phổ khá lớn (xấp xỉ 45 nm). Nguyên nhân của sự mở rộng vạch phổ này là do các ion Er nằm trong nền silica (chứ không nằm trong các nanô tinh thể silic) và tính đối xứng thấp của thuỷ tinh silic vô định hình làm mở rộng các mức năng lượng ($^4I_{13/2}$ và $^4I_{15/2}$) khiến cho vạch phổ được mở rộng. Và, đối với một bộ khuếch đại thì đây lại là một lợi thế vì nó cho phép khuếch đại quang trên một dải phổ rộng.



Hình 8. Phổ huỳnh quang của mẫu pha tạp Er được kích bằng bước sóng 976 nm tại nhiệt độ phòng

4. Kết luận

Dựa trên phương pháp điện hoá silic khá đơn giản chúng tôi đã chế tạo được màng dẫn sóng 2 lớp với chiều dầy lớp lõi là 6 μm, lớp vỏ là 19 μm, độ thay đổi chiết suất lõi-vỏ là 0,03, độ nhám trung bình Ra của màng không vượt quá 1nm. Trong màng chứa các hạt nanô silic với kích thước từ 3,3 đến 3,6nm. Lớp lõi của màng chứa các ion Er và huỳnh quang mạnh tại bước sóng 1,54 nm ở nhiệt độ phòng. Đây chỉ là những kết quả bước đầu để có thể làm cơ sở cho việc chế tạo các

linh kiện quang tử tích cực như các bộ khuếch đại quang học tích hợp, các laser với các hốc vi cộng hưởng.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin cảm ơn KS Đỗ Hùng Mạnh, CN Nguyễn Tất Thành, TS Nguyễn Xuân Nghĩa, KSC Đào Đức Khang đã nhiệt tình giúp đỡ trong các khâu công nghệ chế tạo màng xốp. Tập thể tác giả cũng xin chân thành cảm ơn chương trình "Nghiên cứu cơ bản cấp Nhà nước" đã tài trợ kinh phí cho bài báo.

Tài liệu tham khảo

1. Structural and optical properties of porous silicon nanostructures Edited by G. Amato, C. Delerue and H. J. von Bardeleben (1997) Gordon and Breach Science Publishers
2. Bui Huy, Pham Van Hoi, Phi Hoa Binh, Tran Thi Kim Chi, Le Quang Huy and Nguyen Quang Liem, J. Phys. IV France 132 (2006) 321-324
3. A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang, Electron Device Letters 12 (1991) 12
4. S. Nagata, S. Matsushita, Kazuya, Y. Oshita, Y. Maeda, M. Yamaguchi, and A. J. Ikushima, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2559-2561
5. A. Polman, J. Appl. Phys. 82 (1997)1-39
6. F. Iacona, G. franzo, E. C. Moreira, and F. Priolo, J. Appl. Phys. 89 (2001) 8354-8356
7. D. Pacifici, G. Franzo, F, Priolo, F. Iacona, L. D. Negro, Phys. Rev. B 67 (2003) 245301
8. A. Polman, B. Min, J. Kalkman, T. J. Kippenberg and K. J. Vahala, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1037-1039
9. S. Setzu, G. Leronde, and R. Romestain, J. Appl. Phys. 84 (1989) 3129-3133

ỨNG DỤNG VI ĐIỀU KHIỂN AVR ĐỂ ỔN ĐỊNH HOẠT ĐỘNG CỦA MẠCH KHUẾCH ĐẠI QUANG SỢI PHA TẠP ERBIUM

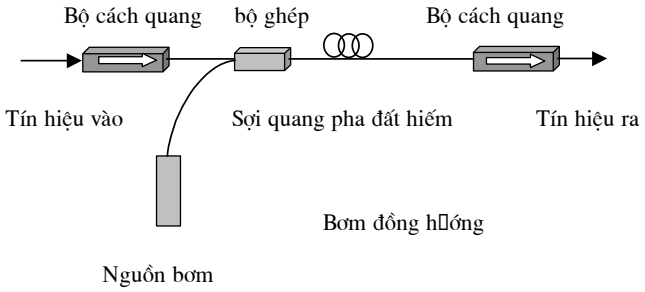
Hà Xuân Vinh[a*], Phạm Văn Hội[a], Trần thị Châm[a], Nguyễn Quốc Tuấn[b]

[a)] Viện Khoa Học Vật Liệu, Viện KH&CN Việt Nam
[b)] Khoa Điện tử-Viễn thông, Đại học Công nghệ, ĐHQGHN

Tóm tắt: Chúng tôi trình bày kỹ thuật sử dụng vi mạch điều khiển thế hệ mới AVR – Atmega32 có tốc độ xử lý cao và tích hợp nhiều thành phần trong mạch để điều khiển các thông số của nguồn bơm và tín hiệu quang khuếch đại của bộ khuếch đại quang pha tạp Erbium (EDFA). Các mạch điều khiển dùng kỹ thuật tương tự thường bị trôi điểm làm việc theo thời gian, làm cho mạch khuếch đại quang hoạt động không ổn định, trong khi đó các bộ điều khiển dùng kỹ thuật số có độ ổn định rất cao, làm tăng chất lượng hoạt động của EDFA và đặc biệt có thể tương thích với chương trình quản lý mạng thông tin quang diện rộng. Các thông số của laser bơm như nhiệt độ đế laser, dòng bơm, công suất quang và thông số tín hiệu quang vào ra bộ EDFA được số hoá và xử lý số nhờ chíp vi điều khiển, kết quả xử lý sẽ đưa ra các giá trị thích hợp để điều chỉnh lại các thông số hoạt động. Các thông số của EDFA đã chế tạo đạt tiêu chuẩn ITU-G622 .

1. Mở đầu

Trong lĩnh vực thông tin quang đường dài, do sự suy giảm của tín hiệu quang trong sợi nên chúng ta cần rất nhiều bộ khuếch đại quang trên đường truyền. Yêu cầu của các bộ khuếch đại này là phải hoạt động liên tục và ổn định theo thời gian ở các điều kiện môi trường thay đổi rất lớn.



Hình 1: Nguyên lý hoạt động của hệ thống khuếch đại quang.

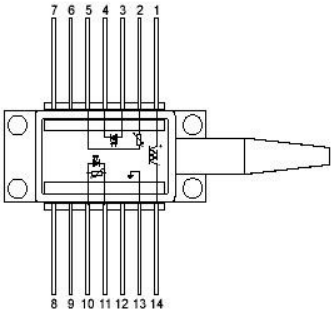
Tín hiệu quang sẽ được khuếch đại trong môi trường sợi thuỷ tinh pha tạp Er^{3+}. Để môi trường này khuếch đại được tín hiệu quang, sợi cần phải được bơm năng lượng bởi laser bán dẫn có bước sóng 980nm hoặc 1480nm.

* E-mail: vinhhx@gmail.com

Như vậy thành phần quan trọng của hệ chính là nguồn bơm. Công suất quang của nguồn bơm bằng laser bán dẫn phụ thuộc mạnh vào dòng điện và nhiệt độ của laser. Như vậy muốn ổn định hoạt động của hệ thống khuếch đại, ta phải điều khiển nhiệt độ và dòng bơm một cách chính xác.

2. Thiết kế mạch điều khiển laser bán dân

2.1. Giới thiệu modul laser bán dẫn



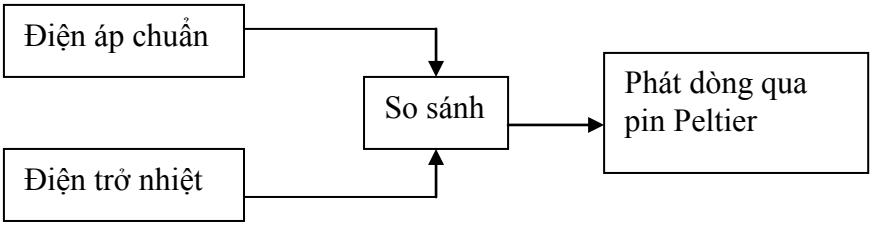
Pin	Function	Pin	Function
1	Cooler (+)	8	nc
2	Thermistor	9	nc
3	PD anode (-)	10	LD anode (+)
4	PD cathode (+)	11	LD cathode (-)
5	Thermistor	12	nc
6	nc	13	Case ground
7	nc	14	Cooler (-)

Hình 2. Modul laser bán dẫn SLDO 2568 980nm[1]

Modul laser là một tổ hợp nhiều thành phần, chúng có nhiệm vụ điều khiển hoạt động để laser bán dẫn phát công suất quang ổn định. Như đã trình bày trên hình 2, bên trong modul có Thermitor (chân 2 và 5) dùng để cảm biến nhiệt độ của đế laser. Pin Peltier (chân 1 và 14) để thay đổi nhiệt độ của đế laser. Photodiod (chân 3 và 4) để đo công suất quang phát ra dùng cho mạch công suất quang. Thành phần chính là laser bán dẫn (chân 10 và 11). Thông số hoạt động của modul cho bởi nhà sản xuất là dòng bơm 208mA ở nhiệt độ 25^{o}C sẽ cho ra công suất quang 100mW.

2.2. Mạch điều khiển nhiệt độ và dòng bơm laser

Nhiệt độ của laser bán dẫn được điều khiển bởi pin peltier và cảm biến nhiệt độ là điện trở nhiệt có giá trị 10 Kohm ở 25^{o}C trong modul laser.



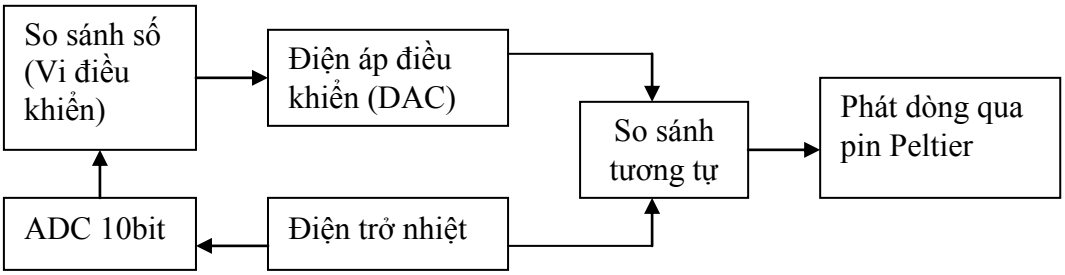
Hình 3: Sơ đồ khối mạch điều khiển tương tự.

Với các mạch khuếch đại (hình 3) sử dụng mạch hồi tiếp với kỹ thuật tương tự, điện áp phát sinh từ cảm biến nhiệt bên trong modul laser sẽ được so sánh với điện áp chuẩn đặt trước. Kết quả so sánh sẽ hồi tiếp về mạch khuếch đại, làm cho dòng qua pin Pentier thay đổi để ổn định nhiệt độ. Với kỹ thuật trên mặc dù điện áp chuẩn không thay đổi theo thời gian, nhưng do sự trôi điểm làm việc của các linh kiện trong toàn hệ thống nên nhiệt độ vẫn bị thay đổi sau thời gian dài hoạt động.

Để khắc phục tình trạng trôi điểm làm việc nêu trên, chúng tôi đã nghiên cứu phương pháp xử lý bằng tín hiệu số (hình 4), giá trị điện áp đo được từ cảm biến

nhiệt độ được biến đổi thành tín hiệu số bởi mạch ADC 10 bit. Gía trị số này sẽ được xử lý bằng chương trình để biết được độ sai lệch so với giá trị chuẩn lưu trong bộ nhớ EEPROM của chip vi điều khiển. Sau từng khoảng thời gian nhất định, vi điều khiển sẽ kiểm tra nhiệt độ để phát hiện sự sai lệch, từ đó vi điều khiển sẽ thay đổi giá trị điện áp DAC, điện áp này có nhiệm vụ điều chỉnh dòng qua pin peltier để nhiệt độ đạt được giá trị đúng. Ưu điểm của phương pháp xử lý và điều khiển số là các thông số không bị thay đổi sau thời gian dài làm việc.

Như vậy theo thiết kế, hệ thống hồi tiếp tương tự sẽ ổn định giá trị nhiệt độ tức thời. Đồng thời hệ thống điều khiển số sẽ hiệu chỉnh điểm làm việc sau khoảng thời gian dài hoạt động.



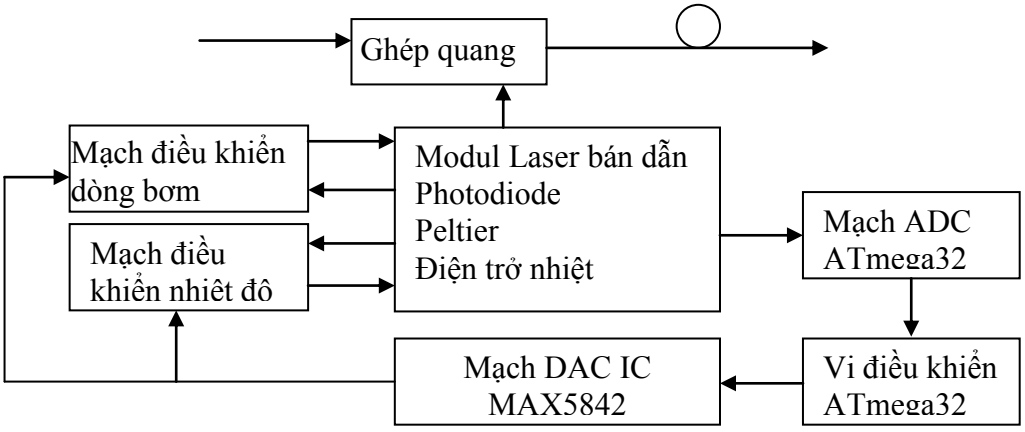
Hình 4: Sơ đồ kết hợp giữa điều khiển số và tương tự.

2.3. Mạch điều khiển dòng bơm laser bán dẫn

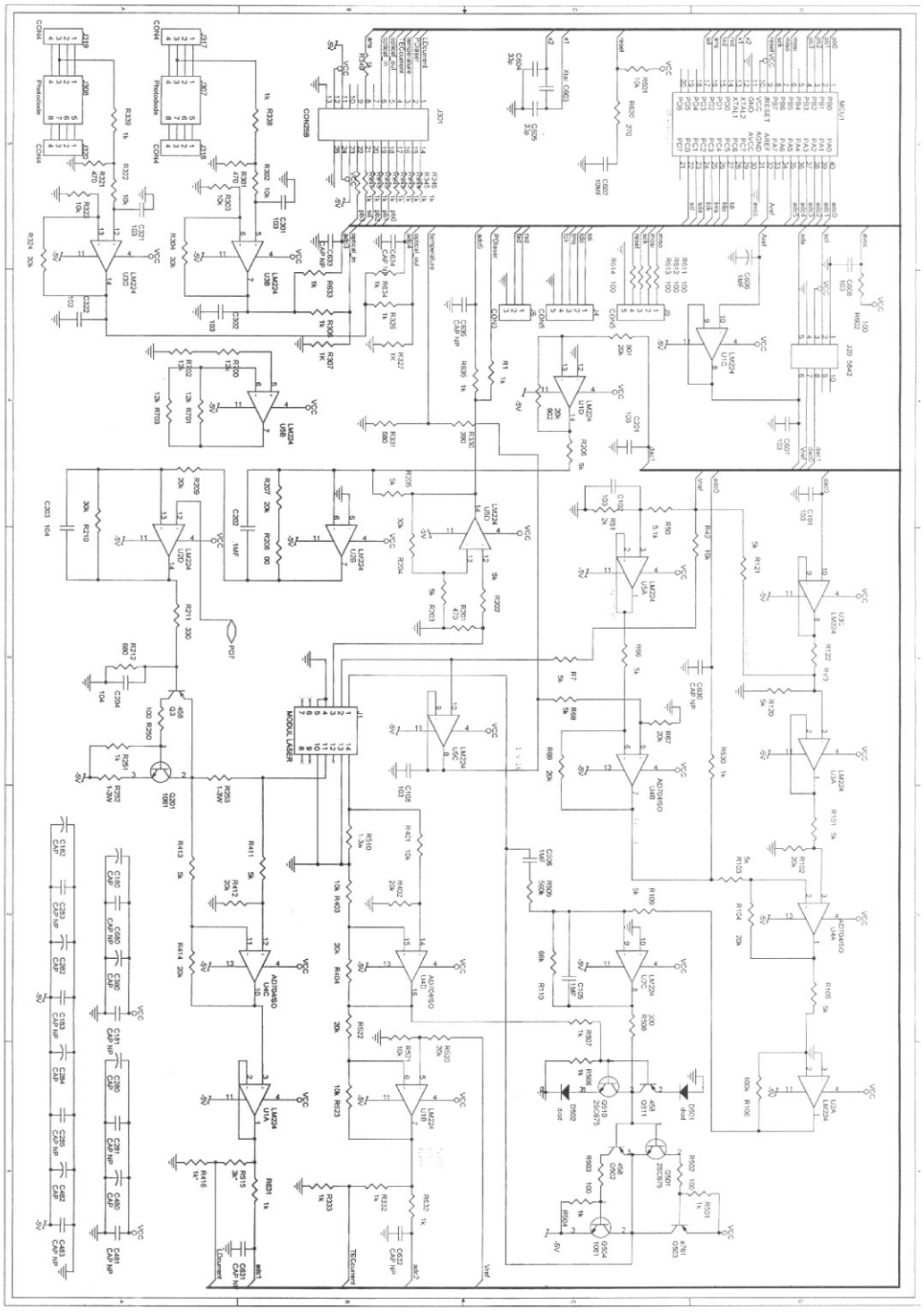
Tương tự như phần điều khiển nhiệt độ, mạch điều khiển dòng bơm cho laser cũng phải ổn định để công suất quang phát ra không thay đổi. Hệ thống gồm có photodiod monitor nằm ở gương sau vùng phát laser để đo công suất quang phát ra, tín hiệu này dùng để điều khiển ổn định công suất quang. Đồng thời dòng điện đo được qua điện trở sẽ được xử lý số qua vi điều khiển như hệ thống nhiệt độ làm cho hệ thống cung cấp dòng cho laser rất ổn định.

Với bộ khuếch đại quang đã thiết kế và lắp ráp trên, chúng tôi đã điều chỉnh được nhiệt độ của modul laser ở 25^{o}C với sai số 0,01^{o}C. Mạch phát dòng cho laser có thể thay đổi được từ 0 đến 300mA với sai số 0,1mA. Công suất quang bơm cho sợi pha tạp Er là 120mW với sai số bé. Kết quả trên thực tế modul đã hoạt động liên tục trong 1 tuần mà không xãy ra sự thay đổi các thông số hoạt động.

3. Thiết kế và chế tạo modul khuếch đại quang.



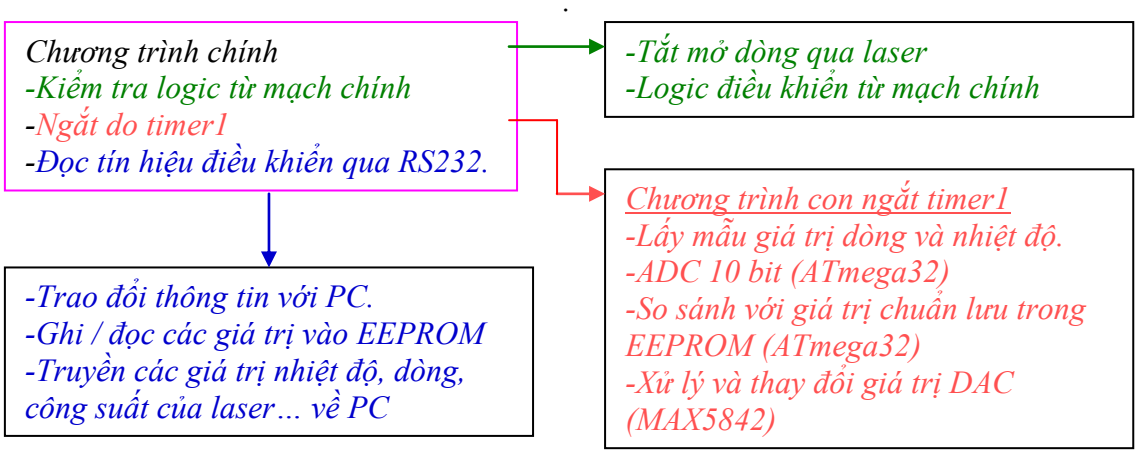
Hình 5: Sơ đồ khối hệ điều khiển nhiệt độ và dòng bơm laser.



Hình 6: Sơ đồ mạch điện modul khuếch đại quang.

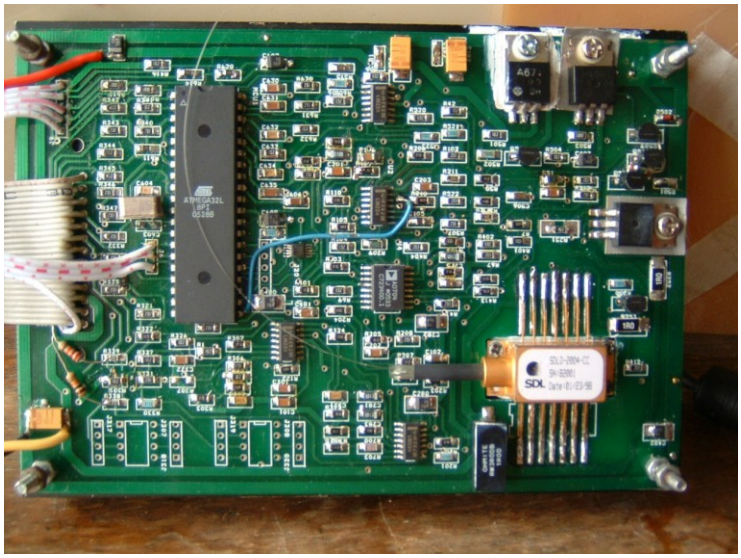
Trong phạm vi bài viết này chúng tôi sẽ không trình bày phần quang học mà chỉ tập trung vào phần mạch điều khiển cho bộ khuếch đại quang. Chúng tôi đã sử dụng vi điều khiển họ AVR ATmega32, đây là loại vi điều khiển mới dựa trên công nghệ RISC tốc độ cao có thể thực hiện được 4 đến 8 triệu lệnh trong một giây[2]. Đồng thời IC còn được tích hợp thêm nhiều chức năng hỗ trợ cho thiết kế mạch như: 8 đường ADC 10 bit, điện áp chuẩn chính xác bên trong, 32 Kb bộ nhớ chương trình, 2 Kb bộ nhớ động, 1 Kb bộ nhớ EPPROM, chuẩn giao tiếp USART, SPI, I^2C.

Đồng thời việc nạp, chạy chương trình hệ thống trên vi điều khiển này rất dễ dàng và có thể thực hiện trực tiếp trên bo mạch qua cổng SPI.

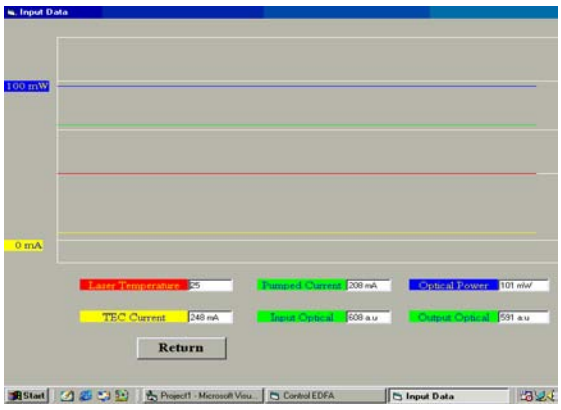


Hình 7: Sơ đồ của chương trình hệ thống

Chúng tôi đã viết chương trình hệ thống (hình 7) bằng ngôn ngữ assempler, dịch sang ngôn ngữ máy và nạp cho vi điều khiển ATmega32. Chương trình này có thể thực hiện nhiều chức năng khác nhau. Trong đó nhiệm vụ chính là điều khiển các thông số hoạt động của laser, ngoài ra còn chương trình giao tiếp với mạch chính điều khiển trung tâm và máy vi tính để thay đổi các thông số cài đặt như nhiệt độ, dòng bơm laser ở các giá trị khác nhau. Đồng thời có thể theo dõi các thông số hoạt động của bộ khuếch đại quang qua máy vi tính.



Hình 8: Phần mạch điện của bộ khuếch đại quang.



Trên hình 9 là màn hình theo dõi các thông số như nhiệt độ, dòng điện qua laser, công suất quang, dòng điện qua pin Peltier, công suất quang lối vào và công suất quang lối ra của bộ khuếch đại quang.

Hình 9: Chương trình điều khiển trên máy vi tính.

4. Kết luận

Với hệ thống điều khiển dùng thế hệ vi mạch điều khiển mới họ AVR chúng tôi đã thiết kế và chế tạo được các mạch điều khiển nhiệt độ ở 25^{o}C có sai số bé là 0.01^{o}C, dòng bơm laser bán dẫn thay đổi được bằng phần mềm từ 0 đến 300mA với sai số 0.1mA, công suất quang đạt được 120mW với sai số rất bé 0.1mW. Với hệ thống điều khiển này các bộ khuếch đại quang sợi pha tạp Er có chất lượng và hoạt động ổn định theo thời gian. Đồng thời hệ thống có thể thay đổi các thông số dễ dàng để phù hợp với chế độ hoạt động khác nhau. Hệ thống còn giao tiếp được với các máy tính và hệ thống điều khiển trung tâm nên có thể sử dụng được trên các mạng thông tin quang.

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cám ơn các Anh Chị Phòng Vật Liệu và Ứng Dụng Quang Sợi - Viện Khoa Học Vật Liệu, Phòng Vật lý Ứng dụng – Phân Viện Khoa Học Vật Liệu Nha Trang đã tạo điều kiện giúp đỡ và đo đạc các thông số của mạch khuếch đại.

Tài liệu tham khảo

1. Noboru Edagawa, Applications of Fiber Amplifiers to telecommunication system, 1993.
2. Data sheet AVR ATmega32L Rev 2503B-10/02, 2002.

CHẾ TẠO ĐẦU DÒ SỢI QUANG KÍCH THƯỚC NANÔ

Đỗ Ngọc Chung[a,*], Đặng Quốc Trung[a] và Trần Thị Tâm[b]

[a] *Viện khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*
[b] *Khoa Vật lý KT&CNNN, Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà nội*

Tóm tắt: Khoa học và công nghệ nanô là lĩnh vực đang được tập trung nghiên cứu tại việt nam, bước đầu đã thu được khá nhiều kết quả với khả năng ứng dụng cao. Đầu dò kích thước nanô là một trong những đề tài mới đã được nghiên cứu, chế tạo và đưa vào ứng dụng nhiều trên thế giới. Đối với Việt nam việc chế tạo đầu dò kích thước nanô là rất hữu ích và đáng được quan tâm. Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả ban đầu trong nghiên cứu và chế tạo đầu dò sợi quang kích thước nanô, ứng dụng để thu tín hiệu laser vi cầu vật liệu thuỷ tinh pha tạp Erbium.

1. Mở đầu

Với độ phẩm chất cao, các vi buồng cộng hưởng quang học được quan tâm nhiều trong lĩnh vực điện động lực học lượng tử, quang học (phi tuyến và cổ điển) cũng như trong công nghệ [1,2,3,4,5]. Có nhiều loại cấu hình vi cộng hưởng quang học như dạng vi cầu , vi đĩa hay vành khuyên… Ánh sáng bị giam giữ bên trong các vi buồng cộng hưởng nhờ hiệu ứng phản xạ nội toàn phần, với các mode quang học có phân bố phụ thuộc vào hình thái của vi hốc; các mode đó được gọi là các mode cộng hưởng phụ thuộc vào hình thái (MDR's) hay các mode đường viền[1].

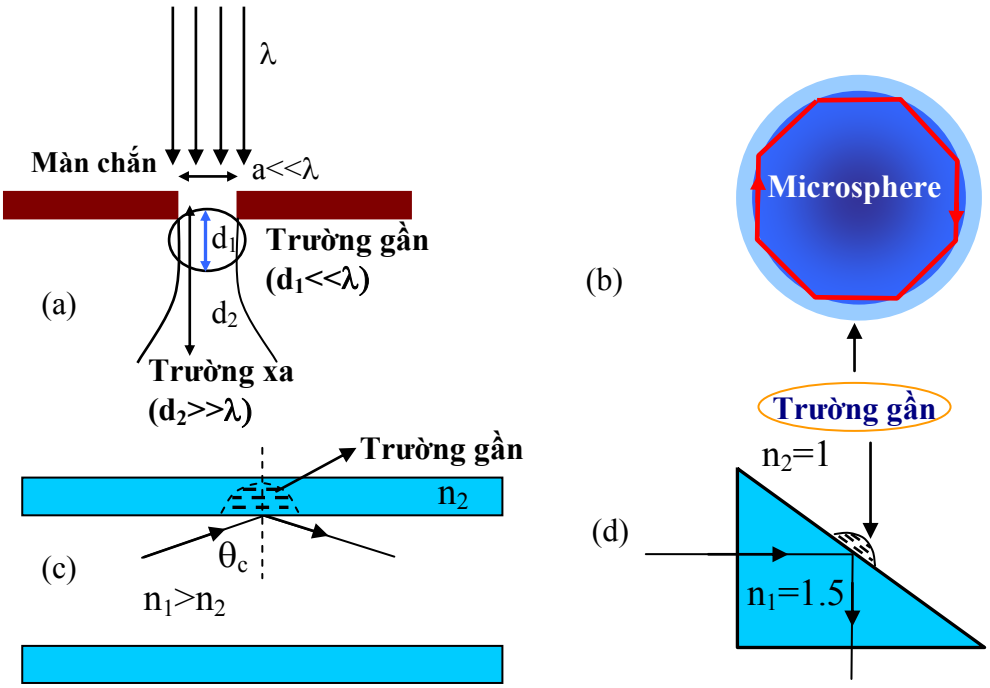
Thông thường các tín hiệu phát ra từ các nguồn bức xạ quang học được thực hiện ở xa nguồn, hay trường xa bởi các đầu đo như photodiode, nhân quang điện.. bằng việc thu trực tiếp bức xạ tới từ nguồn. Tuy nhiên phương pháp thu truyền thống đó không thể thu được các mode MDR's do chúng bị giam giữ hoàn toàn trong các vi buồng cộng hưởng. Để thu được bức xạ quang học từ các vi buồng cộng hưởng chúng ta phải sử dụng hiệu ứng đường hầm quang (optical tunnel effect), thu tín hiệu tại vị trí rất gần với nguồn, trong khoảng xấp xỉ bước sóng bức xạ. Trường tương tác đó gọi là trường gần.

Để thu được các tín hiệu trong trường gần, cần phải có các đầu dò với kích thước rất nhỏ cỡ nanô mét. Một trong những loại đầu dò có thể thu rất tốt trường gần đó chính là đầu dò bằng quang sợi . Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số phương pháp chế tạo cũng như khảo sát đầu dò quang sợi tại Viện khoa học Vật liệu.

* E-mail: chungdn295@yahoo.com
[1] nguyên tên tiếng Anh là Whispering Galery Modes - WDM

2. Quang học trường gần

Quang học trường gần được phát triển từ giữa thế kỷ thứ 19, có nhiều ứng dụng đặc biệt trong các phép đo quang phổ. Quang học trường gần đề cập đến trường ánh sáng xuất hiện ngay sau lỗ nhỏ với kích thước nhỏ hơn bước sóng (hình 1, a), hay ánh sáng xuất hiện ở mặt bên kia của hiện tượng phản xạ toàn phần (hình 1, b, c, d)



Hình 1. Hiện tượng quang học trường gần

Khi ánh sáng truyền trong sợi quang, qua lăng kính hay trong các hốc cộng hưởng (cavity), nhờ hiện tượng phản xạ toàn phần, ánh sáng bị giam giữ hay đổi hướng. Theo quang điểm quang hình, tại mặt phân cách giữa hai môi trường, dưới góc phản xạ toàn phần ánh sáng bị phản xạ toàn phần. Tuy nhiên theo quan điểm quang sóng, một phần ánh sáng có thể truyền qua mặt phân cách và định xứ tại sát ngay bề mặt phân cách giữa hai môi trường. Trường đó có năng lượng giảm theo hàm mũ theo khoảng cách từ bề mặt phân cách giữa hai môi trường. Trường gần này không đóng vai trò trong việc truyền sóng thông thường nhưng có thể phản ánh rất tốt thông tin của trường sinh ra nó. Để thu được trường gần, nhất thiết đầu dò phải có kích thước nhỏ để có thể xâm nhập vào trong trường gần.

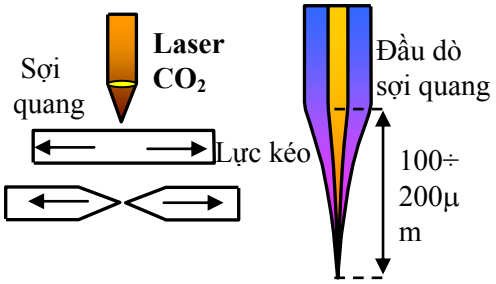
Đối với vi cầu (hình 1, b) tín hiệu bị giam giữ chặt bên trong, hình thành các mode WGM. Một phần năng lượng của các mode WGM lọt ra ngoài, phân bố xung quanh vi cầu tại sát bề mặt của vi cầu. Các mode WGM đó có thể thu được nhờ tương tác trong trường gần bằng đầu dò kích thước đủ nhỏ - cỡ nanô mét, một trong số đó là đầu dò làm từ sợi quang.

3. Phương pháp chế tạo đầu dò quang sợi

Có hai phương pháp chính để chế tạo đầu dò sợi quang: phương pháp kéo nhiệt và phương pháp ăn mòn hoá học. Kích thước của sợi quang đơn mode thường là 125 µm trong đó kích thước lõi từ 5 đến 9 µm. Vì vậy cần giảm bớt kích thước của sợi quang xuống cỡ vài nanô mét. Tác dụng chủ yếu của ăn mòn hoá học cũng như kéo nhiệt là làm nhỏ kích thước của sợi quang. Tuy nhiên mỗi phương pháp đều có ưu điểm cũng như nhược điểm riêng.

3.1. Phương pháp kéo nhiệt.

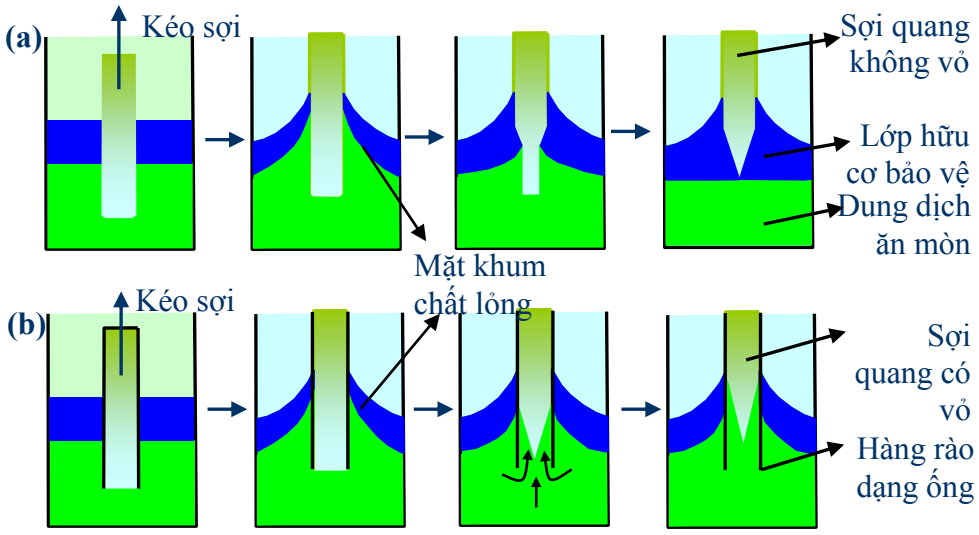
Phương pháp chế tạo bằng nhiệt được mô tả như hình 2. Nguồn nhiệt dùng để đốt sợi quang có thể là hồ quang hoặc laser. Dưới tác dụng của nhiệt, sợi quang được làm mềm đi, đồng thời nhờ một lực kéo tức thời, sợi quang được vuốt thon nhỏ di. Bằng việc điều chỉnh nhiệt, thời gian đốt, độ lớn hay thời gian kéo của lực sẽ quyết định các kích thước đầu dò khác nhau



Hình 2: Sơ đồ chế tạo đầu dò bằng phương pháp kéo nhiệt

3.2. Phương pháp ăn mòn hoá học

Phương pháp ăn mòn hoá học là phương pháp đơn giản, có thể chế tạo hàng loạt các đầu dò với kích thước hay hình dạng khác nhau. HF hay NH_4F là dung dịch được sử dụng chủ yếu để ăn mòn. Nồng độ của dung dịch sẽ quyết định tốc độ của quá trình ăn mòn và sẽ ảnh hưởng đến chất lượng của đầu dò. Trong việc thu tín hiệu trường gần kích thước cũng như hình dạng của đầu dò là rất quan trọng. Để thu được các hình dạng khác nhau của đầu dò, thì cần phải có một kỹ thuật ăn mòn đặc biệt [6,7]. Sơ đồ kỹ thuật ăn mòn được thể hiện dưới hình 3.

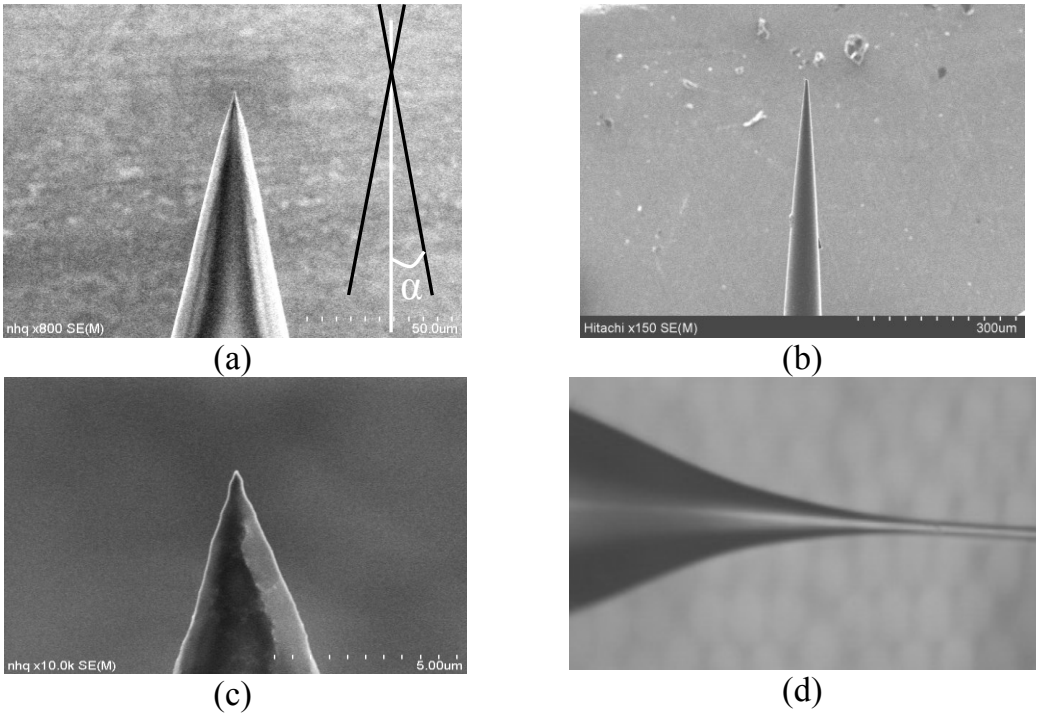


Hình 3: Sơ đồ tiến trình ăn mòn sợi quang theo thời gian. (a) đối với sợi không có vỏ, (b) đối với sợi có vỏ bọc

Sợi quang được nhúng vào bình chứa dung dịch ăn mòn, trên lớp dung dịch ăn mòn là một lớp hữu cơ Toluene hoặc p-xylene. Sau đó kéo sợi lên trên theo phương thẳng đứng. Lớp hữu cơ không chỉ có tác dụng bảo vệ phần sợi bên trên không bị ăn mòn mà còn có tác dụng tạo độ khum của chất ăn mòn. Độ cao kéo sợi có ảnh hưởng rất lớn đến dạng của đầu dò. Khi sợi quang được kéo lên, do độ nhớt của chất ăn mòn và chất hữu cơ bảo vệ khác nhau nên sẽ tạo ra mặt cong của chất ăn mòn, như hình 3. Trong hình 3 (a) sợi quang được loại bỏ vỏ trước khi ăn mòn, nhờ mặt cong nên sợi quang bị ăn mòn không đều, tốc độ ăn mòn theo chiều thẳng đứng và theo chiều ngang là khác nhau nên sau quá trình ăn mòn dạng típ đạt được có dạng hình bút chì. Trong quá trình ăn mòn, độ cao của mặt khum chất lỏng giảm dần tới khi bằng không thì quá trình ăn mòn kết thúc. Trong hình 3 (b), sợi quang có vỏ ngoài là polymer, không bị ăn mòn. Quá trình ăn mòn diễn ra hình thành một rào chắn xung quanh sợi, giảm tốc độ ăn mòn theo chiều ngang. Mặt khác do hiệu ứng thế mao dẫn [9] nên tốc độ ăn mòn theo chiều thẳng đứng lớn vì vậy sợi ăn mòn sẽ có dạng bút chì với đầu rất nhọn. Thực nghiệm cho thấy sơ đồ ăn mòn (b) tạo ra đầu dò có độ nhẵn tốt hơn và có kích thước nhỏ hơn sơ đồ (a) [7,8]

4. Thực nghiệm

Chúng tôi đã tiến hành cả hai phương pháp: kéo nhiệt và ăn mòn để chế tạo đầu dò sợi quang. Sợi quang được sử dụng là sợi quang đơn mode thương mại dùng trong thông tin quang. Với phương pháp kéo nhiệt, chúng tôi sử dụng hệ laser CO_2 chế tạo tại phòng thí nghiệm làm nguồn đốt, kéo nhỏ sợi quang được tới kích thước khoảng 700-1500 nm (hình 4d).



(a) (b)

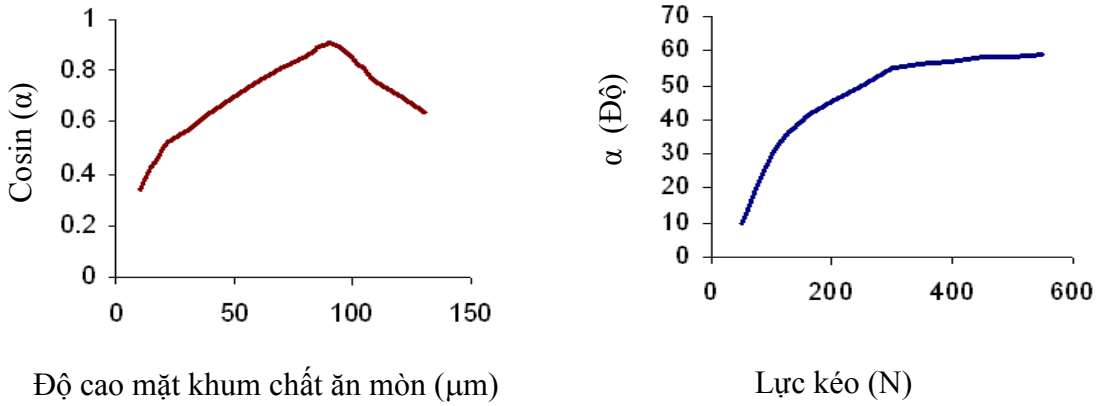
(c) (d)

Hình 4:Ảnh SEM của các đầu dò chế tạo bằng phương pháp ăn mòn và kéo nhiệt

Với phương pháp hoá, chúng tôi dùng hỗn hợp dung dịch HF và NH_4F với tỷ lệ 10:1 để ăn mòn. Quá trình tiến hành ăn mòn trong 5h. Các đầu dò được chế tạo

bằng phương pháp ăn mòn có kích thước tại đỉnh khoảng 50 nm, bề mặt của đầu dò có độ nhẵn cao (hình 4a,b,c).

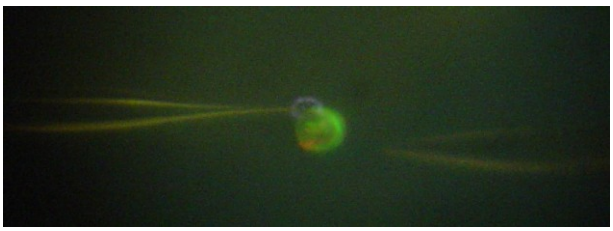
Trong phương pháp kéo nhiệt thì độ lớn của lực kéo sẽ quyết định rất nhiều đến hình dạng, kích thước của đầu dò. Trong phương pháp ăn mòn thì độ cao của mặt khum chất ăn mòn sẽ quyết định nhiều đến hình dạng và kích thước của đầu dò. Gọi α là góc tạo bởi giữa sườn và trục của đầu dò (hình 4a). Dưới đây là hai đồ thị mô ta sự phụ thuộc của góc α vào lực kéo (hình 5, b) cũng như độ cao của mặt khum chất ăn mòn (Hình 5, a).



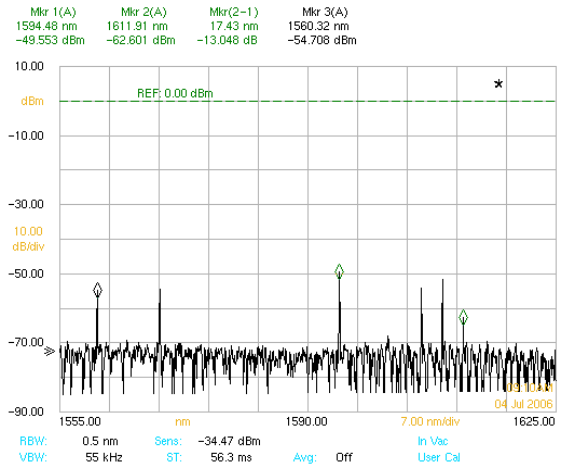
Độ cao mặt khum chất ăn mòn (μm) Lực kéo (N)

Hình 5: Sự phụ thuuộc dạng của đầu dò vào độ cao mặt khum chất ăn mòn và lực kéo sợi

Các đầu dò được chế tạo bằng hai phương pháp trên đã được sử dụng trong việc thu tín hiệu các mode WGM của vi cầu thuỷ tinh floride "ZBLALiP" pha tạp Erbium, cho kết quả rất tốt. Hơn nữa với các đầu dò trên có thê tiến hành phủ kim loại, nhằm tạo các đầu dò kim loại có kích thước nanô mét ứng dụng trong các phép đo tán xạ trường gần rất được quan tâm hiện nay. Sau khi phủ kim loại các đầu dò được tạo lỗ nhỏ cỡ nanô mét tại đỉnh của đầu dò, có thể cho ánh sáng truyền qua. Đầu dò như vậy có thể được ứng dụng trong các phép đo cấu trúc cũng như hình dạng của vật liệu sử dụng hiệu ứng trường gần cũng rất tốt. Chúng tôi cũng đang tiến hành phủ kim loại và tạo lỗ nhỏ cho các đầu dò, kết quả sẽ được công bố trong các báo cáo gần đây nhất.



Hình 6: Sử dụng đầu dò trong thí nghiệm bơm vi cầu pha tạp Erbium và thu tín hiệu



Hình 7: Phổ tín hiệu laser từ vi cầu pha tạp Erbium và thubằng đầu dò quang sợi

5. Kết luận

Với hai phương pháp: ăn mòn hoá học và kéo nhiệt chúng tôi đã chế tạo được các đầu dò sợi quang có kích thước nanô mét. Bước đầu đã được sử dụng thu các mode WGM rất tốt. Đây cũng là kết quả mở đầu đầy hứa hẹn để có thể chế tạo được các đầu dò được phủ kim loại và tạo lỗ nhỏ kích thước nanô mét có thể ứng dụng trong các phép đo trường gần hay trong các kính hiển vi trường gần.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự tài trợ của đề tài nghiên cứu cơ bản số 410606 thuộc chương trình nghiên cứu cơ bản KT04. Nhóm tác giả cũng xin cảm ơn sự giúp đỡ của tiến sĩ Vũ Đình Lãm, tiến sĩ Phạm Duy Long và tiến sĩ Phan Ngọc Minh, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Campillo A J, Eversole J D and Lin H-B 1991 Cavity quantum electrodynamics enhancement of stimulated emission in microdroplets *Phys. Rev. Lett.* **67** 437-40
2. Treussart F, Hare J, Collot L, Lefèvre V, Weiss D S, Sandoghdar V, Raimond J M and Haroche S 1994 Quantized atom-field force at the surface of a microsphere *Opt. Lett.* **19** 1651-3 .
3. Schiller S and Byer R L 1991 High-resolution spectroscopy of whispering gallery modes in large dielectric spheres *Opt. Lett.* **16** 1138-40.
4. Ilchenko V S and Gorodetsky M L 1992 Thermal nonlinear effects in optical whispering gallery microresonators *Laser Phys.* **2** 1004-9.
5. Lin H-B and Campillo A J 1994 CW nonlinear optics in droplets microcavities displaying enhanced gain *Phys. Rev. Lett.* **73** 2440-3.
6. D. Kavaldjiev, R. Toledo-Crow, and M. Vaez-Iravani, Appl. Phys. Lett. 67, 2771 (1995). [ISI] [ChemPort] first citation in article.
7. M. Stähelin et al., Appl. Phys. Lett. 68, 2603 (1996). [ISI] first citation in article.
8. C. Lienau, A. Richter, and T. Elsaesser, Appl. Phys. Lett. 69, 325 (1996). [ISI] [ChemPort] first citation in article.
9. Alexander Lazarev, Nicholas Fang, Qi Luo, and Xiang Zhang, formation of fine near-field scanning optical microscopy tips. Part I. By static and dynamic chemical etching. Review of Sciencetific Instruments (2003). Volume 74, number 8, 5.

NGHIÊN CỨU BIẾN ĐỔI VÀ DỊCH CHUYỂN BƯỚC SÓNG TRÊN CƠ SỞ LASER DFB VÀ SOA ĐỂ SỬ DỤNG TRONG HỆ THÔNG TIN QUANG ĐƠN PHOTON

Lương Vũ Hải Nam[a], Vũ Văn Lực[a], J. Bernard[b] và Trần Thị Phúc[c]

[a)] *Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH&CNVN*
[b)] *Viện D'Lamberd, Trường ĐH Cachan, CH Pháp*
[c)] *Trung tâm Khoa học và Công nghệ Quân sự*

Tóm tắt: Để xây dựng hệ thông tin quang đơn photon cần phải có nguồn phát đơn photon, tuy nhiên cho đến nay vẫn chưa thể tạo ra nguồn phát đơn photon có tính thương mại. Vì vậy, vẫn phải sử dụng nguồn bức xạ laser xung yếu để nghiên cứu về hệ thông tin này. Để có được hệ thông tin bảo mật cao và khoảng cách truyền lớn cần phải có 2 kênh tín hiệu và kênh đồng bộ (clock). Trong công trình này, chúng tôi đã sử dụng hai laser DFB có bước sóng gần nhau. Nhờ kỹ thuật điều biến khuếch đại (XGM) bằng khuếch đại quang bán dẫn cùng với kỹ thuật thay đổi nhiệt độ và dòng bơm sao cho khoảng cách giữa hai bước sóng ($\Delta\lambda$) của kênh tín hiệu và kênh clock là nhỏ nhất ($\Delta\lambda < 0.1$ nm). Như vậy thời gian trễ giữa tín hiệu và clock rất nhỏ $\tau < 40$ ps trong hệ thông tin quang đến 50 km. Với phương pháp này sẽ tạo cho hệ thông tin quang bảo mật đơn photon tiến gần tới thực tiễn hơn.

1. Mở đầu

Mã hoá lượng tử được coi là giải pháp lý tưởng cho việc mã hóa số liệu. Theo lý thuyết thì để mã hóa (hay khóa) các dữ liệu thì trong hệ bảo mật lượng tử cần phải có nguồn đơn photon. Tuy nhiên, trên thị trường không có loại nguồn đơn photon này. Vì vậy, các nghiên cứu về hệ thông tin quang bảo mật đơn photon đã sử dụng nguồn laser xung yếu để thay thế. Tuy nhiên vấn đề trong hệ thí nghiệm này là phải truyền cùng một lúc cả hai tín hiệu khóa lượng tử và tín hiệu đồng bộ clock theo trật tự để hai tín hiệu này đồng bộ sao cho đầu thu vẫn có thể thu được. Đã có các phương pháp để có hai bước sóng tín hiệu (signal) và clock gần nhau như: sử dụng hai kênh tín hiệu riêng biệt, sử dụng phương pháp điều biến quang âm [1].Tuy nhiên mỗi phương pháp này đều có nhược điểm như không thích hợp với hệ thông tin quang hoặc bước sóng của tín hiệu và clock quá khác nhau. Trong công trình này, chúng tôi đưa ra một phương pháp để thu được hai bước sóng của signal và clock gần nhau và phù hợp với hệ thông tin quang thực tế hơn.

2. Kết quả và thảo luận

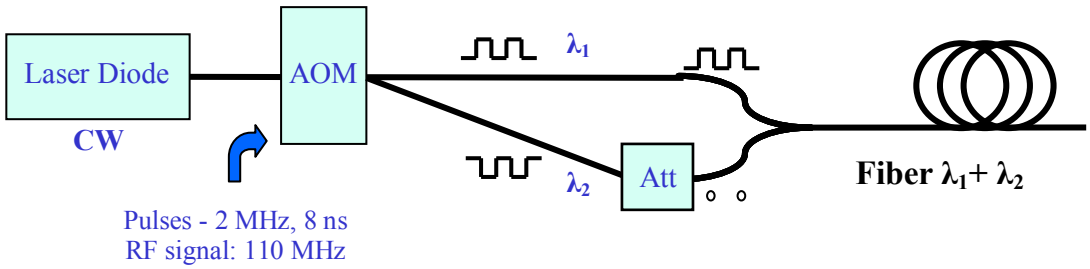
2.1. Hệ thí nghiệm

2.1.1. Hệ thí nghiệm dựa trên tính chất điều biến quang âm

Hệ thí nghiệm về thông tin quang đơn photon được xây dựng bởi các tác giả: Bernard Journet, Xiao Liantuan and Nguyễn Chí Thành được chỉ ra trong hình 1. Trong hệ này các tác giả đã sử dụng nguyên lý điều biến quang âm để có được hai bước sóng λ_1 và λ_2 với quy định λ_1 là tín hiệu clock và λ_2 là tín hiệu xung laser yếu. Hệ biến đổi quang âm (AOM) được chọn làm việc trong khoảng tần số RF 100MHz, được điều khiển bởi xung đồng bộ 2MHz. Sự dịch bước sóng liên quan đến sự khác tần số được chỉ ra trong phương trình sau [2]

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{c}\Delta\nu \qquad (1)$$

Từ đây ta thu được thời gian trễ của hai tín hiệu ($\Delta\tau$) [1] là 18 fs/km, và với đường truyền 100 km thì độ trễ này là 1.8 ps. Như vậy, hai bước sóng của hai tín hiệu đủ gần để có thể bỏ qua hiệu ứng tán sắc khi đi trong sợi quang.

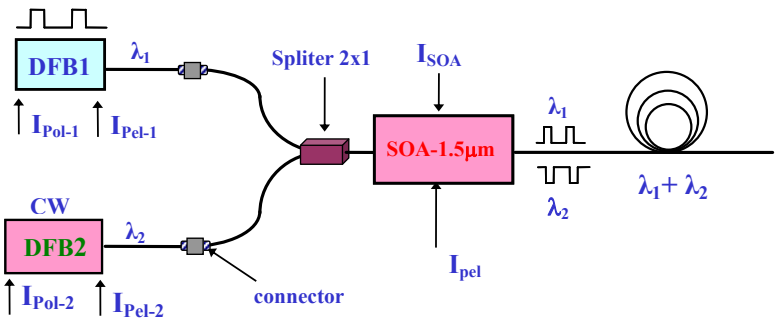


Hình 1: Sơ đồ nguyên lý của hệ truyền thông tin quang bảo mật

Hệ thông tin quang theo hình 1 có ưu điểm là đã tạo ra hai tín hiệu có hai bước sóng rất gần nhau. Tuy nhiên, hệ này còn có một số nhược điểm như: Để có được hai bước sóng gần nhau phải sử dụng hệ AOM và thiết bị điều chế RF, nên việc ghép nối đưa tín hiệu vào sợi quang ở cả lối vào và ra rất khó, cồng kềnh phức tạp. Như vậy, khó thích hợp với hệ thông tin quang thông thường.

2.1.2. Hệ thí nghiệm dựa trên khuếch đại quang bán dẫn

Để khắc phục nhược điểm của hệ thí nghiệm trên, chúng tôi đưa ra một giải pháp sử dụng khuếch đại quang bán dẫn (SOA) trong hệ thông tin này. Sơ đồ thí nghiệm được chỉ ra trong hình 2.



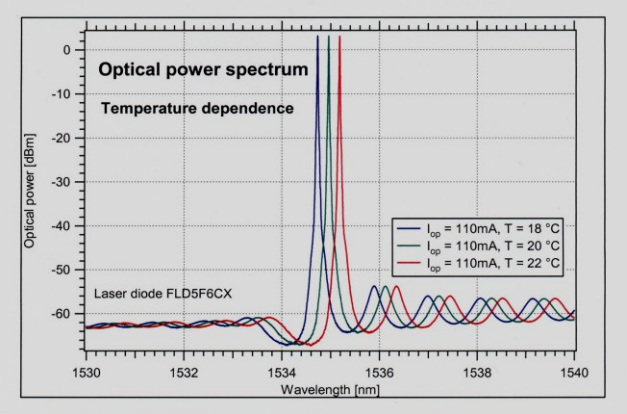
Hình 2: Hệ biến đổi bước sóng dựa trên hiệu ứng XGM của SOA

Trong hệ thí nghiệm này. Chúng tôi sử dụng hai laser DFB sao cho bước sóng của chúng càng gần nhau càng tốt. Hai laser DFB có thể điều khiển hoặc ổn định nhiệt độ. Laser DFB1 được nuôi ở chế độ xung (tương ứng với kênh tín hiệu có độ dài bước sóng là λ_1). Laser DFB2 nuôi ở chế độ liên tục nhưng lại được điều chế bằng SOA theo kênh tín hiệu nhưng có bước sóng là λ_2. Sau đó hai bước sóng λ_1 và λ_2 được đưa vào một sợi quang. Khuếch đại quang bán dẫn

SOA nuôi ở dòng một chiều và được ổn tại nhiệt độ cố định. Hệ thông tin quang bảo sử dụng hệ biến đổi bước sóng như hình 2 có một số ưu điểm: hệ thí nghiệm đơn giản, các linh kiện hoàn toàn quang phù hợp cho kỹ thuật thông tin quang thông thường, hệ gần với thực tiễn hơn (không phải dạng thí nghiệm hay nguyên lý), các linh kiện laser DFB, SOA .. có sản phẩm thương mại.

2.2. Cấu trúc phổ của laser Fujisu FLD5F6CX cho hệ thông tin quang bảo mật với kỹ thuật xung laser yếu

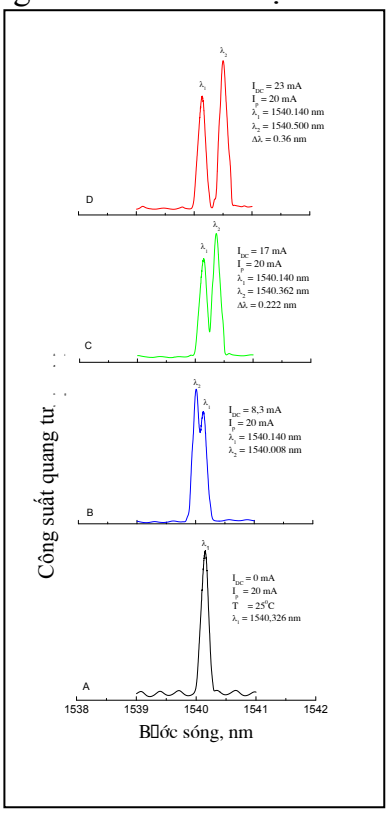
Hình 3 chỉ ra cấu trúc phổ của laser FLD5F6CX tại dòng bơm 110 mA khi thay đổi nhiệt độ (được ghi trên máy AQ6317-OSA-ANDO, Đại học Orsay, CH Pháp). Kết quả hình 3 cho thấy khi nhiệt độ hoạt động của laser tăng 4^0C thì phổ laser dịch đi 0.7 nm hay $\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = 0.17 nm/^0C$. Có thể nói phổ của laser này là đơn mode vì mode chính có cướng độ 0.5 dBm trong khi đó cường độ mode phụ lớn nhất là -55dB. Vậy tỷ lệ mode ≈100 lần. Kết quả đo sự dịch phổ theo bước sóng laser của mốt dọc theo nhiệt độ cho thấy trong hệ thí nghiệm 2 có thể sử dụng 2 laser có các bước sóng gần nhau. Bằng kỹ thuật điều khiển nhiệt độ có thể thay đổi khoảng cách (Δλ) giữa hai bước sóng gần sát nhau.



Hình 3: Cấu trúc phổ của laser FLD5F6CX tại dòng bơm 110 mA ở các nhiệt độ 18^0C; 20^0C và 22^0C.

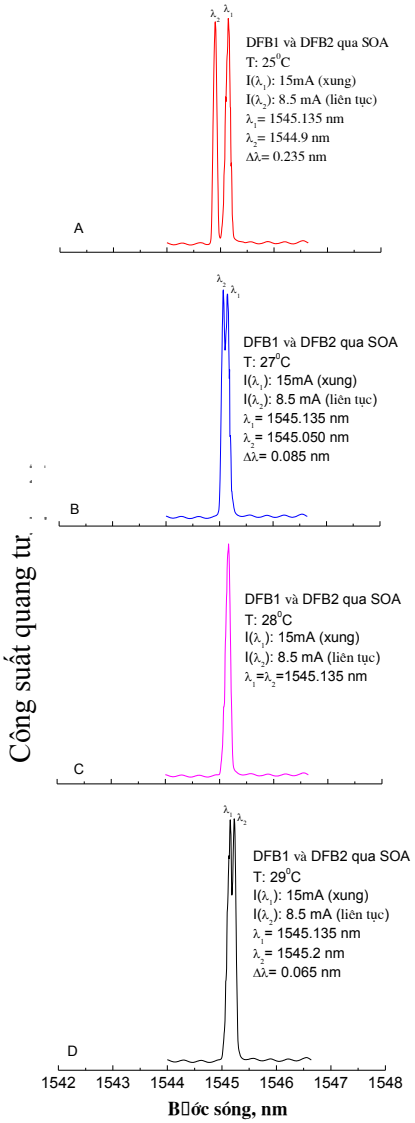
2.3. Cấu trúc phổ của laser module DFB1 và DFB2 khi đi qua module SOA

Hai laser module DFB1 và DFB2 và SOA được chế tạo tại phòng Laser bán dẫn. Hai laser module có bước sóng gần nhau và được ổn ở 20^0C giống với SOA. DFB1 nuôi bằng dòng xung (thay cho kênh tín hiệu) có λ_1 và DFB2 nuôi bằng dòng liên tục (sẽ được điều biến theo xung tín hiệu và sẽ làm kênh mã hoá clock) có λ_2. Sự dịch phổ của laser module DFB2 khi tăng dần dòng bơm liên tục qua nó được đo trên máy OSA của phòng kỹ thuật Laser được chỉ ra trong hình 4. Hình 4A là phổ của DFB1 sau khi đi qua SOA có độ rộng phổ $\Delta\lambda_1$ = 0,055nm và có λ_{max} = 1540,140 nm. Cố định DFB1 tại dòng I = 20mA, cấp dòng một chiều I = 8.5 mA (I ≈ $1.5I_{th}$) cho DFB2 và cho cả hai bước sóng qua SOA, phổ của chúng được chỉ ra ở hình 4B. Từ hình ta thấy, bước sóng λ_1 không dịch chuyển, còn bước sóng λ_2 nằm ở phía sóng ngắn (phía



Hình 4: Cấu trúc phổ của laser DFB khi đi qua SOA với dòng bơm thay đổi

trái phổ λ_1) với λ_2 = 1540,008 nm. Ở điều kiện đo này ta thu được $\Delta\lambda = \lambda_1-\lambda_2$ = 0,13nm (đây là sự chênh lệch bước sóng giữa hai laser tại cùng một nhiệt độ). Tiếp tục tăng dòng một chiều cho DFB2 đến 20mA ta thấy phổ của laser này dịch về phía sóng dài và vượt qua cả phổ của DFB1. Việc thay đổi dòng bơm liên tục nhằm mục đích tăng nhiệt độ miền tích cực và dịch phổ nhưng lại thu được tín hiệu như ban đầu. Ở dòng I = 17 mA, phổ laser DFB2 nằm về phía phải của λ_1 có λ_{2max} = 1540.362 nm. Với giá trị dòng này, ta có $\Delta\lambda = \lambda_2-\lambda_1$ = 0.22 nm**.** Vậy, khi dòng một chiều qua DFB2 tăng thêm 8.5 mA (giá trị dòng lớn hơn 2 lần dòng ban đầu) thì bước sóng của nó dịch đi một khoảng $\Delta\lambda$ = 0.35 nm. Với khoảng dòng bơm này ta có $\frac{\Delta\lambda_2}{\Delta I} = 0.04\, nm/mA$ [3]. Bằng cách thay đổi dòng qua laser bơm cũng có thể thay đổi được bước sóng của hai laser đủ gần. Sự dịch phổ của laser theo nhiệt độ cũng được nghiên cứu và được trình bầy trên hình 5, phổ này được đo bằng thiết bị OSA của phòng thí nghiệm trọng điểm. Trong đó laser DFB1 nuôi ở dòng xung I = 15 mA, DFB2 nuôi ở dòng một chiều I = 8.5 mA và được thay đổi nhiệt độ bằng pin Peltier. SOA được ổn nhiệt bằng pin Peltier và nuôi ở dòng I = 40 mA. Ở 25^0C phổ của DFB2 cho thấy bước sóng λ_2 = 1544.900nm, nằm ở phía sóng ngắn với $\Delta\lambda = \lambda_2-\lambda_1$ = 0.235 nm (hình 5A). Tiếp tục tăng nhiệt độ thì bước sóng của DFB2 dịch về phía sóng dài, đến 28^0C thì bước sóng của hai laser trùng nhau (hình 5C). Khi nhiệt độ của DFB2 lên đến 29^0C, phổ laser DFB2 dịch tiếp về phía sóng dài (hình 5D). $\Delta\lambda$ của hai bước sóng trong trường hợp này là 0.065 nm. Từ hình 5, ta xác định được giá trị $\Delta\lambda/{}^0C$ của DFB2 là $0.075\, nm/{}^0C$ [4]. Vậy, bằng kỹ thuật điều biến khuếch đại (XGM) bằng SOA cùng với việc thay đổi nhiệt độ hoặc dòng bơm của laser bơm làm cho khoảng cách giữa hai bước sóng ($\Delta\lambda$) của kênh tín hiệu và kênh clock rất nhỏ ($\Delta\lambda$ < 1Å nm). Như vậy, hai bước sóng này cùng truyền trong 1 sợi quang thì thời gian trễ giữa tín hiệu và clock trong hệ thông tin quang với khoảng cách đến 50 km rất nhỏ (τ < 40 ps) [2].



Hình 5: Cấu trúc phổ của laser DFB1 và DFB2 khi đi qua SOA có nhiệt độ thay đổi

Bằng kỹ thuật điều biến trên có thể tạo ra hai kênh tín hiệu (signal) và kênh mã hoá (clock) gần nhau với hệ thí nghiệm đơn giản, các linh kiện hoàn toàn quang, gần thực tế hơn. Tuy nhiên, kỹ thuật này cũng có hạn chế đó là khoảng cách

giữa hai bước sóng lớn hơn so với sử dụng phương pháp điều biến quang âm, dẫn đến độ trễ của chúng trên đường truyền lớn và làm giảm khoảng cách truyền tín hiệu.

2. Kết luận

Bằng kỹ thuật điều biến khuếch đại quang trên cơ sở laser bán dẫn và hai nguồn laser DFB, chúng tôi đã thu được dạng tín hiệu và clock tuyệt đối như nhau và chỉ khác nhau về bước sóng. Bằng kỹ thuật thay đổi nhiệt độ hoặc dòng bơm của một trong hai nguồn phát laser, đã thu được hai tín hiệu ở hai bước sóng với khoảng cách $\Delta\lambda$ <1Å**.** Với kết quả này cho phép sử dụng SOA và hai nguồn laser thay cho thiết bị AOM (thiết bị điều biến quang âm) trong hệ thông tin quang bảo mật. Sự thay thế này làm cho hệ thông tin quang bảo mật dễ thực hiện, phù hợp với hệ thông tin quang thông thường. Vì vậy, có khả năng đưa hệ thông tin này đến gần thực tiễn hơn. Đây là kết quả của sự nghiên cứu hợp tác giữa hai phòng thí nghiệm Laser bán dẫn, Viện Khoa học Vật liệu và Phòng ENS, Viện D'Lamberd, Đại học Cachan, CH Pháp.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn GS. Viện sĩ Nguyễn Văn Hiệu, PGS.TS Lê Quốc Minh đã giúp đỡ và tạo điều kiện hợp tác quốc tế. Anh Nguyễn Chí Thành và Phạm Văn Trường đã giúp chế tạo các thiết bị phục vụ nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

1. Bernard Journet, Đinh Xuân Quyền, Xiao Liantuan, Nguyễn Chí Thành, Vũ Văn Lực and Lương Vũ Hải Nam " Transmission system of faint laser pulse at λ = 1550 nm based on optical modules and dedicated to secured optical telecommunications". Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ VI, Hà nội, 23-25/11/2005, pp. 200-206
2. I. Prochazka, K. Hamal, B. Sopko, "Recent achievements in single photon detectors and their applications", *Journal of Modern Optics*, Vol. 51, n°9-10, pp. 1289-1313, 2004.
3. B. Ramamurthy, B. Mukherjee, "Wavelength Conversion in WDM networking", *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, Vol. 16, N°7, pp. 1061-1073, 1998.
4. T. Durhuus, B. Mikkelsen, C. Joergensen, S. L. Danielsen, K. E. Stubkjaer, "All-Optical Wavelength Conversion by Semiconductor Optical Amplifiers", *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 14, n°6, pp. 942-954, 1996.

THIẾT KẾ VÀ CHẾ TẠO CHIP CHIA (1x2) CÔNG SUẤT QUANG ĐA MODE TỪ VẬT LIỆU LAI HỮU CƠ – VÔ CƠ NANO ASZ

Nguyễn Tất Thành*, Nguyễn Thanh Bình, Nguyễn Thanh Hường, Dương Thành Trung, Phan Việt Phong, Vũ Thị Nghiêm, Vũ Doãn Miên, Lâm Thị Kiều Giang, Lê Quốc Minh

Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu mới về thiết kế và chế tạo chip chia công suất quang loại đối xứng đa mode 1x2, sử dụng vật liệu lai hữu cơ – vô cơ ASZ (polymethametylAcrylat, organomethalic compounds of Silic and Zirconi – ASZ). Vật liệu ASZ có các tính chất quang đáp ứng tốt yêu cầu trong thiết kế chip như: chiết suất, tổn hao, đẳng hướng… Cấu trúc kênh dẫn sóng được chế tạo bằng kĩ thuật quang vi hình trực tiếp sử dụng ánh sáng tử ngoại UV. Mặt nạ chip được thiết kế bằng phần mềm Optiwave 7.0. Hình thái bề mặt của chip được kiểm tra bằng thiết bị Alpha-Step IQ. Hiệu suất truyền dẫn ánh sáng tại bước sóng 1550 nm của chip được đo đạc bằng cách ghép đầu vào/đầu ra của chip với đầu phát/thu qua sợi quang trên hệ vi chỉnh Kohzu. Kết quả cho thấy đã đạt được dẫn sóng trong các kênh và xuất hiện chia công suất ra trên hai nhánh. Hiệu suất dẫn sóng bước đầu của chip đạt 6%. Nghiên cứu này cho thấy sử dụng vật liệu ASZ chế tạo chip chia công suất quang cũng như chế tạo cho nhiều loại linh kiện quang tử khác có nhiều triển vọng ứng dụng trong thực tế ở nước ta.

Từ khóa: *Vật liệu ASZ, thiết kế mặt nạ, cấu trúc chip, hiệu suất truyền dẫn.*

1. Gới thiệu

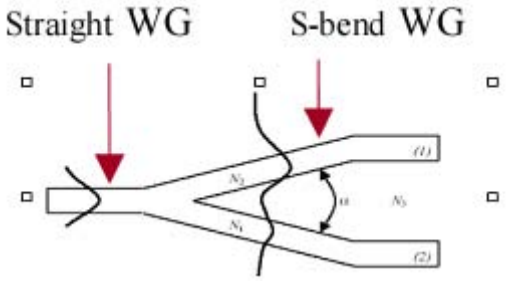
Hiện nay, linh kiện chia quang MxN ([M,N] = 1, 2, 4, 16, 32 vv) có chức năng chia công suất tín hiệu quang trên đường truyền ra các nhánh truyền dẫn khác nhau là một trong các linh kiện thiết yếu xây dựng nên hệ thống mạng đường truyền quang băng thông rộng và tốc độ cao (>10 Gb/s), hoặc được sử dụng trong mạch quang tích hợp hiện đại [1-2]. Trong vài thập kỉ qua, đã chế tạo thành công các linh kiện dẫn sóng hay mạch quang tích hợp thường sử dụng vật liệu vô cơ như silica, LiNbO3 và đang được sử dụng trên mạng quang [3-4]. Tuy nhiên, giá thành các linh kiện quang này còn rất đắt, do công nghệ nối các sợi quang để chế tạo linh kiện rất phức tạp, vì vậy không đáp ứng được xu hướng thị trường ứng dụng fiber-to-home. Trong những năm gần đây, một số linh kiện quang planar (chia công suất, chuyển mạch quang nhiệt, giao thoa kế Mach-Zehnder v.v.) được chế tạo từ các loại vật liệu lai Vô cơ-Hữu cơ, hoặc vật liệu polymer đã đáp ứng được yêu cầu hệ thống viễn thông quang hiện đại với giá thành thấp hơn nhiều so với linh kiện cùng loại chế tạo

* E-mail: ntthanh@ims.vast.ac.vn

từ silica [5-6]. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng vật liệu nano lai hữu cơ – vô cơ ASZ trong nghiên cứu chế tạo chip chia công suất quang hoạt động vùng bước sóng 1550nm.

2. Nguyên tắc hoạt động

Dựa trên hiệu ứng *chuyển đổi Mode dẫn sóng* -sự thay đổi hướng lan truyền mode dẫn khi thay đổi phương dẫn sóng và có thể phân thành hai dạng dẫn sóng: dẫn sóng theo kênh thẳng và dẫn sóng theo kênh uốn cong (hình 1).



Hình 1. Mô hình cấu trúc chip phân chia công suất

2.1. Dẫn sóng kênh thẳng.

Để ánh sáng lan truyền được trong dẫn sóng kênh thẳng cần:

- Chiết suất dẫn sóng (n_o) lớn hơn chiết suất môi trường xung quanh (n) và góc tới của tia sáng trong kênh dẫn lớn hơn góc tới hạn
- Tạo ra sóng dừng trong kênh dẫn, tức số mode dẫn trong kênh lớn hơn hoặcbằng 1.

2.2. Dẫn sóng trên kênh uốn cong.

Để ánh sáng lan truyền từ kênh dẫn thẳng sang các nhánh cần hệ số chuyển đổi Mode MFC < 0.47 [7], trong đó:

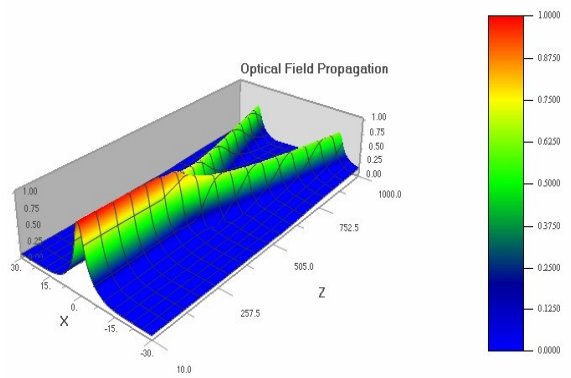
$$MFC = \frac{N_1^2 - N_2^2}{\tan(\alpha)\sqrt{\bar{N}^2 - N_3^2}}$$

N1, N2: Chiết suất hai nhánh, N chiết suất trung bình, N3: chiết suất lớp bao quanh

3. Thiết kế và chế tạo

3.1 Thiết kế Mask và mô phỏng lan truyền ánh sáng trong Chip.

Sử dụng phần mềm mô phỏng lan truyền ánh sáng trong chip dựa trên phương pháp lan truyền chùm tia BPM (Beam Propagation Method) [8]. Các thông số đầu vào trong phần mềm bao gồm: laser vào có bước sóng 1.55 µm và phân bố dạng Gauss, chiết suất được chọn phù hợp với thông số thực nghiệm của vật liệu: lớp đệm/lớp dẫn/lớp vỏ = 1.4442/1.4850/1.4820, kích thước kênh: chiều rộng/chiều dày/chiều dài=50 µm/5µm/1400µm, khoảng cách giữa hai kênh chia là 250 µm. Kết quả mô phỏng quá trình lan truyền chùm tia và hiệu suất truyền như trên Hình 2, chỉ ra công suất đầu vào bằng 1 và chia đều công suất trên hai đầu ra bằng 0.45. Các kết quả mô phỏng với nhiều cấu trúc chia kênh khác nhau đã cho phép chọn lựa ra thiết kế tối ưu có các thông số như: góc chia, bán kính cong, kiểu kênh chia… Cấu trúc chíp sau khi thiết kế được xuất ra dạng file Autocad và đưa vào hệ làm mặt Mask, kết quả thu được Mask như Hình 3.



Hình 2. Mô phỏng lan truyền chùm tia trong chip phân chia công suất 1x2.

Hình 3. Mask của chip phân chia công suất 1x2 (được gia công tại CT Điện tửSao Mai, Hà Nội.)

3.2. Chế tạo.

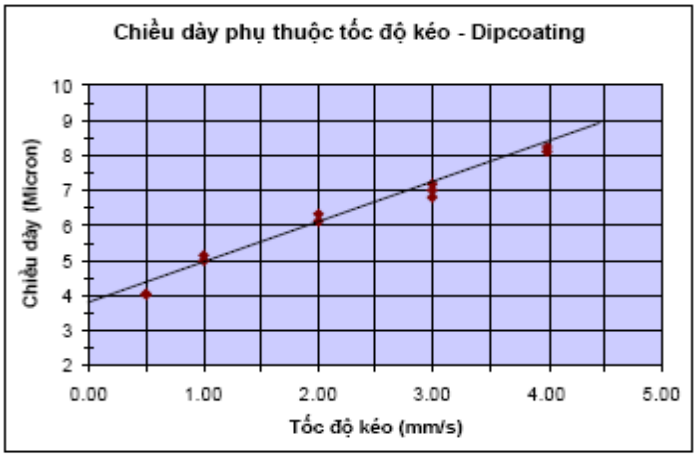
Vật liệu lai hữu cơ – vô cơ ASZ được chế tạo có thành phần chất nhạy quang vùng tử ngoại [9-10] cho phép chế tạo cấu trúc dẫn sóng theo phương pháp Quang vi hình. Đế sử dụng là phiến silica kích thước 2.5x7.5cm có chiết suất 1.4442. Màng dẫn sóng được chế tạo bằng phương pháp Dip-Coating trong dung dịch ASZ. Độ nhớt dung dịch 10-13cSt, được xác định bởi nhớt kế Cannon CT-500. Tốc độ nhúng kéo được khống chế chính xác bằng máy tính trong khoảng 1-5mm/s để đạt được màng dày theo yêu cầu từ 5 đến 10µm. Để tạo cấu trúc dẫn sóng trên màng, Mask được đặt gần màng và đưa vào hệ chiếu tử ngoại có chùm UV song song, dùng đèn XBO-Hg 500W Hamamatsu. Công suất chiếu mẫu được duy trì ổn định 25-30 mW/cm^2, thời gian chiếu 10-20 phút. Bước tiếp theo mẫu được xử lý nhiệt trong tủ xấy theo chu trình tự động nhằm ổn định và làm bền cấu trúc dẫn sóng, nhiệt độ cực đại là 150^{0}C.

4. Kết quả đo và thảo luận

4.1. Xác định chế độ tạo màng.

Độ dày màng phụ thuộc tốc độ nhúng kéo và độ nhớt của dung dịch ASZ. Mối quan hệ giữa độ dày màng vào tốc độ nhúng biểu diễn trên Hình 4.

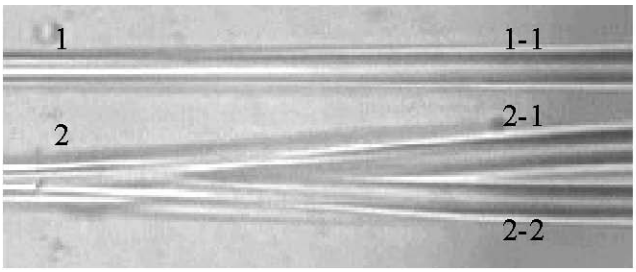
Theo thiết kế, cần chiều dày màng 5 mm vì vậy tốc độ nhúng được chọn là 1mm/s. Để màng bám dính tốt trên đế silica, ổn định cấu trúc màng và đẩy thành phần H_2O giam giữ trong màng (thành phần tạo nên liên kết O-H có khả năng hấp thụ bước sóng 1550nm mạnh dẫn đến tổn hao quang) thì màng được sấy ở các nhiệt độ từ 30^{0}C đến 150^{0}C trong khoảng thời gian 52 giờ.

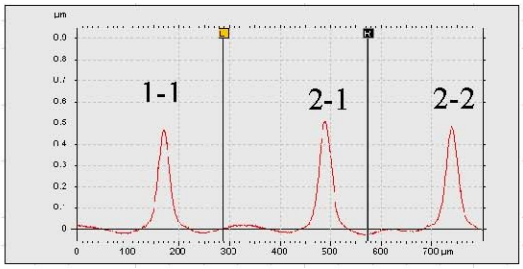


Hình 4. Chiều dày màng phụ thuộc tốc độ kéo

4.2. Xác định các thông số chip.

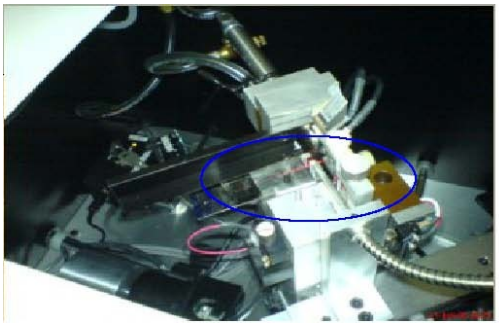
Cấu trúc kênh dẫn sóng được hình thành tại vùng chiếu sáng, ở đó có sự thay đổi: về chiết suất (tăng lên) và thể tích (dày lên). Bằng hệ Alpha-Step IQ – Surface ASZ. Mối quan hệ giữa độ dày màng vào tốc độ nhúng biểu diễn trên Hình 4. Theo thiết kế, cần chiều dày màng 5 µm vì vậy tốc độ nhúng được chọn là Profiler, quan sát được cấu trúc chip như trên Hình 5, bao gồm một dẫn sóng là đường thẳng và một dẫn sóng chia kênh, cấu trúc thu được này đúng như cấu trúc Mask trong Hình 3 trên đây. Phần gồ lên của các kênh này tương ứng được xác định như trên Hình 6, có hình dạng giống nhau (chiều cao 0.5 µm, độ rộng chân 50 µm). Sự gồ lên của các kênh là do vật liệu nhạy quang ASZ nở ra trong phản ứng quang hóa dưới tác dụng chùm UV, bề dày phần chiếu sáng tăng cỡ 10%. Mặt khác chiết suất vùng chiếu sáng cũng tăng lên và lớn hơn chiết suất vật liệu ban đầu, kênh dẫn sóng được hình thành.

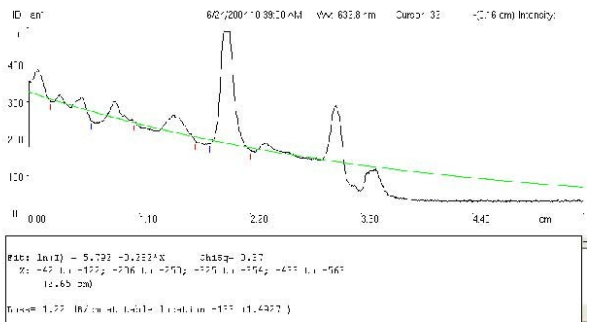




Hình 5. Cấu trúc chip phân chia công suất 1x2 *Hình 6. Tăng chiều dày kênh dẫn sóng*

Chiết suất vật liệu của kênh dẫn sóng, bằng một cách khác, được xác định thông qua đo chiết suất màng vật liệu đã được chiếu sáng trong cùng điều kiện như chiếu qua Mask, trên hệ đo Prism Coupler 2010. Chiết suất màng ASZ không chiếu sáng là 1.482, đây chính là giá trị chiết suất của vật liệu hai bên kênh dẫn sóng. Màng đã chiếu sáng có chiết suất là 1.485, và cũng chính là chiết suất của kênh dẫn sóng. Theo kết quả thiết kế mô phỏng, độ chênh chiết suất +0.003 của kênh dẫn so với phần biên là hoàn toàn đảm bảo khả năng dẫn sóng hiệu suất cao.





Hình 7. Dẫn sóng trong màng vật liệu ASZ *Hình 8. Tổn hao quang trong màng ASZ*

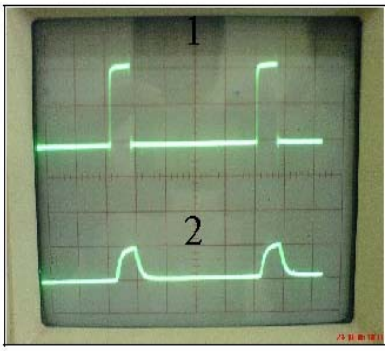
Để nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố dẫn đến tổn hao của chip chia quang 1x2, đầu tiên cần biết khả năng dẫn sóng tấm (2D) của màng và hệ số tổn hao vật liệu. Trên Hình 7 cho thấy ánh sáng bước sóng 632.8 nm lan truyền trong màng (đoạn vệt đỏ nằm trong đường khoanh tròn), có hệ số tổn hao lan truyền 1.22 dB/cm (Hình 8). Tương tự, chúng tôi xác định được tổn hao là 0.85 dB/cm tại bước sóng

1538nm. Khả năng dẫn sóng tấm và hệ số tổn hao của màng đáp ứng được yêu cầu chế tạo chip chia quang 1x2. Tuy nhiên, quan sát trên Hình 7 ta thấy sự tán xạ ánh sáng khi lan truyền vẫn còn lớn, khả năng do độ đồng đều chiều dày màng và chất lượng bề mặt màng chưa cao. Điều này này đã làm tăng tổn hao màng, gây ra hiệu suất dẫn của chip chia quang giảm. Những hạn chế này trước hết do tạo màng DipCoating với mẫu có diện tích nhỏ, làm chiều dày màng không đều, và điều kiện phòng sạch chế tạo chưa cao.

4.3. Hiệu suất truyền dẫn ánh sáng.

Ánh sáng trên sợi quang đơn mode (đường kính lõi sợi 9 μm) có bước sóng 1550 nm, được ghép nối với đầu vào chip trên hệ vi chỉnh Kohzu (hình 9), ánh sáng tại đầu ra của chip được đo trực tiếp bằng detector. Công suất đầu vào không đổi có giá trị 0.25 mW tương ứng với tín hiệu điện 0.3V đo trên Osciloscope (đường 1, hình 10). Khi ánh sáng ghép vào kênh 1 tại đầu ra 1-1 (hình 5) thu được tín hiệu điện 15.5 mV tương ứng công suất quang 0.015 mW, vậy hiệu suất dẫn sóng kênh thẳng là 6%. Khi ánh sáng ghép vào kênh 2 (hình 5) tại đầu ra 2-1 thu được tín hiệu điện 10 mV (đường 2, hình 10) tương ứng công suất quang 0.01 mW, tại đầu ra 2-2 thu được tín hiệu điện 5.5 mV tương ứng công suất quang 0.005 mW, vậy hiệu suất dẫn sóng trên Chip 5.5%. Hiệu suất chip chưa cao chủ yếu do hiệu suất ghép quang đầu vào chip với sợi quang còn thấp do hạn chế về công nghệ xử lí bề mặt chip tại các đầu vào/ra.

Hình 9. *Hệ đo công suất ánh sáng đầu vào/ra*



Hình 10. Tin hiệu công suất đầu vào/ra

5. Kết luận

Đã sử dụng vật liệu lai vô cơ -hữu cơ chế tạo tại Viện KHVL làm chất nền cho chế tạo chip dẫn sóng và chia công suất quang. Cấu trúc chíp dẫn sóng đã được mô phỏng thiết kế trên máy tính bằng phần mềm chuyên dụng. Bằng các phương pháp tương đối đơn giản rẻ tiền đã cho phép chế tạo thành công chíp chia công suất quang đa mốt loại 1x2. Đã ghép nối thành công chip chia quang với các hệ thu phát laser bước sóng 1550nm cho mục đích đo đạc các tính chất photonic. Kết quả bước đầu, đã thu được hiệu ứng dẫn sóng và chia kênh với vật liệu ASZ trên cấu trúc chia quang đã thiết kế. Các kết quả bước đầu này mở ra khả năng cho các nghiên cứu tiếp theo về nâng cao hiệu suất dẫn sóng, chế tạo các linh kiện quang tích hợp phức tạp hơn như các bộ chia 1xN, các bộ chuyển mạch quang...

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả chân thành cảm ơn sự giúp đỡ VS. Nguyễn Văn Hiệu và PTN trọng điểm Quốc gia về Vật liệu Điện tử, đề tài nhà nước thuộc chương trình vật liệu giai đoạn 20012005, đề tài mã số KC.02.14 và chương trình NCCB – Khoa học Công nghệ Nano 2004 – 2005, đề tài mã số 810304.

Tài liệu tham khảo

1. Milan L. Ma¡sanovic Jonathon S. Barton, Daniel J. Blumenthal, and Larry A. Coldren *"Multimode Interference-Based Two-Stage 1 2 Light Splitter for Compact Photonic Integrated Circuits"* IEEE photonics technology letters, vol.15, no.5, may 2003.
2. H. Nishihara, M. Haruna, and T. Suhara, Optical Integrated Circuits, (McGraw Hill, NY 1989)
3. Yoshinori Hibino*,"Silica-Based Planar Lightwave Circuits and Their Applications"*, MRS BULLETIN/MAY 2003, P.365-371.
4. C. Jacob Sun, Kevin M. Schmidt, Wenhua Lin, "*Silica waveguide devices and their applications",* Photonics West 05, January 25, 2005.
5. Web:www.zenphotonics.com
6. Hong Ma, Alex K.-Y.Jen, and Larry R. Dalton, "*Polymer-Based Optical Waveguides: Materials, Processing, and Devices"*, Advances Materials, No 19, P.1339-1365 (2002).
7. William K.Burns and A.Fenner Milton, "Mode Conversion in Planar-Dielectric Separating Waveguides", IEEE Journal of Quantum electronics, Vol.QE-11, No. 1, January, 1975.
8. Web:www.optiwave.com
9. Nguyễn Tất Thành, Nguyễn Thanh Bình, Lê Quốc Minh, "*Nghiên cứu tính chất vật lí và cấu trúc dẫn sóng sử dụng phương pháp tiếp xúc lăng kính*", Hội nghị Vật lí toàn quốc 2005, Tr 441-444.
10. N. T. Hường, N. T. Bình, L.Q. Minh, "*Kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu và cấu trúc dẫn sóng planar dạng tầng từ vật liệu lai hữu cơ – vô cơ kích thước nano*", Hội nghị VL Chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Kỉ yếu núi cốc 5-7/11/2003, Tr 341-345.

THIẾT BỊ QUAN SÁT ẢNH NHIỆT DÙNG LASER CO_2 LÀM NGUỒN CHIẾU XẠ

Phạm Trọng Hiền, Trần Bá Chữ, Hoàng Đức Mạnh, Lê Trọng Thiếp

Trung tâm KHKT-CNQS, Bộ Quốc phòng
17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội

Tóm tắt : Báo cáo nêu kết quả nghiên cứu thiết kế, chế tạo hệ thiết bị chiếu mục tiêu bằng nguồn hồng ngoại xa là laser CO_2 phát liên tục hỗ trợ cho máy quan sát ảnh nhiệt làm việc ở dải phổ hồng ngoại xa 8-12 μm. Nhiều mẫu vật liệu đã được thử nghiệm cho kết quả thú vị khi chụp ảnh nhiệt có sử dụng máy laser CO_2 làm nguồn chiếu xạ. Báo cáo cũng đề cập một số triển vọng ứng dụng hệ thiết bị trinh sát ảnh nhiệt dải sóng 8-12 μm dùng laser CO_2 làm nguồn chiếu xạ.

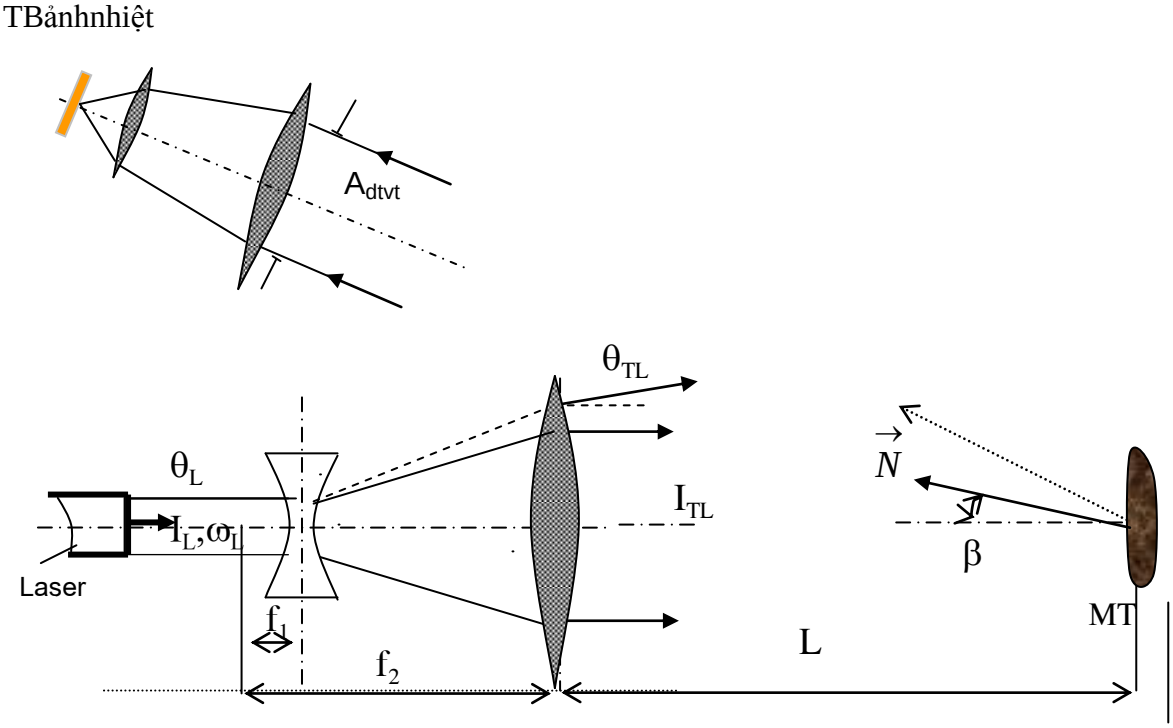
1. Đặt vấn đề

Các hệ thống quan sát ảnh nhiệt với khả năng đặc biệt dùng được cả vào ban ngày và ban đêm, ngày càng có nhiều ứng dụng quan trọng cả trong quân sự và dân sự [1-5]. Kỹ thuật ảnh nhiệt được sử dụng để kiểm tra không phá hủy, kiểm tra những chỗ tiếp xúc kém hoặc những mối hàn trong các đường ống, tìm chỗ hư hỏng trên đường dây tải điện nhất là đối với đường dây cao thế. Trong lĩnh vực an ninh và bảo đảm an toàn: camera nhiệt được dùng để phát hiện kẻ gian, báo động khi bị xâm nhập trái phép, những biểu hiện nói dối trên khuôn mặt, phát hiện các đám cháy ngầm trong lòng đất, cảnh giới để đảm bảo cho máy bay cất, hạ cánh được an toàn. Trong y tế kỹ thuật ảnh nhiệt là một công cụ chẩn đoán bệnh mới với nhiều tính chất rất đặc biệt.

Sử dụng nguồn chiếu laser đã được ứng dụng trong nhiều bài toán thực tế để đo đạc hoặc tăng cự ly hoạt động của nhiều thiết bị quang-điện tử, ví dụ như hệ đo khoảng cách bằng laser; các hệ thống quan sát, trinh sát sử dụng nguồn chiếu phụ....Do nhiều vật thể trong điều kiện tự nhiên có phổ bức xạ nhiệt yếu nên ảnh nhiệt của chúng cho chất lượng ảnh kém, nhất là khi được quan sát, chụp ảnh từ cự ly xa nên ý tưởng tạo nguồn chiếu phụ cho máy ảnh nhiệt là rất cần thiết trong thực tế. Việc ứng dụng kỹ thuật ảnh nhiệt ở nước ta còn chưa được phổ biến, hơn nữa chưa thấy có công trình nghiên cứu về tạo nguồn chiếu phụ cho máy quan sát ảnh nhiệt. Báo cáo này trình bày một số kết quả bước đầu về thiết kế, chế tạo hệ thiết bị chiếu mục tiêu bằng nguồn hồng ngoại xa là laser CO_2 phát liên tục hỗ trợ cho máy quan sát ảnh nhiệt. Báo cáo cũng đề cập đến triển vọng trong việc nghiên cứu chế tạo một số vật liệu đặc biệt để ứng dụng che phủ mục tiêu kết hợp với sử dụng hệ thiết bị trinh sát ảnh nhiệt dải sóng 8-12 μm dùng laser CO_2 làm nguồn chiếu xạ.

2. Hệ thông thiết bị chiếu xạ

Laser chiếu mục tiêu được sử dụng là laser CO_2 phát liên tục, có công suất 3 W-10W, bước sóng có thể điều chỉnh trong khoảng từ 9,2 đến 10,8 μm, góc mở chùm tia $2\theta_L$ = 6 mR. Máy laser CO_2 có khả năng lọc lựa và thay đổi bước sóng được chế tạo tại Phòng thí nghiệm Vật lý Kỹ thuật, Trung tâm KHKT-CNQS, Bộ Quốc phòng .



Hình 1. Sơ đồ hệ thống thiết bị chiếu xạ

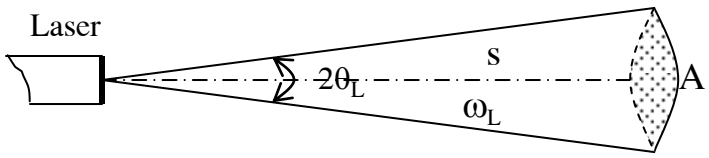
Với mục đích thiết kế hệ chiếu xạ mục tiêu ở khoảng cách xa nên hệ quang được chọn là hệ viễn vọng Galilê (Hình 1). Dưới đây sẽ dẫn một số biểu thức quan trọng phục vụ cho tính toán thiết kế và thử nghiệm. Như đã biết từ khái niệm cơ bản của quang hình [6-8], cường độ chùm bức xạ laser có thể tính theo công thức:

$$I_L = \frac{\Phi_L}{\omega_L} \qquad (1)$$

Trong đó Φ_L là thông lượng bức xạ của nguồn laser, trong trường hợp laser phát ở chế độ liên tục thì Φ_L chính bằng công suất laser, ω_L là góc khối của chùm bức xạ laser như minh hoạ trong hình vẽ 2.

Nếu ký hiệu $2\theta_L$ là góc mở chùm tia (góc phẳng trong mặt phẳng bản vẽ), s là khoảng cách từ mặt quan sát có diện tích là A tới nguồn phát laser, trong trường hợp θ_L khá nhỏ thì ta có biểu thức gần đúng sau:

$$\omega_L = \frac{A}{s^2} \approx \frac{\pi s^2 \sin^2(\theta_L)}{s^2} \approx \pi\theta_L^2 \qquad (2)$$



Hình 2: Minh hoạ tính góc khối chùm tia laser

Nếu toàn bộ thông lượng bức xạ laser đều đi vào hệ quang phát với góc mở θ_{TL} và hệ số truyền qua là τ_{TL} thì cường độ chùm bức xạ laser chiếu ra sau telescope bằng:

$$I_{TL} = \frac{\Phi_L}{\pi\theta_{TL}^2}\tau_{TL} \qquad (3)$$

Góc mở chùm tia của telescope được tính theo công thức sau:

$$tg\theta_{TL} = \frac{\gamma D_2 \Delta}{2 f_2} \qquad (4)$$

Trong đó $\Delta = F_1^{/}F_2$ là khoảng cách giữa tiêu điểm sau của thấu kính 1 và tiêu điểm trước của thấu kính 2, được gọi là độ dịch quang của telescope. Δ có giá trị dương nếu $F_1^{/}$ nằm trước F_2 và ngược lại. D_2 và f_2 lần lượt là khẩu độ chùm tia và tiêu cự của thấu kính 2. Trong hệ thống trên giữa góc mở laser và góc mở telescope có mối liên hệ sau:

$$tg\theta_{TL} = \frac{tg\theta_L}{\gamma} \qquad (5)$$

Độ rọi của mục tiêu được chiếu xạ ở cự ly L trên hình 1 được tính theo biểu thức:

$$E_{mt} = \frac{I_{TL}}{L^2}\tau_{kk}\cos\beta \qquad (6)$$

trong đó cosβ là góc giữa quang trục của chùm tia và pháp tuyến $\vec{N}$ của mặt phẳng bị chiếu; τ_{kk} là hệ số truyền qua của môi trường khí quyển .

Gọi ρ_{kt} là hệ số phản xạ khuếch tán của bề mặt mục tiêu thì cường độ chùm tia phản xạ từ mục tiêu về hệ quang thu (vật kính) của thiết bị ảnh nhiệt bằng:

$$I_{mt} = \frac{E_{mt}}{\pi} A_{mt}\rho_{kt}\cos\beta \qquad (7)$$

Kết hợp (3,4,5) ta có:

$$I_{mt} = \frac{\Phi_L A_{hd.mt}}{\pi^2\theta_{TL}^2 L^2}\tau_{TL}\tau_{kk} \qquad (8)$$

trong đó $A_{hd.mt}$ được gọi là diện tích bề mặt phản xạ hiệu dụng của mục tiêu:

$$A_{hd.mt} = A_{mt}\rho_{kt}\cos^2\beta \qquad (9)$$

ta thấy diện tích bề mặt phản xạ hiệu dụng nhỏ hơn diện tích mục tiêu $\rho_{kt}\cos^2\beta$ lần.

Giả sử vật kính của thiết bị ảnh nhiệt có diện tích đồng tử vào là A_{dtvt} thì thông lượng chùm tia phản xạ trong trường hợp tốt nhất sẽ bằng:

$$\Phi_{an} = \frac{I_{mt}}{L^2} A_{dtvt} \tau_{kk} = \frac{\Phi_L A_{hd.mt} A_{dtvt}}{\pi^2 \theta_{TL}^2 L^4} \tau_{TL} \tau_{kk}^2 \qquad (10)$$

Nếu tính đến hệ số truyền qua của vật kính ảnh nhiệt là τ_{an} thì trong trường hợp mặt phản xạ của mục tiêu nằm trọn trong góc nhìn khối $\omega_{an} = A_{hd.mt}/L^2$ của vật kính ảnh nhiệt, thông lượng bức xạ tối đa có thể đến được ma trận thu ảnh nhiệt bằng :

$$\Phi'_{an} = \Phi_{an} \tau_{an} = \frac{\Phi_L A_{hd.mt} A_{dtvt}}{\pi^2 \theta_{TL}^2 L^4} \tau_{TL} \tau_{kk}^2 \tau_{an} \qquad (11)$$

Cần lưu ý rằng, nếu vết chiếu không chùm hết mục tiêu, thì khi tính toán trong biểu thức (9) cần phải thay A_{mt} bằng diện tích bề mặt vết được chiếu theo biểu thức:

$$A_{mt.px} = \omega_{TL} . L^2 = \pi \theta_{TL}^2 L^2 \qquad (12)$$

Biểu thức (11) cho ta mối liên hệ giữa thông lượng bức xạ phản xạ từ mục tiêu khi được chiếu bằng nguồn chiếu xạ laser về đầu thu máy ảnh nhiệt phụ thuộc vào công suất laser, thông số của hệ telescope và vật kính ảnh nhiệt, đặc điểm phản xạ của mục tiêu và hệ số truyền qua của khí quyển. Đặc biệt nó tỷ lệ nghịch bậc 4 vào cự ly của mục tiêu đến hệ chiếu xạ. Theo (11) có thể tính được cự ly quan sát của ảnh nhiệt nếu biết độ nhạy ngưỡng của đầu thu ảnh nhiệt. Để đảm bảo thiết bị ảnh nhiệt làm việc với độ tin cậy cao ngươi ta thường yêu cầu để thông lượng bức xạ đi vào đầu thu Φ'_{an} phải lớn hơn giá trị ngưỡng $\Phi_{ng}(\lambda) k_{pn}$ m lần [6,7] (thông thường m bằng giá trị tỉ số tín/tạp cần thiết, đối với các hệ quang thu của ảnh nhiệt m ≈ 1÷10); nghĩa là :

$$\Phi'_{an} \geq m \Phi_{ng}(\lambda) k_{pn} \qquad (13)$$

Trong đó $\Phi_{ng}(\lambda)$ được gọi là thông lượng ngưỡng đơn sắc của đầu thu ảnh nhiệt, k_{pn} là hệ số tính đến ảnh hưởng của nhiễu phông nền. Kết hợp (9), (11) và (13) suy ra cự ly quan sát hiệu quả của ảnh nhiệt:

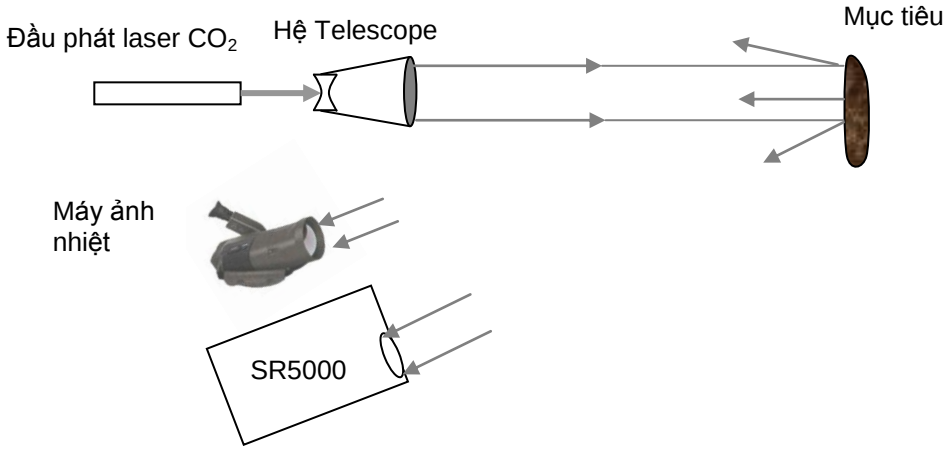
$$L = \sqrt[4]{\frac{\Phi_L A_{mt} \rho_{kt} \cos^2 \beta A_{dtvt}}{m \Phi_{ng}(\lambda) k_{pn} \pi^2 \theta_{TL}} \tau_{TL} \tau_{kk}^2 \tau_{an}} \qquad (14)$$

Từ (14) ta thấy, đối với một thiết bị ảnh nhiệt xác định trong những điều kiện môi trường quan sát nhất định, cự ly quan sát của nó có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi công suất laser và hệ số phản xạ khuếch tán (tán xạ) ρ_{kt}. Bằng cách tìm được những vật liệu đặc biệt có $\rho_{kt}(\lambda)$ lớn đối với dải phổ của laser CO_2 chúng ta có thể tăng cự ly quan sát của máy ảnh nhiệt lên rất lớn.

3. Kết quả khảo sát thực nghiệm

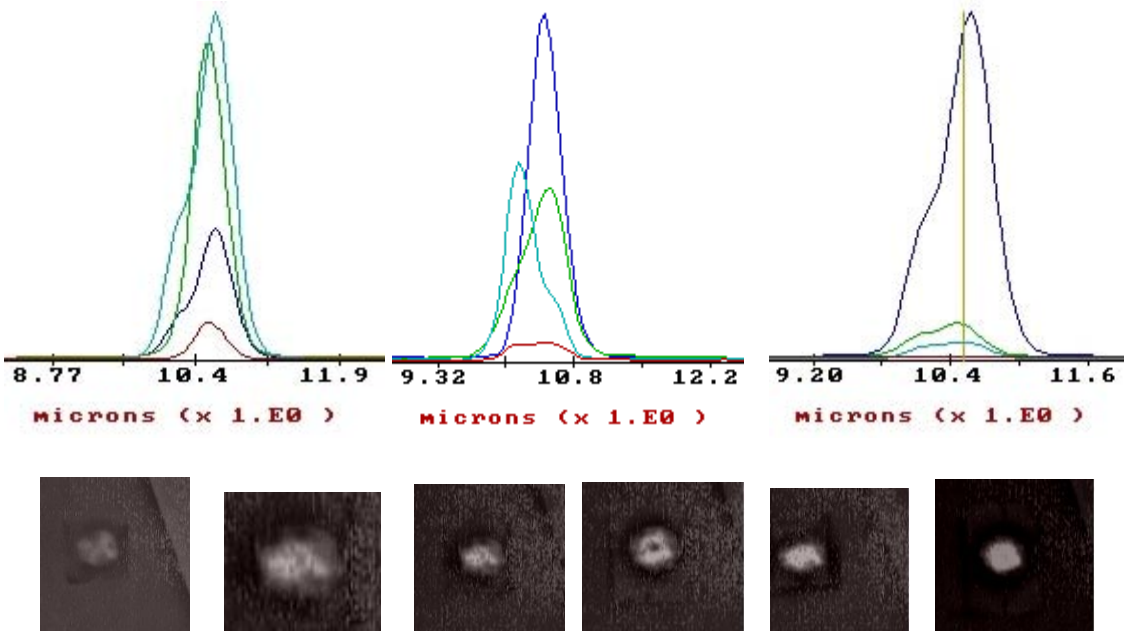
3.1. Thực nghiệm

Hệ thống thiết bị thực nghiệm gồm máy phát laser CO_2 có thể điều chỉnh công suất, bước sóng. Bằng cách thay đổi khoảng cách giữa 2 thấu kính của telescope kiểu Galilê dễ dàng điều chỉnh vết chiếu chùm tia laser trên mục tiêu. Hình ảnh được quan sát qua máy ảnh nhiệt PalmIR 250 của hãng Raytheon-Mỹ. Kết qủa khảo sát cường độ phổ bức xạ từ mục tiêu được ghi bằng máy quang phổ hồng ngoại SR-5000 của hãng CI-Systems, Israel.



Hình 3 : Sơ đồ bố trí hệ thống thiết bị thực nghiệm

3.2. Kết quả khảo sát



Hình 4: Ảnh nhiệt và cường độ phổ của các mục tiêu được chiếu xạ

3.3. Nhận xét

Trên hình 4 là kết qủa khảo sát ảnh nhiệt và cường độ phổ bức xạ của các mục tiêu khác nhau được chiếu xạ bằng chùm tia laser CO_2. Bằng cách phủ lên mục tiêu được chiếu xạ các vật liệu với các hệ số tán xạ ρ_{kt} khác nhau ta thấy hình ảnh và cường độ phổ bức xạ có sự khác biệt rất lớn, có khi tới hàng chục lần. Từ đó xuất hiện ý tưởng nếu kết hợp với nghiên cứu chế tạo các vật liệu có hệ số tán xạ bức xạ laser CO_2 lớn , ta có thể đưa loại thiết bị này vào ứng dụng hiệu quả trong các công việc cần triển khai trong đêm tối, cần đánh dấu, trong huấn luyện…

4. Kết luận

Từ các kết quả tính toán lý thuyết và thực nghiệm nêu trên dễ thấy, bằng việc thay đổi công suất laser CO_2 làm nguồn chiếu xạ, có thể tăng cự ly làm việc của thiết bị quan sát ảnh nhiệt ở dải phổ 8-12 μm lên rất nhiều, hơn nữa trong những trường hợp chủ động chế tạo các vật liệu đặc biệt có hệ số tán xạ bức xạ laser CO_2 cao để phủ lên mục tiêu quan sát sẽ có triển vọng ứng dụng thực tiễn lớn.

Tài liệu tham khảo

1. The Infrared & Electro-Optical Systems Handbook, Vol. 3,4,5 .
2. Thiết bị ảnh nhiệt (Tiếng Nga). Matxcơva 1978.
3. Tình hình xu hướng phát triển KTQS nước ngoài: Tháng 5/2002
4. Triển vọng phát triển các hệ thống quang và quang điện tử cho lực lượng mặt đất. Tr.18-20.- Các hệ thống nhìn đêm cña Nga . Tr. 26-28
5. Tình hình xu hướng phát triển KTQS nước ngoài: Tháng 8/2002 : - Phát triển các tổ hợp trinh sát quang- điện tử dùng trên mặt đất. Tr.18-21.
6. Tình hình xu hướng phát triển KTQS nước ngoài: Tháng 10/2002 : - Laser cho vũ khí chính xác cao. Tr 21-23
7. Климков Ю.М. Основы расчёта оптико-электронных приборов с лазерами. -М: Сов.Радио, 1978 .
8. Изнар А.Н. Электронно-оптические приборы. –М.: Машиностроение, 1977, 264с.
9. Учебник. Проектирование оптико-электронных приборов. –М.: Логос 2000, 488с.

THE STOKES LASER WITH DIFFERENT PUMP POWERS

Le MinhTuan[a], Chu Van Lanh, Ho Quang Quy[b*]

[a)] *University of Vinh*

[b)] *Institute for Applied Physics- MISTT, 17 HoangSam, HaNoi*

Abstract: In this paper we present the set of dynamical equations of the Raman laser. The semi-classical theory in three-dimentional approach is interested. The operating regime of Stokes laser is investigated in some cases of the pumping rate.

Key words: Semi-classical theory, Stokes laser, Pumping regime.

1. Introduction

The Raman laser is a recently developed laser technique for generating tunable high-quality laser beam in the near-infrared [5], [7]. It is based on stimulated antistokes scattering and Stokes scattering as illustrated in fig.1.

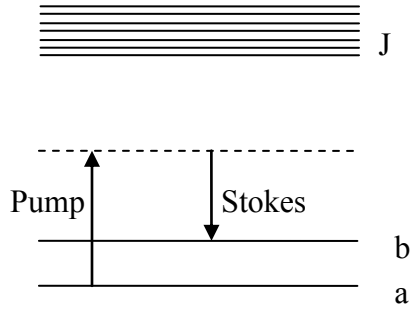


Fig.1 Energy level diagram of the far-off-resonance Raman process

Fig.2 Structure of Raman laser

Level *a* is the ground state, level *b* is molecular vibrational or rotational state, and the levels *J* are the excited electronic states far-off-resonant. The transition between levels *a* and *b* is electric dipole forbidden. Raman scattering occurs when an incident photon (called the pump) interacts with the molecule and generates a red-shift photon (called the Stokes) and a green-shift photon (called the antistokes). Theory and experiment of Raman scattering and Raman laser (Fig.2) are investigated in many works [2], [3],[8]. Right to now, the results of Raman laser theory are limited in one-dimentional approach, only. In the work [1], Raymer et al have discussed the stimulated Raman scattering in three-dimentional approach. Generally, the Raman laser can operate at twice wavelengths, Stokes and antiStokes, depending on the reflective character of mirrors [7,9]. To enhance generated intensity of Raman laser, the pump energy should be transferred to Stokes

* E-mail: hoquy1253@yahoo.com

field only, and then the Raman laser operates at Stokes wavelength and this laser can be called the "Stokes laser". In previous work [7], L.S.Meng has investigeted the stable regime of the Raman laser by solving a set of equations for amplitudes in one-dimentional approach, only.

In this paper, we develop a semi-classical theory for the far-off-resonance Raman laser in three-dimentional approach by providing the set of equations for power of intracavity interacting fields. The time-dependent solution to the continuous-wave Stokes laser is numerically solved and discussed.

2. Field amplitude equation of the stokes laser

We assume that the optical field inside the cavity will be in single spatial mode and can be written as:

$$E_q(\vec{r},t) = E_q(t)u_q(\vec{r}) \tag{1}$$

where subscript q will denote the various frequency components inside the cavity (length L) such as, the pump and the Stokes. Every mode is orthogonal:

$$\iiint_{cavity} u_q(\vec{r})u_q^*(\vec{r})dxdydz = V_q \tag{2}$$

where V_q is the mode volume occupied by the *q-th* spatial mode.

Using the Maxwell's wave equation with slowly-varying envelope approximation, the density matrix equation with adiabatic elimination (for all time the upper levels J are in steady state), we have the intracavity field equations [7]

$$\begin{aligned} &\left|\dot{E}_p(r)\right|(t) + \frac{\gamma_p}{2}\left|E_p(t)\right|(t) = -\frac{\omega_p}{\omega_s}\frac{k_p}{k_s}G(\delta)\left|E_s(t)\right|^2\left|E_p(t)\right|(t) + \frac{\gamma_{ep}}{2}\left|E_p(t)\right| \\ &\left|\dot{E}_s(t)\right| + \frac{\gamma_s}{2}\left|E_s(t)\right| = G(\delta)\left|E_p(t)\right|^2\left|E_s(t)\right| \end{aligned} \tag{3}$$

where

$$\gamma_{ep} = \frac{2c}{n_p L}\sqrt{T_{1p}}\,, \tag{4}$$

$$\gamma_{(p)s} = -\frac{c}{n_{(p)s}L}\ln\sqrt{R_{1(p)s}R_{2(p)s}} \tag{5}$$

present the intracavity energy decay rate due to primarily the loss of the mirrors (transmitance T, reflectance R), relating to external pump field, intracavity pump field and Stokes field, respectively, and

$$G(\delta) = \frac{\Phi^2}{8}c^2\varepsilon_0\alpha_g(\delta)\frac{\lambda_p}{\lambda_p+\lambda_s}\frac{\tan^{-1}(L/b_q)}{L/b_q} \tag{6}$$

is difined as a gain term, with

$$\alpha_g(\delta) = \alpha_g(0)\left(1+\frac{4\left|\Omega_{ab}\right|^2}{\gamma_{ab}\Gamma_{ab}}\right)^{-1}\left(1+\frac{\delta^2}{\gamma_{ab}^2}\frac{1}{1+4\left|\Omega_{ab}\right|^2/\gamma_{ab}\Gamma_{ab}}\right)^{-1} \tag{7}$$

is the plane-wave gain coefficient, and

$$\alpha_g(0) = \frac{2\omega_s N\hbar d_s^2\left(-D^s\right)}{n_s n_p c^2\varepsilon_0^2\gamma_{ab}} \tag{8}$$

is the line center value of the unsaturated or small-signal plane-wave gain coefficient, b_q is the confocal parameter, relating to mode volume:

$$V_{p(s)} = \frac{\pi L b_q}{4k_{p(s)}},$$

Ω_{ab} is the two-phtoton Rabi frequency, γ_{ab} is the coherence dephasing rate, Γ_{ab} is the population decay rate and δ is the two-photon detuning for the $a \to b$ transition, N is the molecule density, d_s is the coupling constant to be real number, D is the population difference, given as

$$D = \frac{\Gamma_{ab} D^{eq}\left(\gamma_{ab}^2 + \delta^2\right)}{\Gamma_{ab}\left(\gamma_{ab}^2 + \delta^2\right) + 4\left|\Omega_{ab}\right|^2 \gamma_{ab}} \tag{9}$$

where D^{eq} is the population difference in thermal equilibrium, to be -1, i.e., all the population in ground state. In three-dimentional approach, the Fresnel number $\Phi = A/\lambda_s L$ describes the diffraction in a pencil-shape medium of cross-section A and length l [4].

It is necessary to write the intensity field equation in term of measurable powers, so that we can compare the experimental data with theory. In a stable two-mirror laser cavity of L and in the TEM_{00} spatial mode, $u_q(\vec{r})$ is of the form [10]

$$u_q(\vec{r}) = u_q(r,z) = \frac{1}{1 + i2z/b_q} e^{-r^2 k_q / b_q\left(1 + i2z/b_q\right)} \sin\left(k_q z\right) \tag{10}$$

where $r^2 = x^2 + y^2$.

From (1) and (10) one can see that $E_q(t)$ represents the peak field-amplitude of the intracavity standing-wave in space (i.e. at the center of the TEM_{00} transverse profile and at the antinodes of the standing-wave along the longitudinal direction). The intracavity light intensity is calculated by

$$I_q = \frac{v_q \varepsilon_q}{2}\left|E_q(t) u_q(r)\right|^2 \tag{11}$$

where $v_q = c/n_q$ is the intracavity light speed and $\varepsilon_q = n_q^2 \varepsilon_0$ is the dielectric permeability of the intracvity medium. The intracavity power along the longitudinal direction can be calculated

$$P_q(z,t) = \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\phi I_q = \frac{\pi \varpi_{0q}^2 n_q}{4}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\left|E_q(t)\right|^2 \frac{\sin^2\left(k_q z\right)}{1 + \left(2z/b_q\right)^2} \tag{12}$$

where $\varpi_{0q} = \sqrt{b_q/k_q}$ is the radius at the beam waist. If the beam inside the cavity is collimated ($z << b_q$), the peak intracavity power along the longitudinal direction is given by

$$P_q(t) = \frac{\pi \varpi_{0q}^2 n_q}{4}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\left|E_q(t)\right|^2 = \frac{\pi b_q}{4\omega_q \mu_0}\left|E_q(t)\right|^2 \tag{13}$$

A standing wave consists of two counter-propagating equal-amplitude traveling waves and the peak-amplitude ratio between the standing and traveling waves is 2:1 [11]. Therefore the optical power of the traveling-waves is equal to $(1/4)P_q(t)$.

Using the relation Eq.(13), one can convert Eq. (3) into

$$\dot{P}_p(t)+\gamma_p P_p(t)=-\frac{8\omega_p\mu_0}{\pi b}\frac{k_p}{k_s}G(\delta)P_s(t)P_p(t)+\gamma_{ep}\sqrt{P_p(t)P_{ep}(t)}$$
$$\dot{P}_s(t)+\gamma_s P_s(t)=\frac{8\omega_p\mu_0}{\pi b}G(\delta)P_s(t)P_p(t) \qquad (14)$$

From steady-state solution, one can find the threshold pump power, given by

$$P_{ep,th}=\frac{\left(\ln\sqrt{R_{1p}R_{2p}}\right)^2}{4T_{1p}}\frac{\pi b\gamma_s}{8\omega_p\mu_0 G(\delta)} \qquad (15)$$

Note that the $P_p(t)$ and $P_s(t)$ are the peak intracavity power along the longitudinal direction. Because the cavity circulating power is equal to $(1/4)P_q(t)$, the time-everage power of Stokes measured just outside the cavity mirrors takes the following form [11]:

$$P_{sout}=\frac{1}{4}T_{2s}P_s \qquad (16)$$

3. Infuence of pump rate

For the time-dependent solution two the cw Stokes laser, we choose to numerically solve the intracavity equations (14). We numerically solve Eqs. (14) for the vibrational transition of $796\rightarrow 1180$ nm ($\omega_p=2\pi c/790\times10^{-9}$, $\omega_s=2\pi c/1180\times10^{-9}$) [9], for example. Therefore the gain coefficient $\alpha_g=1.5\times10^{-7}\,m/W$, the coherence decay for vibrational $\gamma_{ab}/2\pi=250\,MHz$, the two-photon detuning $\delta/2\pi\approx\pm0.5GHz$, the molecular density $N=2.4\times10^{26}\,m^{-3}$, the coupling constant $d_s\approx6.0\times10^{-8}\,m^2Hz/V^2$, $n_s\approx n_p\approx1$, $D^{eq}\approx1$, the population decay $\Gamma_{ab}/2\pi\approx10kHz$ are chosen for molecules of the Raman medium (for example H_2 at 25^oC and $10\ atm$ [6]). The reflectance of mirror $R_{1(2)s}=0.9999$, $R_{1p}=0.9$, $R_{2p}=0.9999$, the length $L=0.1m$, the curvature radius $r=0.5m$, $b_s=\sqrt{L(2r-L)}\approx0.3m$, and the cross section of medium $A=12.3\times10^{-4}\,m^2$ and $l=0.04m$ are chosen for the laser cavity. The external pump power are chosen to be 2, 4 and 8 times the threshold, which is calculated from (15).

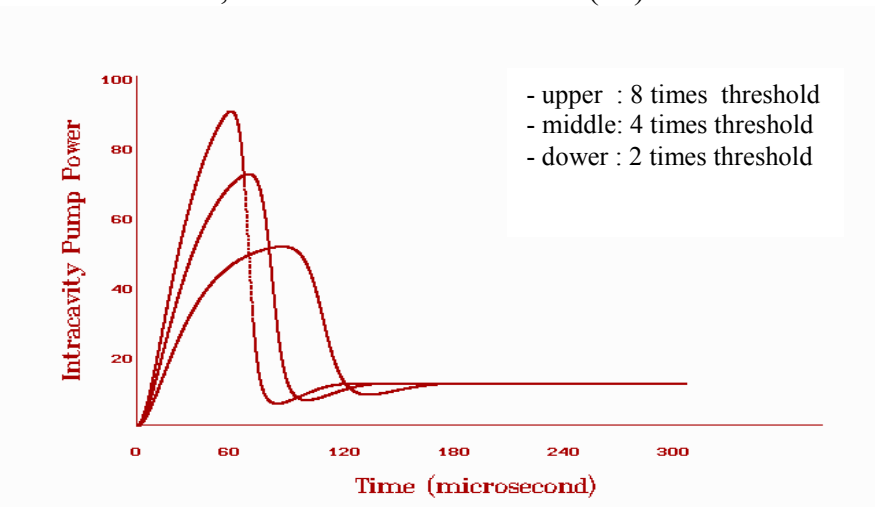


Fig.3 The intracavity Stokes power is ploted as function of time

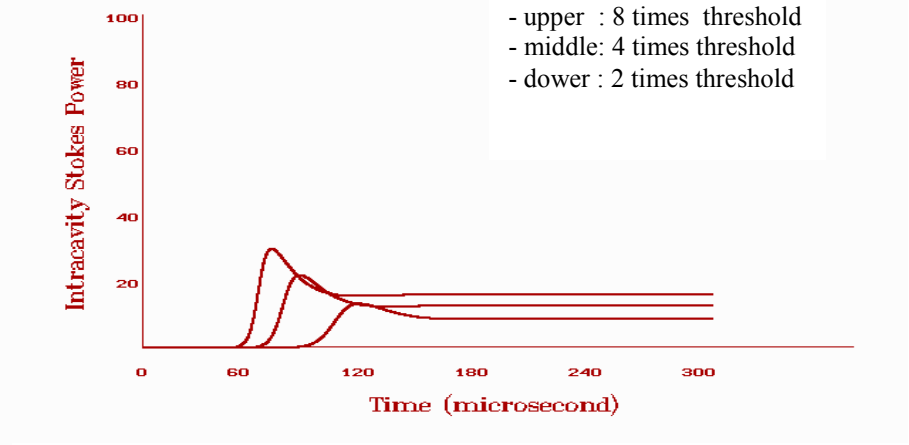


Fig.4 The intracavity Stokes power is ploted as function of time

The time-dependent results is given in Fig.3 for intracavity pump power and Fig.4 for intracavity Stokes one. It can be seen that at low pumping rate less than two times the threshold, the laser turns on smoothly and slowly, whereas at more then four times the threshold, there is a large overshoot.

Conclusion

The semi-classical theory of the Stokes laser in three-dimentional approach is deriven. The intracavity intensity equations are introduced. The time-dependent solution to the cw laser is numerically culculated. Three cases of different pumping rates are calculated and ploted. Basing on this result, the influence of the cavity structure, the Raman medium, and the pumping pulse on the properties of the Stokes and Antistokes lasers will be investigated in future.

References

1. M. G. Raymer et al, *Phys. Rev. A*, vol.24, (1981),1980.
2. M. G. Raymer and L. A. Westling, J. Opt. Soc. Am.B, Vol.2, No.9, 1417, (1985).
3. R.W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press, 1992.
4. P.A. Roos et al, *J.Opt.Soc. B*, vol.17,(2000), 758.
5. J.K.Brasseur et al, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 17 (2000), 1229.
6. F.L.Kien et al, *Phys. Rev. A*, vol.60, (1999),1562.
7. L.S. Meng et al, *Opt. Lett.*, vol.25 (2000), 472.
8. J.K.Brasseur et al, *Opt. Lett.*, vol.27 (2002, 390.
9. R. Calps, et al, Opt. Express, Vol.13, No.7, 2459, (2005).
10. G.D.Boyd et al, IEEE J.Quantum Electron.,vol.5,(1969), 203.
11. J.K.Brasseur et al, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 16 (1999), 1229.

INFLUENCE OF INTRACAVITY NONLINEAR EFFECTS ON LASER BEAM'S STRUCTURE

Ho Quang Quy[a*], Tran Ba Chu[a], Mai Luu[b], Tran Ngoc Truoi[c]

[a)] *Institute for Applied Physics-MISTT,*
[b)] *Department of Physics-University of Vinh,*
[c)] *Centre for elemental trainings, University of Hue*

Abstract: In this paper we present the intracavity influence of the self-focusing effect and the thermal effect on beam's structure of passive modulated Solid-state laser. The transmission matrix for the nonlinear resonator is deriven. The redistribution of ouput laser beam is investigated and discussed.

Key words: *Solid-state laser, Kerr effect, Thermal Effect, Beam Redistribution.*

1. Introduction

Up to now, the solid-state lasers are successfully passively modulated to generate giant pulse with duration about nanosecond or picosecond. Beside the time-depending by Gaussian function, the intensity of the pulse has a Gaussian transverse distribution [1]. As shown in previous work [2], the dicloroethane solution used as a passive modulation is a nonlinear Kerr medium, and then will be a nonlinear lens if is irradiated by a Gaussian giant pulse. Meanwhile, the semi-Gaussian pump pulse arised in active rod causes thermal gradient in it [3]. Since that, in generating process of giant pulse, there are two nonlinear effects in laser cavity such as: self-focusing effect and thermal effect, and then two nonlinear lens are arised. The presence of nonlinear lens in cavity is a main cause to redistribute the output laser beam.

The main purpose of this paper is investigting the redistributing process of laser beam caused by intracavity nonlinear effects.

2. The theoretical model

We consider a optical cavity of solid-state laser, which consists from two mirrors, active rod and passive-modulating cell. The set-up diagram of optical cavity described in Fig.1. The fully reflective mirror has a curvature radius to be R. The passive-modulating cell has the thickness l_p, embedded by a solution with the linear refractive index n_{0p} and the nonlinear refractive index n_{2p}. The active rod has the radius s, the length l_a, the refractive index n_{0a}, and thermal coefficient dn/dT. The output mirror is a plane one. All four optical elements, in other

* E-mail: hoquy1253@yahoo.com

meaning, four elemental optical systems compose a general optical system, which determines the transverse distribution of output laser beam.

Consider a modulated laser generate a giant pulse at TEM_{00}, which has a time-space distribution of power as following [1,4]:

$$P(\rho,t) = P_{\max}(0)\exp\left[-\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2\right]\exp\left[-\left(\frac{t-\tau}{\tau/2}\right)^2\right] \quad (1)$$

where ρ is the radius of laser beam, ρ_0 is the beam waist of laser beam in linear resonator, τ is the duration of the pulse, $P_{\max}(0)$ is the power maximum at resonator's axis. With this power, the refractive index of modulating solution at time t is given by [2]:

$$n_p = n_p^{'} - n_{2p}^{'}\rho^2/2 \quad (2)$$

where

$$n_p^{'} = n_{op}\left(1 + cI_{\max}(t)n_{2p}/4\pi\right); n_{2p}^{'} = cn_{0p}I_{\max}(t)n_{2p}/2\rho^2 \quad (3)$$

$$I_{\max}(t) = P_{\max}(t)/\pi\rho_0^2 \quad (4)$$

As shown in previous work [4], the light pulse of pump flasch lamp, which irradiating active rod, is described by the Gaussian expression:

$$P_{lamp}(\rho,t) = P_{peak}(0,T/2)\exp\left[-\left(\frac{\rho}{s}\right)^2\right]\exp\left[-\left(\frac{t-T/2}{T}\right)^2\right] \quad (5)$$

where $P_{peak}(0,T/2)$ is the power at moment $t = T/2$ in axis of active rod, s is the radius of active rod, T is the duration of the lamp pulse. The temperature in the center and the border of active rod are given by [4]:

$$\begin{aligned} T(0,t) &= T_C + \frac{1}{C_v}\int_0^t P_{peak}(0,T/2)\exp[-0]\exp\left[-\left(\frac{t-T/2}{T}\right)^2\right]dt \\ T(s,t) &= T_C + \frac{1}{C_v}\int_0^t P_{peak}(0,T/2)\exp\left[-(1)^2\right]\exp\left[-\left(\frac{t-T/2}{T}\right)^2\right]dt \end{aligned} \quad (6)$$

where T_c is the initial temperature at $t = 0$, C_v is the heat capacity of active rod.

So, the difference between temperatures at the center and the border of the active rod is given by:

$$\Delta T(t) = P_{peak}(0,T/2)(1-\exp(-1))\frac{1}{C_v}\int_0^t \exp\left[-\left(\frac{t-T/2}{T}\right)^2\right]dt \quad (7)$$

And then, the active rod becames a thermal lens with a focal length given as follows

$$f_a(t) = s^2/2(dn/dT)\Delta T(t)l_a \quad (8)$$

Now, we introduce transfer matrix for every elemental optical system.

1) Spherical mirror

$$M_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -2/R & 1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

2) Free space with thickness d_1

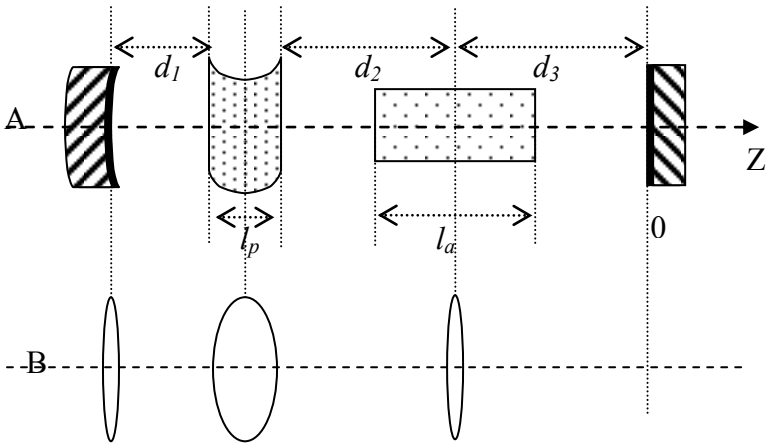


Fig.1 Sketch of laser resonator (A) and relating optical system (B)

$$M_2 = \begin{pmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{10}$$

3) Modulating cell

$$M_3 = \begin{pmatrix} \cos l_p \sqrt{n'_{2p}/n'_p} & \left(1/\sqrt{n'_p n'_{2p}}\right)\sin l_p \sqrt{n'_{2p}/n'_p} \\ -\sqrt{n'_p n'_{2p}}\,\sin l_p \sqrt{n'_{2p}/n'_p} & \cos l_p \sqrt{n'_{2p}/n'_p} \end{pmatrix} \tag{11}$$

4) Free space with thickness d_2

$$M_4 = \begin{pmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{12}$$

5) Active rod

$$M_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f_a & 1 \end{pmatrix} \tag{13}$$

6) Free space with thickness d_3

$$M_6 = \begin{pmatrix} 1 & d_3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{14}$$

From (9) to (14), we have the transfer matrix for light propagating from left to right, given by:

$$M_r = M_6 M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 \tag{15}$$

and the transfer matrix for light propagating from right to left, given by:

$$M_l = M_1 M_2 M_3 M_4 M_5 M_6 \tag{16}$$

Finally, the general transfer matrix for light propagating forth and back in cavity is given as follows:

$$M = M_r M_l \tag{17}$$

Approximately consider a Gaussian giant pulse, which is described by expression (1), arising at t_0 and *Z=0,* and propagating into resonator (along direction -*Z*). Let β be the angle between an asymptote and the beam axis, and is given by [1]:

$$\tan\beta = \lambda\pi/\rho_0 \tag{19}$$

where λ is the wavelength of laser beam.

Since, the laser beam is enveloped by asymptote, which has two initial parameters such as: the radius ρ_0 and the initial divergent angle β. Propagating in nonlinear resonator, those parameters change, depending on rising and falling in time of pulse power. Meanwhile, the general transfer matrix changes with time, too. With about appoximately considering, the propagating equation, discribing the redistribution of laser beam, is given by:

$$\begin{pmatrix} \rho(t) \\ \beta(t) \end{pmatrix} = M(t)^n \begin{pmatrix} \rho_0 \\ \beta \end{pmatrix} \qquad (20)$$

where n is the times of forth and back propagating in resonator of the giant pulse.

3. Application for glass neodym laser

The influence of nonlinear effects in passive modulating cell and in the acive rod is investigated for the case of Glass Neodym laser JK 2000. As shown in previous work [2], the giant pulse in linear regime has a beam waist to be $\rho_0 \approx 0.2cm,$ a divergent angle to be about $\beta \approx 30.10^{-3}\ rad$. The laser pulse is of peak power $P_{\max}(0) = 20.10^6 W$ and the duration $\tau = 10.10^{-9} s$. The passive modulating cell with thickness $l_p = 1cm$, embedded by dicloroethane, which has the nonlinear index coefficient $n_{2p} = 5.10^{-8} cm^2/W (\chi^{(3)} = 5.5.10^{-9} esu)$ [2,5,6], and the linear index $n_p = 1{,}56$. The active rod has the length $l_a = 7cm$, the radius $s = 0.4cm$, the heat capacity $C_v = 2.47 J/K$, and thermal coefficient $dn/dT \approx 7.310^{-6} K^{-1}$. The pump pulse of lamp, which irradiate active rod, has the peak power about thousands watt (to $P_{peak}(0, T/2) \approx 6.10^3 W$), and the duration about $T \approx 200\mu s$. The placement of optical elements in resonator is chosen such as: $d_1 = 10cm, d_2 = 30cm$ and $d_3 = 37cm$. Since that the total length of resonator is $75cm$, so one trip of the pulse takes $5.10^{-9} s$ and consequently, one pulse has to propagate forth and back, at least four times in resonator before going out, i.e., the integer n in Eq.(20) is chosen to be 4.

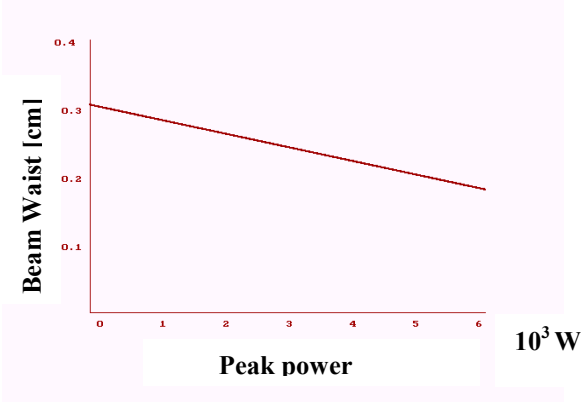


Fig.2 Beam waist vs peak power of lamp

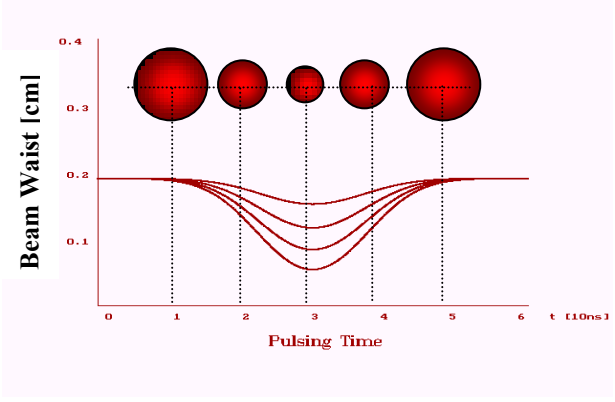
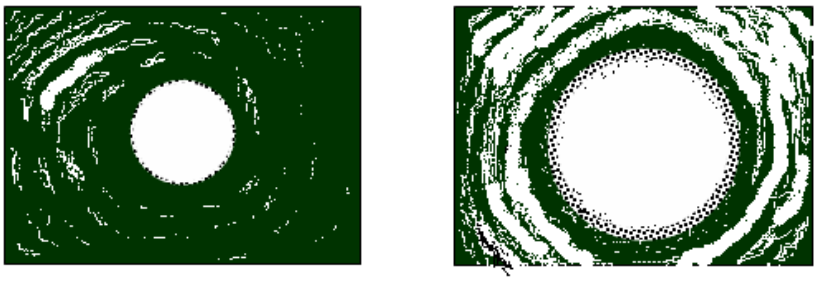


Fig.3 Change of beam waist in pulsing time: from up to down: 14, 16, 18, 20 MW

Using Eqs.(1), (3), (4), (7), (8-20) with given values, one can calculate the influence of the Kerr effect and the thermal effect on the waist and the divergence angle of the output laser beam. In Fig.2 there is the dependence of beam waist on the peak power of the lamp irradiating the active rod. From this figure, one can see that decreasing of the pump power (from 0 to 6.10^3W) causes the beam waist to decrease. It can be explained by that the temperature defference ΔT to increase, i.e., the focal length of thermal lens to decrease, and consequently the laser beam is stronger focused. This results is in good agreement with experimental one [3].

If the temperature balance is established in active rod, i.e. the thermal effects is ignored, but the laser generates a short pulse, the Kerr effect in the modulating cell causes the change of beam waist as shown in Fig.3. During pulsing time, the beam waist is inversely proportional to immediately intensity of pulse and the peak power. This changing appears in very short time (*ns*). This phenomennon spot is obeserved in experiment as a elastically spoting, which presented in previous work [2] (see Fig.4).



a ***b***

Fig.4. He-Ne laser beam spots at distance d=2.9m
A: in relaxation generation; b: in modulation generation

In Fig.5 there are there curves, describing the influence of both effects at the same time.

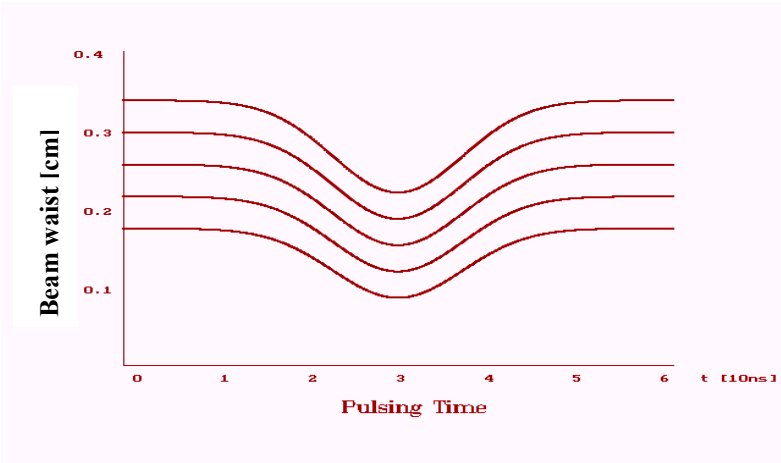


Fig.5 Change of beam waist in pulsing time with different peak power of lamp

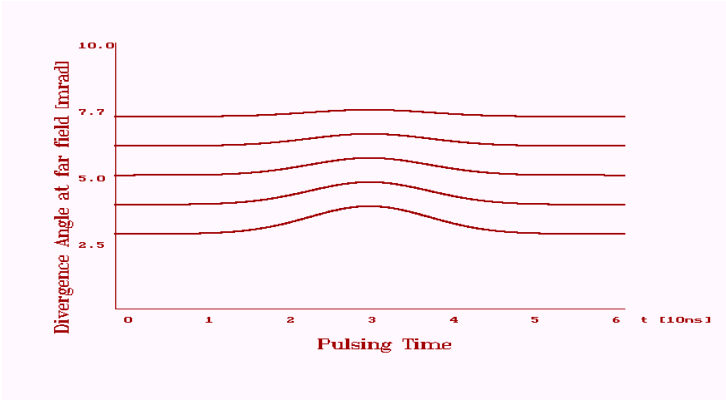


Fig.6 Change of divergence angle at far field

Besides the change of the beam waist, the divergence angle of the beam at the far field changes too (see Fig.6). With changing of both principle parameters, the beam's structure changes in the pulsing time.

5. Conclusion

The influence of the thermal effect in active rod and the Kerr effect in modulating cell on the beam structure is theoretically investigeted. The calculated results are obtained using the parameters of the Glass Neodym laser passively modulated by dicloroethane. The results are in good agreement with one obtained experimentally.

This work is surported by The National Program on Fundamental Research of Vietnam (Subject Code: 409506)

References

1. L.V. Taracov, *Laser Physics*, "MIR", Moscov, 1981.
2. H. Q. Quy and T.B. Chu , *Comm in phys.*, vol. 6 (1996) , 23.
3. L.T.Q.Anh. T.B.Chu, and H.Q.Quy, *Comm in phys.*, vol. 10 (2000, 243
4. N.D.Ha and H.Q.Quy, *J. MSTT*, No.6 (2004), 57.
5. N.V.Hoa, H.Q.Quy, *Comm in phys.*, vol. 15 (2005) , 223.
6. H.Q.Quy et al, *Phys. & Engin in Evolution,* GVS-8, Erlangen (2005),117.

LỚP BIÊN QUANG TRONG MÔI TRƯỜNG HÌNH ỐNG

Lê Thị Quỳnh Anh[a], Nguyễn Văn Đến[a], Tôn Thất Quỵ[b]
Nguyễn Thanh Nhật Quang[a]

[a)] Khoa Vật Lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-TPHCM
227uyễn Văn Cừ, Quận 5, TP HCM
[b)] Khoa Vật Lý, Trường Đại Học Sư Phạm Huế, Đại Học Huế
32 Lê Lợi,TP Huế

1. Mở đầu

Lớp biên trong cơ học chất lưu đã được nghiên cứu từ rất lâu [1] và vẫn còn tiếp tục cho đến gần đây [8]. Bằng phương pháp tương tự lớp biên trong sự truyền nhiệt [2] và cả lớp biên trong sự truyền điện [3] cũng đã được khảo sát.

Phương pháp tương tự được vận dụng từ cơ học sang các lĩnh vực khác như nhiệt, điện,… cho phép nghiên cứu các hiện tượng không được nhìn thấy bằng các giác quan thông thường trở nên tường minh hơn. Đồng thời cũng dẫn đến những kết quả nhanh hơn và chính xác hơn các phương pháp khác.

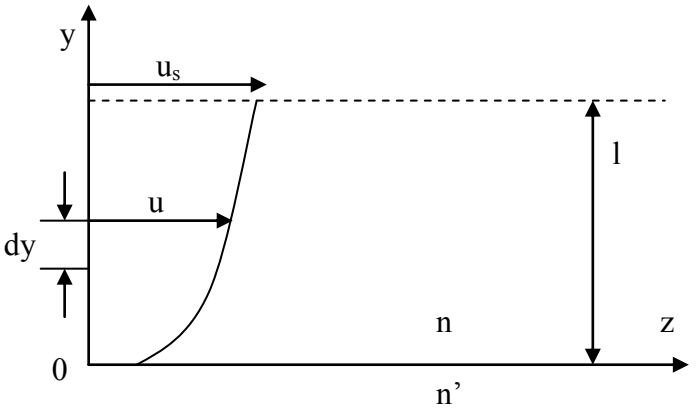
Dựa trên sự tương tự như sự dẫn electron trong các dây nano cùng với sự phát triển của công nghệ nano, sự truyền ánh sáng qua những bề mặt nhấp nhô đã được nghiên cứu [4]. Từ đó khái niệm tương tự điện trở - tạm gọi là quang trở - được đưa ra cùng với sự khảo sát sự chuyển từ chế độ khuếch tán sang chế độ địa phương hóa của ánh sáng qua các vật dẫn sóng mấp mô đã được trình bày [4]. Việc nghiên cứu sự truyền ánh sáng đang tiến đến các kích thước rất nhỏ. Trên cơ sở khái niệm quang trở và các lớp biên trong sự truyền nhiệt và truyền điện kết hợp với phép tương tự, chúng tôi đề cập tới lớp biên quang học trong sự truyền ánh sáng ngang qua một bề mặt phẳng hay trong môi trường hình ống – sợi quang. Trong đó các điều kiện biên được thành lập cùng với các phương trình mô tả dạng profile của lớp biên quang.

2. Lớp biên quang

Xét sự truyền ánh sang qua môi trường thủy tinh rắn giới hạn bởi một thành phẳng; ánh sang có cường độ phân bố không đồng nhất trong tiết diện ngang. Cường độ có giá trị cực đại ở vùng trục y = l và giảm dần đến vùng biên y = 0. Khi đó môi trường hấp thụ ánh sáng và tăng nhiệt độ. Chiết suất tại mỗi điểm sẽ thay đội theo biểu thức [7]:

$$n(\Delta T) = n(0) + \frac{dn}{dt}\Delta T \qquad (1)$$

Trong đó n(0) là chiết suất tại điểm đó khi chưa có ánh sáng, dn/dt là hệ số chiết suất nhiệt của môi trường. Đối với đa số thủy tinh: dn/dt < 0. Do đó chiết suất sẽ giảm từ vùng biên y = 0 đến vùng trục y = l làm vận tốc ánh sáng tăng dần từ vùng biên đến vùng trục. Sự thay đổi này tạo thành một lớp biên ánh sáng theo gradient vận tốc.



Hình 1: Profile vận tốc

Gọi u_s là vận tốc ánh sáng ở vùng trục, u là vận tốc ánh sáng tại khỏang cách y tính từ thành, u_w là vận tốc ánh sáng tại thành (Hình 1).

Các profile vận tốc dọc theo một bề mặt vuông góc với phương truyền của ánh sáng được giả thiết là đồng dạng với nhau tại các vị trí z kế tiếp nhau. Do đó:

$$\frac{u-u_w}{u_s-u_w}=f\left(\frac{y}{\delta}\right) \tag{2}$$

Trong đó δ là bề dày của lớp biên. Hàm số f là một biểu thức được chọn hợp lý thỏa mãn khá đủ những điều kiện ở biên. Giả thiết f có các dạng sau:

Điều kiện biên		phương trình	
Tại $y=0$	$y=\delta$		
$u=u_w$	$u=u_s$		
	$\frac{du}{dy}=0$	$\frac{u-u_w}{u_s-u_w}=2\frac{y}{\delta}-\left(\frac{y}{\delta}\right)^2$	(3)
$u=u_w$	$u=u_s$		
$\frac{d^2u}{dy^2}=0$	$\frac{du}{dy}=0$	$\frac{u-u_w}{u_s-u_w}=\frac{3}{2}\frac{y}{\delta}-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\delta}\right)^3$	(4)

Điều kiện $\frac{d^2u}{dy^2}=0$ tại y = 0 có được từ giả thiết $\frac{du}{dy}$ không đổi tại những trị số của y rất gần bề mặt. Bề dày của lớp biên δ được xác định nhờ hệ số truyền qua. Giả sử cường độ ánh sáng không đổi theo phương x. Xét một thể tích môi trường có độ dài dz; cao y = l và độ rộng bằng đơn vị. Cường độ ánh sáng tại điểm (y,z) là I(y,z). Khi đó trong một đơn vị thời gian định luật truyền qua được thể hiện qua biểu thức[6].

$$\int_0^l I(y,z+dz)dy=\int_0^l I(y,z)\exp[-jn(y)k_0dz]dy \tag{5}$$

Khi l = δ

$$\int_0^\delta I(y,z+dz)dy=\int_0^\delta I(y,z)\exp[-jn(y)k_0dz]\,\mathrm{d}y \tag{6}$$

Trong đó $k_0 = \frac{\omega}{c_0} = \frac{2\pi}{\lambda_0}$; n(y) chiết suất của môi trường tại y.

Trường hợp dẫn sóng ánh sáng qua sợi quang đơn mode có chiết suất dạng bước (step - index fiber). Điều kiện đối với một đoạn ống có chiều dài L, bán kính a sẽ là:

$$\int_0^a \int_0^a I(x,y,z=L)dxdy = \int_0^a \int_0^a I(x,y,z=0)\exp[-jn(x,y)k_0 L]dxdy \quad (7)$$

Thông thường cường độ ánh sáng phân bố đối xứng quanh trục của sợi quang, nên lớp biên cũng đối xứng quanh trục đó. Vận tốc sẽ cực đại ở lõi và giảm dần ra vùng biên của lõi.

Đối với chùm Gauss, cường độ của chùm giảm dần từ vùng trục ra biên trong quá trình lan truyền trong môi trường. Biên độ của chùm Gauss [5]:

$$A(r) = \frac{A_1}{q(z)}\exp[-jk\frac{\rho^2}{2q(z)}] \qquad \rho^2 = x^2 + y^2 \quad (8)$$

Do đó cường độ của chùm có biểu thức :

$$I(\rho,z) = I_0\left[\frac{W_0}{W_z}\right]^2 \exp\left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)}\right] \quad (9)$$

Phương trình (7) trở thành:

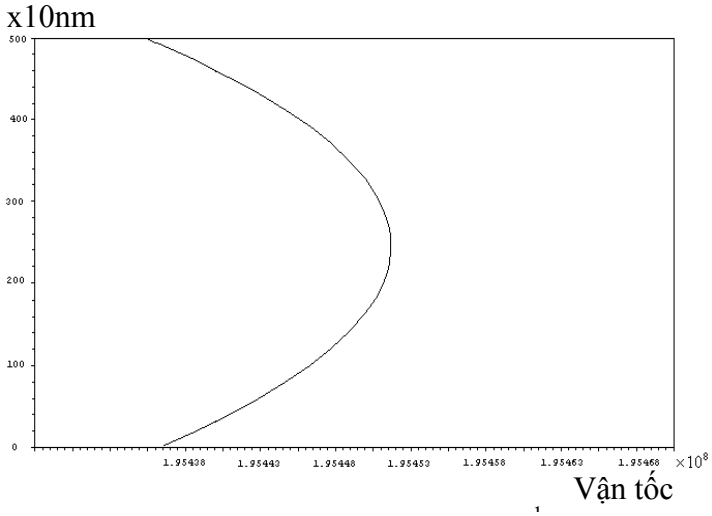
$$\iint I_0\left[\frac{W_0}{W(L)}\right]^2 \exp\left[-\frac{2(x^2+y^2)}{W^2(L)}\right]dxdy = \iint I_0\left[\frac{W_0}{W(0)}\right]^2 \exp\left[-\frac{2(x^2+y^2)}{W^2(0)}\right]\exp[-jn(x,y)k_0 L]dxdy \quad (10)$$

Trường hợp môi trường hình ống Silica (SiO_2) có $\frac{dn_{o,e}}{dT} = -0{,}62.10^{-5} K^{-1}$, đường kính d = 5μm, chiết suất

λ(nm)	n_o	n_e
1000	1,53503	1,54381
1400	1,52972	1,53826

Một chùm Gauss lan truyền trong môi trường sẽ tạo nên một lớp biên có dạng profile vận tốc như hình 2.

Ở khoảng cách $z = 2z_0$ (z_o: độ dài Rayleigh) cường độ vùng



Hình 2: Profile vận tốc trong môi trường hình ống

trục giảm mạnh và xấp xỉ giá trị cường độ tại vùng biên của lõi. Trong trường hợp này có thể coi lớp biên tồn tại từ mặt vào của sợi quang đến độ dài $z = 2z_0$.

3. Kết luận

Lớp biên tồn tại trong hầu hết mọi hiện tượng, trong sự lan truyền của vật chất cũng như trong sự truyền năng lượng. Trong bài này chúng tôi đã chỉ ra sự tồn tại của lớp biên trong sự truyền dẫn ánh sáng qua môi trường có thành phẳng và trong sợi quang đơn mode có chiết suất dạng bước. Đây chỉ là sự khởi đầu, vấn đề sẽ được khảo sát tiếp tục với sợi quang đa mode chiết suất dạng bước và sợi quang grin.

Tài liệu tham khảo

1. Reuben M. Olson, Essentials of engineering Fluid Mechanics, Second Edition, International Text Book Company, Pennsylania, (1966).
2. Frank Kreith, Principles of Heat Transfer, Second Edition, International Text Book Company, Pennsylania,1966.
3. E. R. G. Eckert and R. M. Drake Jr, Heat and Mass Transfer, Second Edition, Mc Graw - Hill Book Company Inc, Newyork, (1966).
4. Le Thi Quynh Anh, Ton That Quy, From the boundary layers of liquids to boundary conditions of heat and electrical transfer, Proceedings of Sciences Conferences of Hue University's College of Education, (1984).
5. A.Garcia – Martin, J.A.Torres, J.J.Sanenz, M.Nieto – Vesperinas. Transition from diffusive to lacalized regimes in surface corrugated optical waveguides. Appl_Phys,Lett.71(14). 6 Octorber (1997). pp 1912 – 1914.
6. B.E.A.Saleh; M.C.Teich. Fundamentals of Photonics. Jonh Wiley & Sons, INC. New York (1991).
7. L.V.Tarasov. Laser Physics. MIR Publishers MOSCOW. (1983).
8. Thomas Lorkowski. Small-Scale Forcing of a Turbulent Boundary Layer.Cambridge. (1997).

FT-IR, FT-RAMAN SPECTRA AND AB INITIO-RHF, DFT-B3LYP CALCULATIONS OF URIC ACID IN SOLID PHASE

Nguyen Hoang Truc[a], Le Van Truc[b], Huynh Thanh Dat[b*], Nguyen Van Den[b]

[a)] *Pedagogical University of HCMC*
[b)] *University of Natural Sciences – VNU-HCM,*
227, Nguyen Van Cu St., Dist. 5, HCMC

Abstract: FT-IR and FT-Raman of uric acid (URA) were recorded in solid phase in the range of 300-4000 cm^{-1}. The harmonic vibrational frequencies have been obtained from ab initio RHF and density functional theory DFT-B3LYP methods perfomed with the polarized split valence basis set of 6-311G(d,p). The calculated results were compared with the experimental values. The differences in vibrational frequencies, intensities and bond lengths of C=O carbonyl groups located at different positions in the molecule were also explained basing on calculated data. The C=C stretching mode, N-H modes and some others are also assigned. The computed geometrical parameters support well the assignment of vibrational modes. The Gaussian 98 A.3 software is used for calculating in the work.

Key words: *FT-IR, FT-Raman; Ab initio and DFT calculations; uric acid*

1. Introduction

The uric acid (URA) is an organic compound of carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen with molecular formula of $C_5H_4N_4O_3$ (other name is 2,6,8 trioxypurine) and the appeareance of white crystals. The crystals of anhydrous URA are monoclinic with four molecules in a unit cell of dimensions a=14.464, b=7.403, c=6.208 Å, β=65.10°, space group $P2_1/a$. The molecule are perfectly planar and stacked nearly parallel to the (021) and (02$\bar{1}$) planes, and are kept firmly together in a close-packed system by a perfect network of hydrogen bonds [6].
The aim of this work is to carry out a detailed analysis of the vibrational spectra of URA in solid phase, through FT-IR, FT-Raman spectra followed by RHF and DFT-3BLYP methods with the basis sets of 6-311G(d,p). All the calculations were done with Gaussian 98 A.3 computational program running on the

2. Experimental

The experimental FT-IR spectrum of URA in the solid phase was recorded by Equinox 55 Bruker spectrometer in spectral range 400-4000 cm^{-1} with the sample in KBr pellet. The data were collected with a resolution of 4 cm^{-1} and scan number of

* E-mail: htdat@vnuhcm.edu.vn

100. FT-Raman spectrum of URA also was recorded by the same spectrometer as mentioned above. The experimental data were obtained at a resolution of 4 cm^{-1}, with Nd:YAG laser frequency of 1064 nm, power of 300 mW, scan number of 100 and using DTGS detector.

3. Results and discussions

3.1. Optimized geometry and conformational studies

With the molecular formula of $C_5H_4N_4O_3$, the URA molecule posibily possesses two conformational forms (I and II) as shown in Fig. 1. The values total energy for URA (I) and URA (II) obtained from the restricted Hartree - Fock (RHF) ab initio calculations by employing 6-311G(d,p) basis set, are found to be -634.284803391 and -634.252033690 a.u, respectively. Furthermore, the energy values obtained from DFT-B3LYP with the same basis set are -637.852186932 and -637.815016956 a.u, respectively. These values are indicating that URA of form I (triketo) is more stable than URA of form II (keto-enol) [1]. This is consistent with the experimental results [5,7].

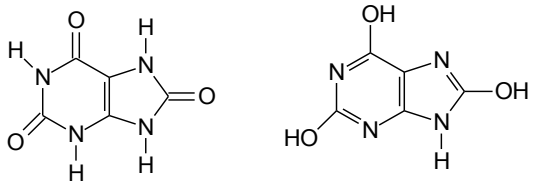


Fig. 1. Uric acid : form I (left), form II (right)

In this work, the calculated geometry using the semi-empirical, ab initio and DFT methods consider only the gas phase, where the molecule is free of interations, so we expected to find some differences with the experimental structure of solid state.

The semi-empirical AM1 and PM3 bond lengths are slightly larger the experimental data (Table 1), and B3LYP/6-311G(d,p) model chemistry results differ a little from such as the values found in Å unit for the C(1)=O(4): 1.215; C(5)=O(13): 1.210; C(10)=O(16): 1.207; C(3)=C(6): 1.363. The experimental values were 1.233 for the C(1)=O(4) bond, 1.223 for the C(5)=O(13) bond, 1.241 for the C(10)=O(16) bond, and for the C=C bond distance, the experimental value was 1.360 for C(3)=C(6). The RHF calculated value of C(3)-C(6) bond is also in good agreement with experiment, but those of C=O bonds are a little smaller than experimental data in the literature [6].

The computed bond angles using the four methods are closer to the experimental data (Table 1). However, there are remarkable deviations using the AM1 and PM3 in angles: N(2)–C(1)–C(3), C(5)–N(9)–C(6), N(2)–C(5)–N(9), C(1)–N(2)–C(5), C(6)–N(11)–C(10), C(6)–C(3)–N(7) and C(3)–N(7)–C(10) for which values are: 114.0^o (AM1) and 114.0^o (PM3); 118.3^o (AM1) and 115.7^o (PM3); 119.7^o (AM1) and 119.8^o (PM3); 124.4^o (AM1) and 122.6^o (PM3); 106.8^o (AM1) and 106.1^o (PM3); 109.2^o (AM1) and 109.2^o (PM3); 106.3^o (AM1) and 106.4^o (PM3), respectively. The experimental values [6] are 113.3^o, 118.4^o, 116.0^o, 128.8^o, 109.2^o, 108.0^o and 108.1^o, respectively. The deviations can be explained by means of the associated URA molecules in solid state, which form a crystalline cohesion due to Van Der Waals forces [2]. These and other geometrical papameters

are given in Table 1, which contains a figure of the URA molecule with numbered atoms (Fig. 2).

The inscribed angles in cyclic six-membered ring and cyclic five-membered ring are a bit different. The inscribed angles containing C=O double bonds such as N(2)–C(1)–C(3), N(2)–C(5)–N(9) in cyclic six-membered ring and N(7)–C(10)–N(11) in cyclic five-membered ring are smaller than inscribed others maybe due to the interactive impact from adjacent nitrogen atoms.

It is obvious that the values of coordinates Z in the computed standard orientation almost equal zero. This means that the molecule is planar as Hans Ringertz [6] has already stated.

Table 1. Comparison between AM1, PM3, RHF, DFT-B3LYP calculated geometrical parameters of URA and experimental values

	AM1	PM3	RHF/6-311G(d,p)	3BLYP/6-311G(d,p)	Experiment [6]
Bond length (Å)					
C(1)=O(4)	1.240	1.218	1.189	1.215	1.233
C(5)=O(13)	1.248	1.223	1.186	1.210	1.223
C(10=O(16)	1.239	1.217	1.187	1.207	1.241
C(3)=C(6)	1.403	1.377	1.336	1.363	1.360
N(2)-H(8)	0.999	0.999	0.997	1.012	1.010
N(7)-H(12)	0.994	0.992	0.992	1.007	1.120
N(9)-H(14)	0.994	0.996	0.994	1.009	0.920
N(11)-H(15)	0.988	0.993	0.993	1.007	0.770
Angle (^{0})					
N(2)-C(1)-C(3)	114.0	114.0	111.0	110.7	113.3
C(1)-C(3)-C(6)	121.7	122.7	121.3	122.0	121.2
C(3)-C(6)-N(9)	121.8	123.1	123.7	123.0	124.1
C(5)-N(9)-C(6)	118.3	115.7	120.2	121.0	118.4
N(2)-C(5)-N(9)	119.7	119.8	114.4	113.6	116.0
C(1)-N(2)-C(5)	124.4	122.6	129.3	129.8	128.8
N(7)-C(10)-N(11)	108.2	107.0	104.5	103.5	107.1
C(6)-N(11)-C(10)	106.8	106.1	109.7	110.1	109.2
N(3)-C(6)-C(11)	108.7	109.7	108.7	108.4	107.7
C(6)-C(3)-N(7)	109.2	109.2	107.0	107.0	108.0
C(3)-N(7)-C(10)	106.3	106.4	110.2	111.0	108.1
N(2)-C(1)-O(4)	119.8	117.7	121.3	121.4	122.3
C(3)-C(1)-O(4)	126.2	128.2	127.7	127.9	126.4
N(2)-C(5)-O(13)	121.7	120.7	123.6	124.3	122.6
N(9)-C(5)-O(13)	118.6	119.3	122.0	122.0	121.4
N(7)-C(10)-O(16)	127.6	127.6	130.0	130.2	126.8
N(11)-C(10)-O(16)	124.0	125.0	125.6	126.2	126.1

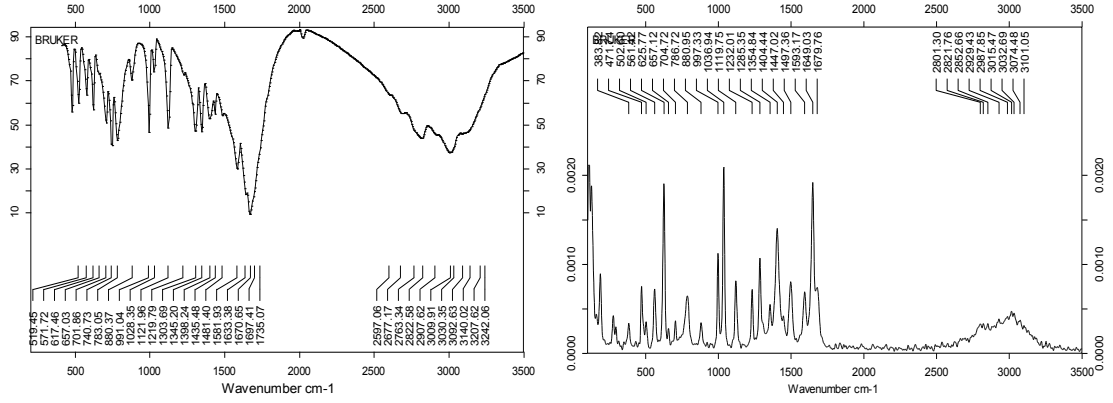


Fig. 2. FT-IR (left), FT-Raman (right) spectra of URA in solid

3.2. Vibrational spectrum

As mentioned above, the URA molecule has planar structure with 16 atoms in the same plane [6]. Therefore, it belongs to Cs-symmetry and hence 42 normal vibrational modes are both Raman and IR active. Out of these, 29 are symmetric (A') and 13 are asymmetric with respect to the molecular plane [5]. These modes all are represented as follow:

$$\Gamma(C_S) = 29A'(R, IR) + 13A''(R,IR)$$

Table 2. *Comparison between AM1, PM3, RHF, DFT-B3LYP calculated frequency results and the experimental values of carbonyl group and C=C double bond vibrations.*

Mode/description	AM1 (cm^{-1})	PM3 (cm^{-1})	RHF/6-311G(d,p) (scaled with 0.8398) (cm^{-1})	3BLYP/6-311G(d,p) (scaled with 0.9405) (cm^{-1})	Experiment	
					IR (absorbance)	Raman
18/ρ(C_1=O_4)	697	641	703	701	701 (0.68)	705
20/ρ(C_5=O_{13})	747	712	722	714	740 (0.99)	Shoulder
21/ρ(C_{10}=O_{16})	804	734	726	727	783 (0.84)	786
35/ν(C_3=C_6)	1795	1767	1557	1580	1581 (1.20)	1593
36/ν(C_1=O_4)	1991	1905	1648	1687	1633 (1.69)	1648
37/ν(C_5=O_{13})	2039	1950	1664	1709	1670 (2.40)	1681
38/ν(C_{10}=O_{16})	2063	1955	1689	1756	1697 (1.68)	concealed

3.2.1. Carbonyl group vibrations

The carbonyl group vibrations give rise to charateristic bands in vibrational spectra and for the reason such bands have been subject of extensive studies [5]. Similarly, in this work, we only concentrate to investigate deeply the bending and stretching modes of C=O carbonyl functional groups and a few other helpful modes.

3.2.1.1. ν(C=O) stretching normal modes

There are three C=O carbonyl groups which are located at different positions in the URA molecule. The carbonyl stretching vibrations in are expected in range 1700-1800 cm^{-1}. However, the influence of intermolecular hydrogen bonding (N-H…O=C) type network in the crytal results in lowered C=O stretching wavenumber [3]. The hydrogen bonding system was suggested by Hans Ringertz [6] as in Fig. 3.

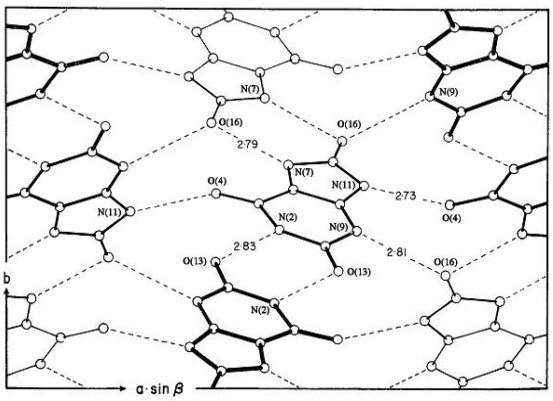


Fig.3. A stereographic drawing of the crystal structureprojected along c axis showing the hydrogen bonding system

The IR intensity (absorbance) of stretching vibrations are influenced significantly by the bond polarization. The results of RHF and DFT-B3LYP calculations for the Mulliken atomic charges contribution on the atoms of bonds C=O are presented in the following Table 2. The charge contribution in Table 4 shows that the strongest polarization takes place in C(5)=O(13) bond. This results in increasing the absorbance of the C(5)=O(13) stretching vibration. The observed FT-IR ν(C=O) band at 1670 cm^{-1} with absorbance of 2.40 in comparision to 1.69 and 1.68 of the two remaining

Table 3. *Mulliken total atomic charge contribution*

Theory Level	C_1	O_4	C_5	O_{13}	C_{10}	O_{16}
RHF/6-311G(d,p)	0.6563[1]	-0.4562	0.6966	-0.4607	0.6530	-0.4737
B3LYP/6-311G(d,p)	0.4523	-0.3421	0.4815	-0.3436	0.4467	-0.3460

ν(C=O) bands at 1633 and 1697 cm^{-1}, respectively (Table 2) confirms the prediction.

In Addition, the intensity of these bands in both IR and Raman also increase significantly due to formation of the hydrogen bonds. The stability of the molecular conformations is reached with a balance between intermolecular hydrogen bond of N-H groups with carbonyl oxygen [3].

The calculated vibrational mode frequencies of interest were compared with observed frequencies in order to make approciate vibrational assignments. In the IR spectrum of URA, the ν(C=O) symmetrical stretching vibrations are assigned at 1633, 1670 and 1697 cm^{-1} (Fig. 2). There are deviations between the frequencies due to their different locations in the molecule. It can be seen that the band of stretching vibration mode C(1)=O(4) has the lowest frequerncy. This may be attributed to the impact of conjugation between this bond with the double bond C(3)=C(6) in heterocyclic six-membered ring.

Meanwhile, in Raman spectrum, these vibrations are assigned at 1648 and 1681 cm^{-1}. The remaining band is possibly concealed by the 1681 cm^{-1} band . The results of ab initio RHF calculation give the wavenumber of these modes to be 1648, 1664 and 1689 cm^{-1} respectively. And they are 1687, 1709 and 1756 cm^{-1} respectively in DFT-B3LYP calculation. It can be seen that the calculated results are in good agreement with experiment (Table 2). However, the semi-empirical AM1 and PM3 frequencies are remarkably larger than experimental results.

32.1.2. ρ(C=O) out of plane bending modes

There are three ρ(C=O) vibrational modes in the molecule. The semi-empirical, ab initio and DFT-B3LYP calculations are almost coincident in the assignment of these ρ(C=O) out of plane modes, so based in the calculations we assigned the out of plane ρ(C=O) bending at 701, 740 and 783 cm^{-1} (IR) and at 705, shoulder and 786 cm^{-1} (Raman) (Fig. 2).

3.2.2. ν(C=C) stretching normal mode

This mode also can be considered as a characteristic band which is used for qualitatively and quantitatively analysing the URA molecule. The ν(C=C) stretching band is assigned at 1581 cm^{-1} in IR spectrum and at 1593 cm^{-1} in Raman spectrum (Fig. 2). This is strongly supported by the RHF and DFT-B3LYP calculations with computed frequency values of 1557 cm^{-1} and 1580 cm^{-1}, respectively (Table 2). The Table 2 also shows that the AM1 and PM3 computed corresponding values are noticeably smaller than experimental ones.

[1] Actual charge in the atom = the coefficient x e (unit of Coulomb)

3.2.3. N-H bands

In Raman spectrum, the bands at 700-900 cm^{-1} with medium intensity are probably N-H out-of-plane and in-plane bending vibrations. The N-H stretching bands appear weakly in the range of 3000 cm^{-1}. The reason is that the N-H bond is ion one in which the Raman intensity of its stretching vibration is naturally weak.

In IR spectrum, the N-H stretching bands are expected in the region 3400-3500 cm^{-1}. However, in this work, the N-H stretching bands of URA are found at the range of 3000cm^{-1} as listed in Table 2. The marked shift towards to lower frquencies of N-H bands supports the fact that the molecules formed a closely packed system by hydrogen bonds.

3.2.4. Other bands

In IR spectrum, the very weak shoulder bands observed at 2597, 2677 and 2763 cm^{-1} in IR spectrum can be considered as overstone bands of the fundamental frequencies at 1303, 1345 and 1398 cm^{-1} respectively.

In Raman spectrum, the bands at 471, 502, 561, 625, 786 and 997 cm^{-1} are due to ring vibrations. The band s at 471, 502 cm^{-1} probably from C-N-C vibrations in the ring. The intense and sharp band at 625 cm^{-1}, which often appears in all the spectra of kidney stones [5], maybe orginates from the ring breathing mode [7]. The multiple bands appear at the region of 900-1300 cm^{-1}. This is a region of mixed vibrational modes including ring vibration, C-O, C-C, C-N stretching and N-C-C stretching and bending vibration. The band of 1497 cm^{-1} can be assigned to the C-N stretching vibration. The assignment of the C-N stretching band differs from the literature [7] where the C-N stretching band was attributed at 1595 cm^{-1}.

4. Conclusions

The experimental values are found to be in good agreement with calculated values for the geometrical parameters and vibrational frequencies of modes of interest.

The DFT-B3LYP computed values were found close to experimental values in comparision to AM1, PM3 and RHF values, because DFT method takes account of electron correlation. It is usual to scale frequencies predicted at HF and DFT levels by empirical factors of 0.8929 and 0.9613, respectively [4]. In this work, we found that the factors have to be 0.8398 and 0.9405, respectively, due to the molecule of interest being in solid phase.

The results prove that the predominent tautomer URA in solid state is the triketo form with 3 carbonyl groups.

The ab initio and density functional theory methods can be used to investigate effectively the materials in solid phase with the complement of IR, Raman spectroscopy and crystallography.

References

1. Amareshwar K. Rai, *FT-IR, Raman spectra and ab initio calculations of 2-mercaptobenzothiazole,* Spectrocimica Acta Part A 63 (2006) 483-490.

2. Claudio A. Téllez et al., *FT-IR, FT-Raman spectra; semi-empirical AM1, PM3 ; MP2/DZV and DFT/B3LYP/6-31G(d) ; ab initio calculations for dimethylterephthalate (DMT)*, Spectrocimica Acta Part A 60 (2004) 2171-2180.
3. D. San et al., *Structural and electronic contributions to hyperpolarizability in methyl p-hydroxy benzoate*, Journal of Molecular Structure 785 (2006) 43-53.
4. James B. Foresman and Aeleen Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methodes,* Gaussian Inc., Pittsburgh (1996).
5. Huỳnh Thành Đạt, Trần Thị Đông Hà, *Phân tích định lượng thành phần axít uric trong sỏi niệu bằng phương pháp FT-Raman*, Tạp chí Phát triển KH-CN ĐHQG-HCM, 6, (2004) 26-33.
6. H. Ringertz,*The molecular and crystal structure of uric acid* Acta Cryst. 20 (1966), 397-403.
7. Venkata Ramana Kodati et al., *Raman spectroscopic identification uric-acid-type kidney stone*, 44 (1990) 1134-1136.

XÁC ĐỊNH MỘT SỐ LOẠI KEO RONG BIỂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI (FT-IR), RAMAN (FT-RAMAN) VÀ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN (^{13}C NMR)

Trần Thị Thanh Vân, Võ Mai Như Hiếu và Bùi Minh Lý

Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang

1. Mở đầu

Keo rong biển (agar, carrageenan và alginat) được chiết từ một số loài rong biển. Agar và carrageenan là một loại sulfate polysaccharide được chiết từ rong Đỏ, chúng được tạo thành bởi các vòng đơn vị α(1-3) galactopyranose và β(1-4) galactopyranose đan xen nhau. Trong đó gốc 4,α-galactopyrannosyl được thế bởi 3,6 anhydrogalactosyl có cấu hình L được gọi là agar còn dạng cấu hình D được gọi là carrageenan. Alginate được chiết từ rong Nâu, chúng là polymer được tạo thành bởi các anomer manuronic và guluronic axit với tỷ lệ khác nhau tùy theo các loài rong. Các loại keo này có tính chất hóa lý và sinh học khác nhau và rất đặc biệt vì vậy chúng có giá trị thương mại rất lớn và là đối tượng nghiên cứu của các nhà khoa học [1].

Quang phổ dao động (IR và Raman) được ứng dụng trong việc xác định cấu trúc phân tử thông qua việc sắp xếp các vân phổ dao động tương ứng với các dao động của các nhóm nguyên tử nhất định trong phân tử. Gần đây với việc phát triển của các phương pháp quang phổ FT-IR và FT- Raman đã tạo ra những lợi thế rất lớn trong việc áp dụng phổ dao động để nghiên cứu cấu trúc của các polysaccharide. Việc sử dụng phổ IR để xác định dạng keo rong biển như agar, carrageenan được thực hiện bởi các công trình [2,3,4] từ những năm 70 của thế kỷ 19. Trong khi sử dụng phổ Raman để nghiên cứu cấu trúc các sulfate polysaccharide mới thực hiện trong những năm gần đây nhờ việc sử dụng sử dụng laser Nd:YAG với bước sóng 1064 nm (vùng hồng ngoại gần) làm nguồn kích hiệu ứng Raman để làm giảm sự phát huỳnh quang của các mẫu nghiên cứu [5].

Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C NMR là một phương pháp vật lý hiệu quả nhất thường được sử dụng để xác định dạng sulfate polysaccharide tuy nhiên phương pháp này đòi hỏi thiết bị đắt tiền mà không phải lúc nào cũng có thể sử dụng được [6].

Trong bài báo này chúng tôi kết hợp 3 phương pháp quang phổ (FT-IR, FT-Raman và ^{13}C NMR) để xác định dạng của các polysaccharide dựa trên cở sở so sánh phổ của các mẫu chuẩn.

2. Phần thực nghiệm

Các mẫu rong biển Kappaphycus alvarezii (M1), Eucheuma denticulatum (M2), Acanthophoria specifia (M3), và Gracilaria heteroclada (M4) được thu ở các ao nuôi trồng hoặc tự nhiên tại các địa điểm thuộc các tỉnh Nam Trung bộ. Mẫu rong biển sau khi thu về rửa sạch, sấy khô và chiết các polysaccharide theo phương pháp của M.Ohno [7] và Zinoun M [8].

Các mẫu κ-, ι-, λ- carrageenan là hóa chất tinh khiết của hãng Sigma.

Mẫu được ép viên với KBr theo tỷ lệ 10 mg mẫu/ 200mg KBr phổ hấp thụ hồng ngoại được đo trên máy Bruker IFS trong vùng 4000-300 cm^{-1}

Phổ Raman của các mẫu được đo trên máy Bruker IFS - 88 với nguồn kích laser vùng hồng ngoại gần (1064 nm) trên mẫu rắn trong vùng 4000-100 cm^{-1}

Phổ NMR được đo trên máy Bruker-500 MHZ ở nhiệt độ 80^0C trong dung môi D_2O với nồng độ polysaccharide 7%.

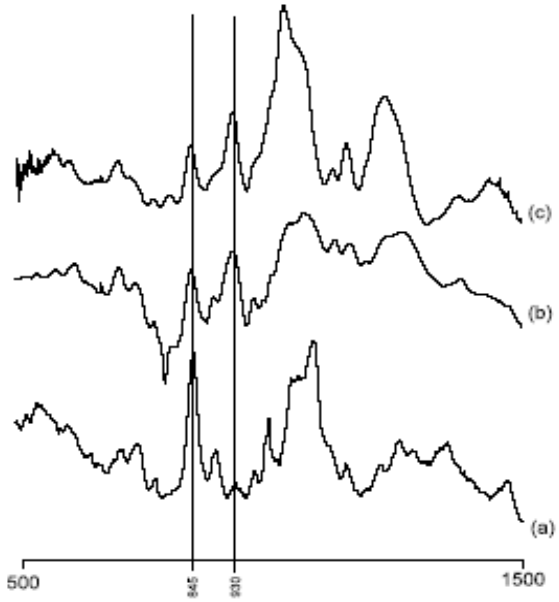
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định dạng Carrageenan bằng phương pháp FT-Raman và FT-IR

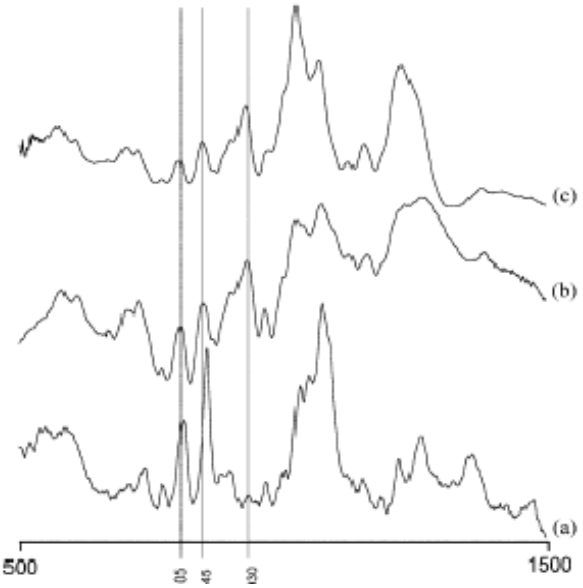
Phổ FT-Raman và FT-IR của các mẫu κ-carrageenan (sigma) và carageenan chiết từ mẫu M1 được chỉ ra trên hình 1.

Trong vùng tần số (1000-800 cm^{-1}) trên phổ dao động của mẫu carageenan (hình 1) xuất hiện 2 vân phổ tương ứng với các tần số 845 và 930 cm^{-1}. Vân phổ 845 cm^{-1} là dao động của liên kết C-O-S ở vị trí C4 của anomer (1,3)βD-galactopyranose và vân phổ 930 cm^{-1} là dao động hóa trị của liên kết C-O trong cầu nối 3,6 anhydrogal [2,9].

Phổ FT-Raman và FT-IR của các mẫu ι-carrageenan (sigma) và carageenan chiết từ mẫu M2 được chỉ ra trên hình 2. Trên phổ FT-Raman và FT-IR của các

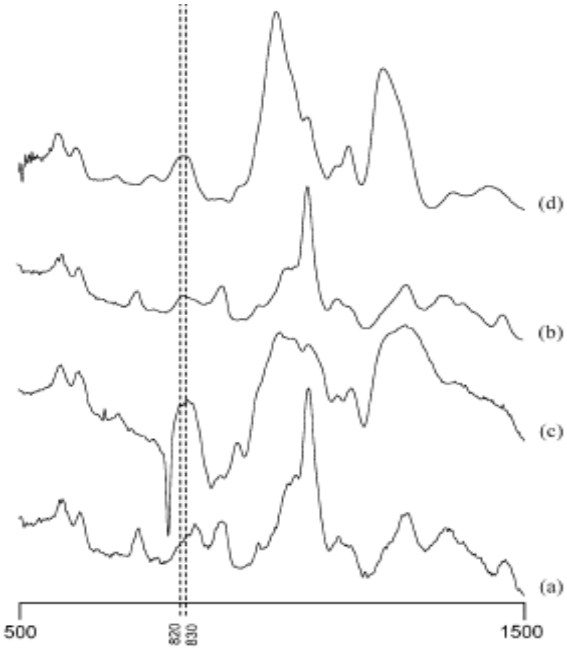


Hình 1: Phổ FT-Raman (a) và FT-IR (b) của κ-carageenan

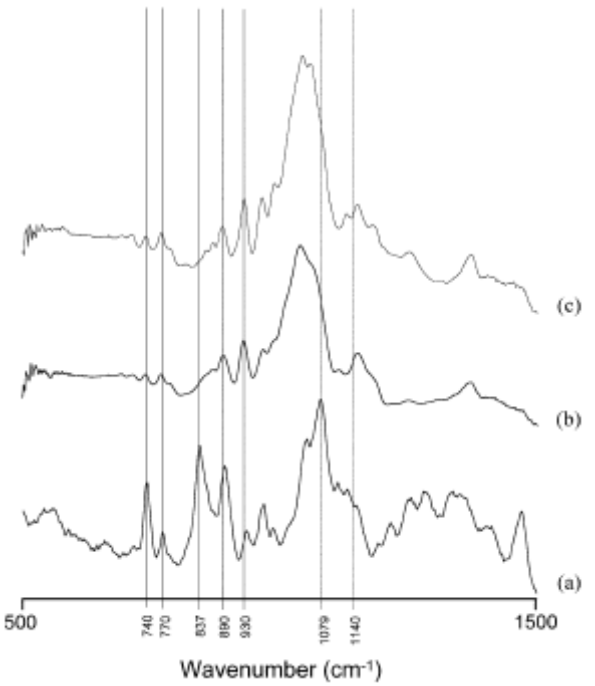


Hình 2: Phổ FT-Raman (a) và FT-IR (b) của ι-carageenan (sigma) và FT-IR của carageenan chiết từ loài rong (M2)

mẫu nghiên cứu (hình 2) ngoài hai vân phổ 845 và 930 cm^{-1} thêm vân phổ 805 cm^{-1} là dao động hóa trị của liên kết C-O-S ở vị trí C2 của anomer (1,4)αDgalactopyranose. Sự có mặt của 2 vân phổ tương ứng với các dao động của liên kết C-O-S (sigma) và FT-IR của carageenan chiết từ mẫu (M1) chứng tỏ rằng trong phân tử của các mẫu ι-carageenan có 02 nhóm sulfate trong phân tử disaccharide ở các gốc Galactopyrananose và Anhydrogalactopyranose ở vị trí C4 và C2 tương ứng. Đó cũng là đặc trưng của phổ dao động của carageenan dạng ιiota) [8,9].



Hình 3: Phổ FT-Raman (a) và FT-IR (b) của λ-carageenan (Sigma) và FT-Raman (c) và FT-IR (d) của carageenan chiết từ mẫu (M3).

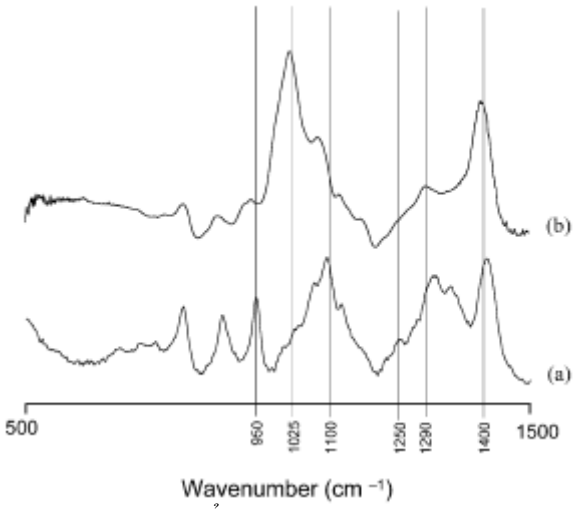


Hình 4: FT-Raman (a) và FT-IR (b) của agar (sigma) và FT-IR của agar chiết G.heteroclada

Phổ FT-Raman và FT-IR của λ- carrageenan và carrageenan chiết từ mẫu M3 được trình bày trên hình 3. Trên cả hai phổ dao động đều xuất hiện vân phổ rộng ở vùng bước sóng 820-830 cm^{-1} ngoài ra trên phổ Raman còn xuất hiện 2 vân phổ ở bước sóng 825 và 900 cm^{-1}.

Nghiên cứu phổ dao động của cả 3 loại carrageenan chúng tôi nhận thấy rằng các giải hấp thụ với cường độ mạnh tương ứng với các dao động của các nhóm nguyên tử chính đặc trưng cho cấu trúc của của carrageenan đều xuất hiện trên phổ dao động của chúng. Giải hấp thụ trong vùng 1210-1260 cm^{-1} (dao động hóa trị của liên kết S=O trong nhóm sulfate) và giải hấp thụ 1010-1080 cm^{-1} (dao động hóa trị của liên kết glycosis). Đặc trưng riêng về vị trí của các nhóm sulfate của từng loại carrageenan cũng được xuất hiện trên phổ FT-Raman và FT-IR với cường độ mạnh yếu khác nhau như 3,6 anhydro-D-galactose (dạng κ-, ι-carrageenan) 925-930 cm^{-1}, D- galactose -4-sulfate (mẫu κ-carrageenan) 840-850 cm^{-1}, 3,6 anhydro D-galactose 2 sulfate (dạng ι-carrageenan) 805 cm^{-1}, D-galactose 2 sulfate 820-830 cm^{-1} (dạng λ- carrageenan).

Hai loại κ-, ι-carrageenan cùng có vân phổ đặc trưng là 930 và 845 cm^{-1} và sự phân biệt giữa hai loại này chỉ là vân phổ 805 cm^{-1}. Tuy nhiên vân phổ này trên phổ FT-IR có cường độ rất yếu. Carrageenan dạng λ và aragan được sulfated hóa đều có chung vân phổ 820-830 cm^{-1} vì vậy rất khó phân biệt hai loại carrageenan này nếu chỉ dựa vào phổ FT-IR .



Hình 5: Phổ FT-Raman (a) và FT-IR (b) của alginat (sigma).

Không như phổ FT-IR, phổ FT-Raman của carrageenan dạng ι có vân phổ 805 cm^{-1} cường độ mạnh và phổ của λ-carageenan ngoài vân phổ 820-830 cm^{-1} còn có thêm hai vân phổ 825 và 900 cm^{-1}. Vì vậy có thể cho rằng nếu chỉ dựa vào phổ FT-IR để phân biệt các loại carageenan là không đủ và phổ FT-Raman cung cấp đầy đủ những thông tin cần thiết để phân biệt các loại carrageenan hơn. Đó chính là lợi thế của phổ FT-Raman so với phổ FT-IR.

3.2. Phân tích carrageen bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

Bảng 1: Độ chuyển dịch hóa học của nguyên tử cacbon trong phân tử cơ bản của ba dạng carrageenan chính

Dạng carrageenan	gốc	C1	C2	C3	C4	C5	C_6
Kappa (κ)	G4S	104,70	71,2	80,98	76,25	77,0	63,49
	DA	97,34	72,11	81,41	80.54	79,07	71,72
Iota (ι)	G4S	104,43	71,53	79,06	74,34	77,04	63,52
	DA2S	94,29	77,15	80,04	80,55	79,29	72,02
Lambda (λ)	G2S	105,61	79,61	77,99	66,35	76,51	63,45
	D2S6S	93,85	77,04	71,76	82,61	70,89	70,25

G: galactose DA: D-anhydrogalactose

Từ kết quả thu được bảng 1 dễ dàng thấy rằng chỉ cần xét độ chuyển dịch hóa học của nguyên tử cacbon (C_1) ở vùng trường thấp (90-106 ppm) là có thể xác định các loại carageenan khác nhau. 104,7 và 97,34 ppm (κ-carageenan), 104,4 và 94,29 ppm (ι-carrageenan), 105,6 và 93,85 ppm (λ-carageenan). Độ chuyển dịch hóa học của các nguyên tử C_1 đặc trưng cho tất cả các loại carrageenan không trùng nhau vì vậy phương phương pháp NMR có thể xác định được hỗn hợp các carrageenan khác nhau trong cùng một mẫu .

3.3. Phân tích agar bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) và Raman (FT-Raman)

Phổ FT-Raman và FT-IR của agar (sigma) và polysaccharide chiết từ mẫu M4 được trình bày trên hình 4. Từ kết quả thu được trên hình 4 chúng tôi có nhận xét sau: Phổ dao động của polysaccharide chiết từ mẫu M4 có dạng tương tự phổ dao động của agar (sigma) trong vùng 700-1500 cm^{-1}. Các giải hấp thụ đặc trưng của

agar đều xuất hiện, đó là các vân phổ 740, 770, 837 cm^{-1} trên phổ Raman và 890, 930 cm^{-1} trên phổ FT-Raman, FT-IR [10]

Vân phổ 890 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của liên kết C-H của gốc β-galactose [10] chỉ xuất hiện trên phổ dao động của agar .Vì vậy dựa vào vân phổ này chúng tôi có thể phân biệt được hai loại polysaccharide agar và carrageenan.

3.4. Phân tích Alginate bằng phương pháp phổ FT-Raman và FT-IR

Phổ FT-Raman và FT-IR của alginate (sigma) được trình bày trên hình 5. Các giải hấp thụ đặc trưng cho các dao động của các liên kết trong alginate trên phổ FT-Raman và FT-IR được thể hiện như sau: 950 cm^{-1} là dao động biến dạng của liên kết O-H (phổ FT-Raman), 1400 cm^{-1} dao động biến dạng của nhóm CH_2 (phổ FT-Raman, FT-IR) và các dao động hóa trị của các liên kết C-O-C, C-OH nằm trong vùng 1250-1290 cm^{-1} [11] .

Sự khác nhau giữa các loại alginate là tỷ lệ giữa các anomer guluronic và manuronic axit. Những axit này có thể được xác định bằng các giải hấp thụ đặc trưng trong phổ dao động của chúng. Axit guluronic là 1025 cm^{-1} và axit manuronic là 1100 cm^{-1} như vậy tỷ lệ nồng độ giữa hai loại axit này có thể được đặc trưng bởi tỷ lệ cường độ của hai vân phổ 1025/1100.

4. Kết luận

Phổ FT-Raman cho các thông tin đầy đủ về các dao động của các liên kết trong phân tử polysaccharide hơn phổ FT-IR.

Dựa vào phổ FT-Raman có thể xác định các dạng keo rong biển khác nhau (agar, carrageenan và alginate) và các dạng carrageenan khác nhau.

Các dạng carrageenan khác nhau và hỗn hợp các carrageenan khác nhau trong cùng một mẫu được xác định bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân một cách hoàn toàn chính xác .

Tài liệu tham khảo

1. R. Perez, La culture des algues marines dans the monde, IFREMER, (1990).
2. Stancioff D.J. and Stanley N.F Proc.,Int., Seaweed Symp., 6,595-609 (1969)
3. Anderson WS, Dolan TCS, Penman A, Rees.DA, Muller GB, Stanciof GP, Stanley,J.chem Soc, C 602-6, (1968).
4. Rochas C, Lahaye M, Yaphe W, Bot. Mar. 29, 335-340 (1986).
5. Cutler,D.J, Spectrochim. Acta,Vol 46A, 123-129,(1990)
6. C.Bellion, G. Brigand, J.C.prome, D.Welti and S. Bociek, Carbohydr. ,Res., Vol 119,31,(1983)
7. M. Ohno, Q.N. Huynh, S. Hilave, Bull. Marines. Sci. Fish. Kochi Univ. 17, 15-21, (1997).
8. Zinoun M, Cosson J, J. Appl. Phycol , 8(1), 29-34 (1996).
9. T. Chopin, E. Whalen , Carbonhydr., Res.,Vol 246, 51-59, (1993)
10. Matsuhiro B., Hydrobiologia, 327, 481-9, (1996).
11. Nivens DE, Ohman DE, Wiliam J, Franklin MJ, J. Bactẻiol, 183, 1047-57, (2001).

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH LIÊN TỤC DẠNG ASEN BẰNG KỸ THUẬT GHÉP NỐI SẮC KÝ CẶP ION VỚI QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

Nguyễn Đình Thuất[a], Bùi Minh Lý[a], Ngô Quốc Bưu[a], Lê Lan Anh[b]

[a)] Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang - Viện KH và CN Việt Nam
[b)] Viện Hóa học - Viện KH và CN Việt Nam

Tóm tắt: Các thông số tối ưu của quá trình phân tích liên tục dạng asen sử dụng sắc ký cặp ion được trình trong bài báo này. Dòng đèn catốt rỗng là 12 mA với bước sóng 193,7 nm và độ rộng khe 5nm sử dụng chế đọ hiệu chỉnh nền bằng đơtori. nhiệt độ ống thạch anh là 900^0C với thể tích mẫu là 100µl. Chiều dài cuộn dây UV là 10m với đường kính hiệu dụng 0,5mm, nồng độ chất oxy hóa $K_2S_2O_8$ là 0,1M trong 0,3M NaOH ứng với lưu lượng bơm 1ml/min; nồng độ axít HCl là 3,5M ứng tốc độ 1,6 ml/phút; chất khử $NaBH_4$ là 0,64M với 0,1M NaOH và 0,1% chất chống tạo bọt ở lưu lượng bơm 2,5 ml/min; lưu lượng khí mang Ar là 100 ml/min; sử dụng cột ion-pair Phenomenex C18: pha động A: 10mM 1-hexanesulfonic acid sodium salt ($C_6H_{13}NaO_3S$); B: 1mM tributyl ammonium hydroxit $(C_4H_8)_3NOH$, 0.5% metanol với lưu lượng bơm 0,8 ml/min.

1. Mở đầu

Trong các hệ sinh học và môi trường tồn tại rất nhiều các hợp chất của arsen (hơn 20 dạng) [1]. Từ lâu người ta đã nhận thức được rằng việc xác định nồng độ arsen toàn phần là không đủ cơ sở cho việc suy xét lâm sàng và môi trường vì độc tính thay đổi một cách đột ngột theo dạng hóa học của nó. Các giá trị liều gây chết trung bình trên chuột (DL_{50}) của một số hợp chất arsen được đưa ra trong Bảng 1. Số liệu cho thấy mức độ độc tính của các hợp chất arsen là rất khác nhau, các dạng arsen vô cơ thường có độc tính cao, trong khi các dạng arsen cơ kim loại ít hoặc không độc.

Việc phân tích định dạng hoàn toàn các hợp chất arsen là một thách thức lớn, đặc biệt trong trường hợp những lượng vết trong hợp chất As có mặt trong nền sinh vật và môi trường phức tạp. Các kỹ thuật định dạng thường được sử dụng nhất bao hàm sự kết hợp tách sắc ký với detectơ quang phổ, QTA-AAS là một detectơ rất nhạy, không đắt tiền và có thể dễ dàng lắp ghép với IPC [2].

Ở Việt Nam cho đến nay chưa có các nghiên cứu về phân tích liên tục dạng As trong các mẫu sinh vật biển và nước biển, đặc biệt là bằng kỹ thuật ghép nối IPC-UV-HG-AAS. Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu bước đầu tìm điều kiện tối ưu để tách và phân tích bốn dạng arsen (As^{+5}, As^{+3}, AsB và DMA) bằng hệ ghép nối IPC-UV-HG-AAS mà chúng tôi đã thực hiện tại Phân viện Khoa học Vật liệu tại Nha Trang.

Bảng 1. Giá trị liều gây chết trung bình trên chuột của một số hợp chất Arsen

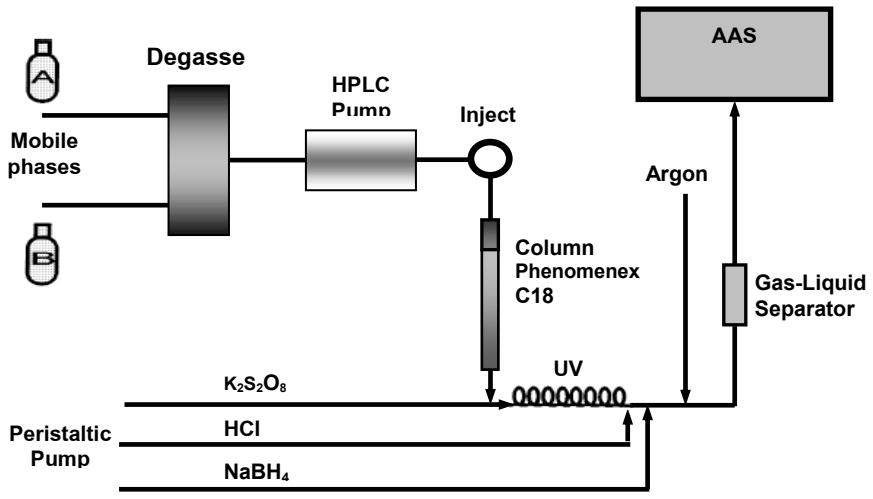
Hợp chất	DL_{50}(*)	Hợp chất	DL_{50} (*)
Arsin (AsH_3)	3	Arsphenamin	100
Arsenit kali	14	Axit arsanilic	216
As_2O_3	20	Melarsoprol	250
Arsenat canxi [$Ca_3(AsO_4)_2$]	20	Axit monomethylarsonic (MMA)	700 - 1800
Axit phenyl arsonic	50	Axit dimethylarsinic (DMA)	700 - 2600
Atoxyl	75		
Strychnin	16	Aspirin	1000 - 1600

(*) = mg/kg trọng lượng tính trên chuột

2. Phần thực nghiệm

2.1.Thiết bị

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử cùng các bộ phận đi kèm: A Thermo Elemental Model Solaar M6 Dual Zeeman atomic absorption spectrometer với hệ tạo hydrua VP90 - hydride generation, đèn catốt rỗng HCL Data Coded, máy in HP Laer Jet 1150 được điều khiển bằng một máy tính Intel Pentium IV 3,06GHz (hỗ trợ siêu phân luồng HT), 512 MB RAM, 40GB HDD, 1,44MB FDD với phần mềm Solaar Version 27.
- Bơm cao áp bốn kênh gradient độc lập: Gradient HPLC Pump, Series 2500, Lab Alliance.
- Bộ loại khí: Degasys Model DG-2410 Japan.
- Bộ tiêm mẫu: A Rheodyne (Cotati, CA, USA) Model 9725(i) syringe loading sample injector with a 100µl injection loop made of polyether ether keton (PEEK) (Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA, USA).
- Cột sắc ký cặp ion (ion-pair chromatography column - IPC): Phenomenex C18 (300x3,9 mm), 10µm particle size.
- Bơm nhu động: Masterflex Model 77120-70, 200 rpm, USA.
- Đèn cực tím: UV Lamp Model UV.03.DS.USA, 15W, (60 x L350 (mm).



Hình 1. Sơ đồ phân tích liên tục dạng Arsen

Sơ đồ hệ phân tích các dạng As được chỉ ra trên Hình 1. Khi bơm cao áp bốn kênh hoạt động, pha động sẽ được hút và đi qua bộ loại khí (Degasys DG – 2410) vào buồng trộn, sau đó được bơm vào cột tách sắc ký cặp ion (Phenomenex C18). Việc tiêm mẫu vào dòng pha động được thực hiện nhờ một xylanh (Rheodyne Model 9725(i), Cotati, CA, USA) có lắp bơm tiêm với một cuộn tiêm mẫu 100µl được làm từ vật liệu PEEK. Các dạng As đã được tách ra sau khi qua cột sắc ký được trộn và ôxy hóa trực tiếp với $K_2S_2O_8$ nhờ bơm nhu động, tiếp theo hỗn hợp đi qua cuộn dây (PTFE) quấn quanh đèn UV để tiếp tục phân hủy các dạng As hữu cơ còn lại và ôxy hóa chúng về As^V; sau đó hỗn hợp được trộn với HCl và $NaBH_4$ và quá trình tạo hydrua xảy ra. Tiếp theo, hỗn hợp được đưa vào bộ phận tách khí - lỏng (VP90) và khí hydrua được dòng khí mang argon cuốn vào ống thạch anh để nguyên tử hoá bằng ngọn lửa và detectơ AAS sẽ thu tín hiệu hấp thụ nguyên tử. Cường độ tích phân của từng pha đo của AAS được số hóa sử dụng bộ biến đổi A/D 12 bit đã đồng bộ hóa với chu trình thiết bị, sử dụng mạch điện tử và phần mềm Solaar version 27 được cài trong máy tính. Sau đó các số liệu thu được sẽ dùng phần mềm Microsoft Excel để nối lại. Diện tích và chiều cao pic được tính toán bằng phần mềm tự viết, sử dụng ngôn ngữ Pascal.

Bảng 2. Các thông số phân tích và thiết bị tối ưu cho hệ phân tích định dạng Arsen (IPC-UV-HG-AAS)

Thông số	Cài đặt
- Công suất đèn	HCL, 12mA
- Bước sóng	193,7 (nm)
- Khe	5 (nm)
- Hiệu chỉnh nền bằng	Đèn Đơtrium
- Nhiệt độ ống thạch anh	900^0C
- Cuộn tiêm mẫu	100µl
- Chiều dài cuộn dây UV	10m x 0,5mm i.d
- Tốc độ pha động	0,8 ml/phút.
- Tốc độ dòng $K_2S_2O_8$	1 ml/phút
- Tốc độ dòng HCl	1,6 ml/phút
- Tốc độ dòng $NaBH_4$	2,5 ml/phút
- Tốc độ khí mang Argon	100 ml/phút
- Nồng độ chất Oxy hóa	0,1M $K_2S_2O_8$ and 0,3M NaOH
- Nồng độ axít	3,5 mol/lít
- Nồng độ chất khử	0,64M $NaBH_4$; 0,1M NaOH; 0,1% antifoaming agent
- Nồng độ pha động	10 mM Hexanesulfonic acid Sodium salt ($C_6H_{13}NaO_3S$) 1 mM $(C_4H_8)_3NOH$ (TBAH) + 0,5% CH_3OH

2.2. Hoá chất

a. Các dung dịch chuẩn: Các hóa chất chuẩn đều sử dụng của hãng Fluka

- $As^{(III)}$ (nồng độ 1mg/ml): hòa tan 17,34 (mg) $NaAsO_2$ vào dung dịch 10ml của NaOH có nồng độ 5 g/l.
- AsB (nồng độ 1mg/ml): hoà tan 23,77 (mg) $C_5H_{11}AsO_2$ vào 10ml nước siêu sạch.
- DMA (Dimethylarsinic acid, sodium salt) (nồng độ 1mg/ml): hòa tan 28,57 (mg) $(CH_3)_2AsNaO_2.3H_2O$ vào 10ml nước siêu sạch.
- $As(^V)$ (nồng độ 1mg/ml): hòa tan 41,65 (mg) $Na_2HAsO_4.7H2O$ vào 10ml dung dịch HCl 0,5M.

- Các dung dịch chuẩn đều được pha bằng nước siêu sạch.
- Tất cả dung dịch chuẩn được giữ trong các bình polyethylene ở nhiệt độ 4^0C trong tủ lạnh. Các dung dịch này bền ít nhất là 6 tháng, riêng As(^{III}) được điều chế mới 2 tháng một lần.
- Các dung dịch 10μg/ml As cũng được pha và bảo quản bằng cách tương tự.
- Các dung dịch chuẩn loãng hơn được điều chế hàng ngày và được lọc qua màng lọc 0,45μm trước khi sử dụng.

b. Dung dịch vô cơ hoá:

- Sử dụng $K_2S_2O_8$ 0,1M $K_2S_2O_8$ and 0,3M NaOH. Dung dịch này được điều chế hàng ngày trước khi sử dụng ($K_2S_2O_8$ của hãng Merck).

c. Dung dịch cho quá trình tạo hydrua hóa :

- Sử dụng 0,64M $NaBH_4$; 0,1M NaOH; 0,1% chất chống tạo bọt (Silicon anti-foaming agent). Dung dịch này được điều chế hàng ngày trước khi sử dụng ($NaBH_4$, NaOH, Silicon anti-foaming agent của hãng Merck).

d. Dung dịch đệm:

- Sử dụng hệ đệm 10 mM 1-Hexanesulfonic acid Sodium salt ($C_6H_{13}NaO_3S$)

1 mM $(C_4H_8)_3NOH$ (TBAH) + 0,5% CH_3OH

- Dung dịch đệm được điều chế hàng ngày trước khi sử dụng ($C_6H_{13}NaO_3S$ và $(C_4H_8)_3NOH$ của hãng Fluka, CH_3OH của hãng Merck).

e. Dung dịch HCl:

- Nồng độ sử dụng là 0,5; 1; 1,5; 2,5; 3; 3,5; 4 mol/lít (HCl của hãng Merck).

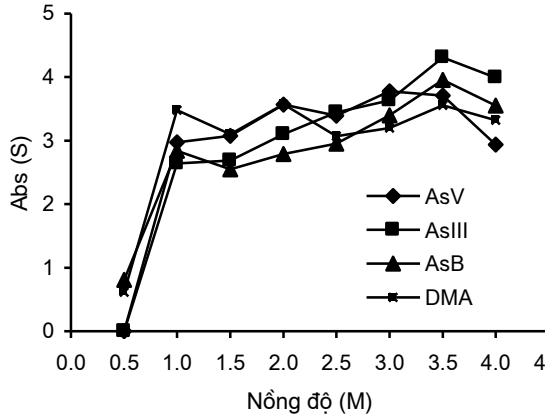
3. Kết quả và thảo luận

Nhiều thông số phân tích và thiết bị đòi hỏi phải được tối ưu hóa trong phân tích định dạng bằng IPC-UV-HG-AAS. Tác động của một số biến số được minh họa trong các Hình 2÷7 và các điều kiện tối ưu đề xuất được tóm tắt trong Bảng 2. Một số điều kiện đặc biệt quan trọng là giữ cân bằng các tốc độ dòng của chất lỏng trong toàn bộ hệ phân tích, đảm bảo độ nhạy cao và lập lại đối với tất cả các dạng arsen vô cơ và hữu cơ, đạt được việc tách IPC đường nền (baseline) trong một thời gian lưu chấp nhận được và cho giới hạn phát hiện thấp.

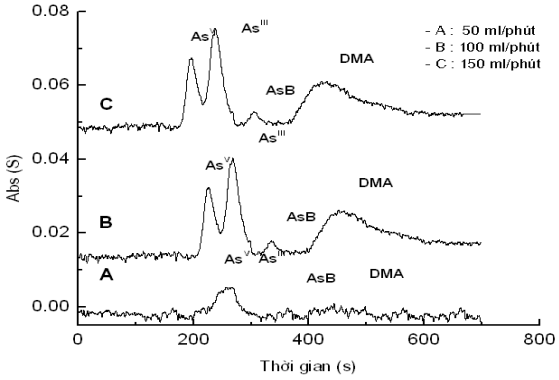
3.1. Ảnh hưởng của nồng độ và tốc độ dòng của các chất

Khảo sát cho thấy nồng độ dung dịch 0.64M $NaBH_4$ cho độ nhạy tốt hơn đối với dạng As^{III} và tỷ lệ tín hiệu/nhiễu tốt hơn. Ảnh hưởng của nồng độ HCl trong kênh axít hóa lên tín hiệu hấp thụ phân tích đối với các dạng As^V, As^{III}, DMA, AsB và trong IPC- UV- HG - AAS được chỉ ra trên Hình 2. Kết quả thu được cho thấy ở nồng độ HCl 1 mol/lít pic DMA là cực đại, nhưng các píc của As^{III}, As^V, AsB lại thấp. Tại nồng độ HCl trong khoảng 3,5 mol/lít tất cả các píc là tương đối cao và đồng đều vì vậy chúng tôi đã chọn nồng độ HCl tối ưu nằm trong vùng này.

Tốc độ dòng của khí mang Ar ảnh hưởng đến độ nhạy và độ ổn định của tín hiệu theo các cách khác nhau. Tốc độ dòng khí quá thấp thì độ nhạy không tốt do mẫu xuất hiện từ từ mà không tập trung một lần nên tín hiệu khó xuất hiện. Tuy nhiên khi tăng khí mang lên cao hơn nữa thì cũng không cải thiện mấy tín hiệu. Do đó chúng tôi đã chọn tốc độ dòng khí mang tối ưu là 100 ml/phút vì ở tốc độ này độ nhạy cao và thăng giáng tín hiệu là nhỏ như được chỉ ra trên Hình 3.

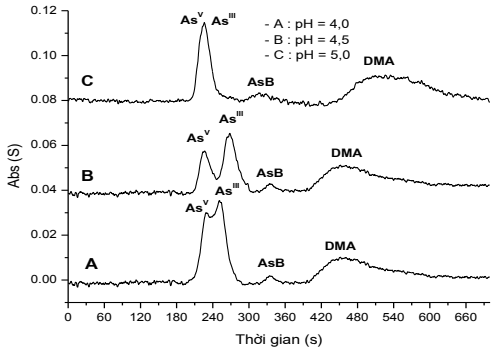


Hình 2. Ảnh hưởng nồng độ HCl lên các dạng As (25ng cho As^V, As^{III}, 50ng cho DMA và 100ng cho AsB)

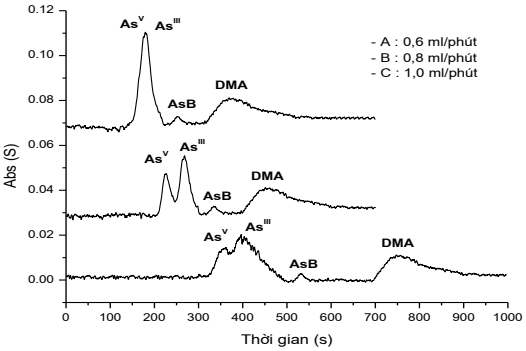


Hình 3. Ảnh hưởng tốc độ khí mang lên các dạng As (25ng cho As^V, As^{III}, 50ng cho DMA và 100ng cho AsB)

3.2. Ảnh hưởng của pH và tốc độ pha động lên quá trình tách IPC



Hình 4. Ảnh hưởng pH lên các dạng As (25ng cho As^V, As^{III}, 50ng cho DMA và 100ng cho AsB)



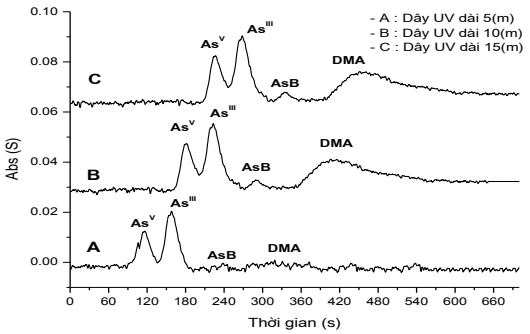
Hình 5. Ảnh hưởng tốc độ pha động lên các dạng As (25ng cho As^V, As^{III}, 50ng cho DMA và 100ng cho AsB)

Trên hình 4 cho ta thấy giá trị pH của pha động có tác dụng rất lớn trong quá trình tách sắc ký. Với pH = 4 thì bản thân hai dạng As^V và As^{III} rất khó tách ra khỏi nhau, chúng có tách đỉnh nhưng không rõ ràng lắm. Ngược lại khi pH = 5 thì cả hai dạng này hoàn toàn thành một đỉnh. Chỉ có giá trị pH = 4,5 thì việc tách hai đỉnh ra mới hoàn toàn, chính vì thế ta chọn giá trị pH này cho pha động của tất cả các khảo sát về sau.

Các tốc độ dòng đặc trưng của pha động đối với các cột có đường kính trong i.d = 4,0 - 4,6 là trong vùng từ 0,5 đến 1,5 ml/phút. Từ hình 5 việc giảm tốc độ dòng của pha động về 0,6 ml/phút đồng thời không thay đổi các hóa chất khác tương ứng, dẫn đến việc tách píc rõ ràng hơn, nhưng lại làm cho hai pic của As^V và As^{III} lại chập nhau và sự khuyếch tán do nhịp đập của bơm ở tốc độ bơm nhỏ cũng nhiều hơn và đặc biệt thời gian lưu lại quá dài. Ngược lại, ở tốc độ dòng 1 ml/phút thì các píc lại bị chập lại do độ phân giải kém. Tốc độ dòng của chất mang được cố định ở 0,8 ml/phút cho độ phân giải tốt và thời gian lưu vừa đủ (700 giây) để các píc tách và xuất hiện cũng như để cho DMA chạm xuống đường nền.

3.3. Ảnh hưởng chiều dài cuộn dây oxy hóa quang hoá UV (Photooxidation)

Trong các phép đo on-line trên hệ IPC-UV-HG-AAS, nồng độ của $K_2S_2O_8$ và NaOH được giữ ở mức 0.1M $K_2S_2O_8$ và 0.3M NaOH. Quan sát phổ sắc đồ thu được từ hình 6 khi thay đổi chiều dài cuộn dây quấn quanh đèn UV ta thấy, với độ dài 5m phổ bị nhiễu và độ cao của các píc As hữu cơ là thấp do chúng chưa có đủ thời gian để phân hủy và ôxy hóa hết. Khi tăng chiều dài cuộn dây lên 10 và 15 (m), sắc ký đồ rõ nét hơn và độ hấp thụ cũng cao hơn, những giữa chúng với nhau lại không có sự khác biệt lắm. Chúng tôi chọn độ dài tối ưu là 10m.



Hình 6. Ảnh hưởng chiều dài cuộn dây lên các dạng As (25ng cho As^V, As^{III}, 50ng cho DMA và 100ng cho AsB)

4. Kết luận

Trên đây là những kết quả nghiên cứu tìm điều kiện tối ưu để tách và xác định liên tục các dạng của Asen bằng kỹ thuật ghép nối sắc ký IPC-UV-HG-AAS. Thời gian tới chúng tôi sẽ tiếp tục công bố những kết quả trong việc hạ thấp nồng độ các dạng xuống 5 nanogam cho mỗi dạng xác định hàm lượng các dạng trong các mẫu thật.

Lời cảm ơn

Tập thể các tác giả xin chân thành cảm ơn Hội đồng Khoa học Tự nhiên đã hỗ trợ kinh phí cho việc thực hiện bài viết này. Chúng tôi cũng xin bày tỏ lòng biết ơn đối với PGS.TS Lê Hồng Khiêm và CN Võ Trọng Thạch trong việc viết phần mềm sử lý số liệu.

Tài liệu tham khảo

1. Zhilong Gong, Xiufen lu et al. Talanta 58 (2002) 77 - 96.
2. Dimiter L.Tsalev, Michael Sperling and Bernhard Welz. The Analyst, Vol.123 August 1998 (1703-1710).
3. I. Pizarro, M. Gómez, C. Cámara, M.A. Palacios. Arsenic speciation in environmental and biological samples Extraction and stability studies. Analytica Chimica Acta 495 (2003) 85–98.
4. J. Stummeyer, B. Harazim, T. Wippermann. Speciation of arsenic in water samples by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic absorption spectrometry at trace levels using a post-column reaction system. Fresenius J Anal Chem (1996) 354: 344–351.

DESIGN AND CONSTRUCTION OF 3D COMPUTER

Pham Hoang Minh*, Nguyen Duc Thanh, Pham Hong Duong

Cooperman Laboratory, Institute of Material Sciences,
Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Hanoi

Abstract: Intensive research projects have been supported by big groups (Toshiba, Sharp, ...), in order to built the 3D display systems - the core of Virtual Reality Technology. The 3D computer includes the 3D software, 3D hardware (graphic card support 3D display), and 3D monitor. An idea was proposed: combination of 2-LCD monitor system used as a 3D monitor to show the 3D stereo image or video to the viewers. Our research focuses on the construction of this kind of 3D system, by the available materials in the Vietnam market with the affordable cost.

This paper describes the principle of 3D displaying, based on the human binocular vision and the achievements of the digital technology. We present also the main properties of our 3D monitors and the applications we have done: presentation of the 3D photo and 3D movie shot by our 3D stereo camera. At the end, we talk about the prospects and challenges of this technology in the near future.

Keyword: *3D display, 3D monitor, 3D computer, 3D simulator, beam-splitter mirror*

1. Introduction

One of the most important properties of the physical world surrounding us is the existence of 3 dimensional (3D) space. Man perceive directly the 3D world through his 5 senses (eyes, ears, tactile sense, nose, tongue), where the vision gives most of information. When we observe the outside world, the image seen by right eye is slightly different from that seen by left eye, since the two eyes are located at a different position on our face. The depth illusion of the objects in space is the result of the eyes convergence perception in our brain.

The basic principle of the stereoscopic display system is the simulation of binocular vision. The stereo-imaging system must send appropriate images, taken at slightly different angles, to the right eye and left eyes. Right eye must see only right image, and left eye must see only left image. If the image separation is not good, we can see "ghost" image.

Many solution have been used to build a 3D display system. There are two main types of 3D stereoscopic monitor in the world market.

* E-mail: cooplab3d@yahoo.com ; Website: http://www.cooplab3d.com

The first type uses the temporal separation by interlacing left image and right image alternatively in one frame of the CRT or LCD monitor. The observer must wear an electronic shutter glasses, synchronised with the monitor refresh rate to separate corresponding image [1]. The disvantage of this system is that we see the flickering of the images, since the number of frames per second is only on half of the refresh rate. Furthermore, the horizontal resolution is reduced by factor 2 due to the interlacing process.

The second one is the auto-stereo LCD monitor using the second LCD parallax barrier screen [2 Sharp Actius Notebook ?]. The limit of this 3D monitor is the lack of viewing positions. The stereo effect is good only when we observe from one fixed position. The brightness and vertical resolution are also reduced by 2 times.

With a more advanced approach using beam-splitter mirror (half mirror), our research group of IMS have built successfully the first 3D computer in Vietnam. Our design consists of a 3D monitor connected with a computer containing 3D stereo data (3D image, 3D video clip, 3D simulation data). This easy-to-use system shows not only a perfect 3D effect but also gives the highest quality of color rendering and full resolution, compared with the other available systems.

2. Design of the 3D computer

Our 3D computer consists of 2 main parts: a 3D monitor, a computer equipped with the 3d display device and appropriate software.

The 3D monitor is a combination of 2 identical LCD monitors: Samsung SyncMaster LCD 17” or LG LCD 17" for our experiment. We put the 2 monitors oriented 120^0 to each other in the specially designed mounting stand. A half mirror which has the 35% transmission and 35% reflectance bisects the angle formed between the 2 monitors mounted on the stand. The polarization conservation is an important requirement of the half mirror.

There is a fine mechanical adjustment for the mirror angle between the 2 monitor (see Figure 1).

The 2 monitors are connected to a standard computer via a 3D graphic card. The NVIDIA card is our choice. We use some 3D software to produce and mix the 3D stereo images.

Figure 1: The 3D computer

3. Principle of operation

The 3D stereo image demonstration can be done in 3 steps:

3.1. Acquisition and simulation of 3D data.

Two images can be taken by the stereoscopic camera, video stereo movie clips can be shot by using two camcorders side-by-side. 3D models or scenes made using CAD programs such as 3D Studio Max, Maya, and AutoCAD are potentially stereo data

3.2. Rendering and image splitting.

Stereo data are then converted to the format suitable for displaying in two monitors through a dual output NVIDIA GeForce 6600 graphic card. Software written with OpenGL (or Direct X) protocol permit a real-time rendering and displaying of 3D stereo interactive scene. Due to the horizontal span feature of this card, the screen is split to the left and right part, then through the VGA and DVI ports, the data can be sent simultaneously to the monitors (see Figure 2)

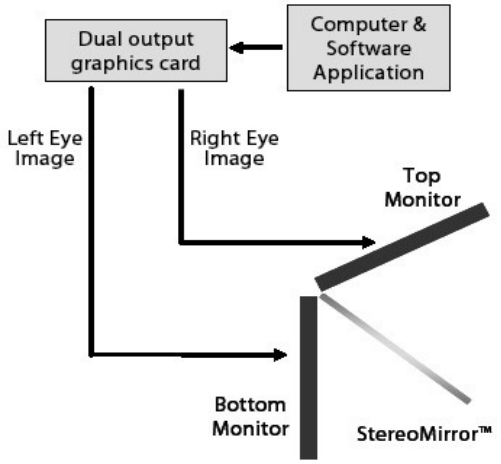


Figure 2: Architecture of the full system

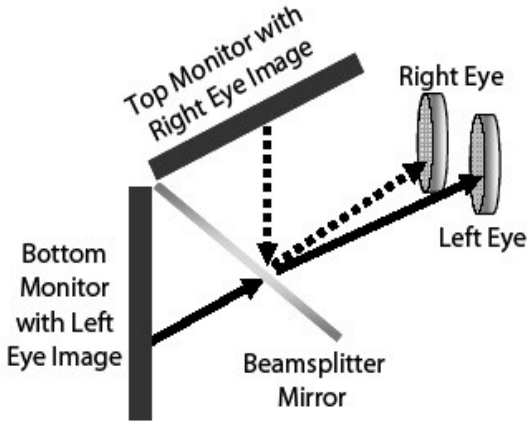


Figure 3: Image separation in the 3D monitor

3.3. Image convergence and separation.

In our design, the two images are totally overlapped due to the half-mirror arrangement in an adjustable stand (see Figure 3). Initially, the plane of polarization for light emitted from LCD monitor is at 45^0 to the horizontal plane [2]. The image from the bottom mirror is seen through the half-mirror, so its plan of polarization is unchanged. However, the plane of the polarization in the light path of the top monitor is effectively rotated 90^0 upon reflection (see Figure 4). When stereo pair images from the two monitors are viewed through crossed-polarizing glasses (glasses with polarizing films mounted on the eyepieces with their planes of polarization at a right angle to one another), the user only sees the left eye image with the eyepiece having the 45°-oriented polarizer and the right eye

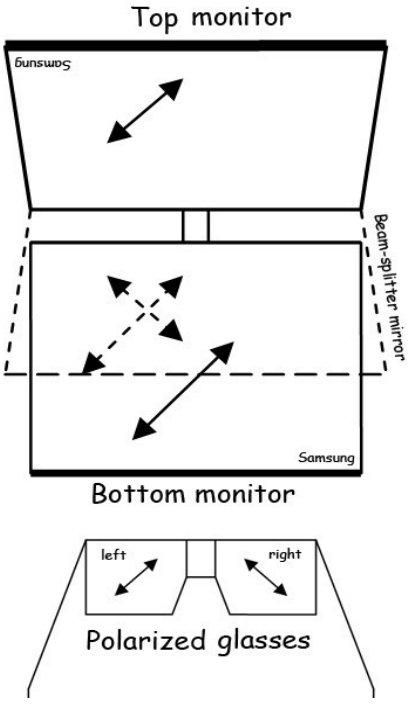


Figure 4: Conservation of polarization by half-mirror

image with the eyepiece having the 135° polarizer (see Figure 3). Light with a perpendicular polarization is not transmitted. The result is a single, fused stereoscopic image.

4. Performance and applications

The half-mirror is a key element of the 3D computer. An ideal half-mirror for our purpose must have 50% transmittance and 50% reflectance, but these parameters are never reachable in the reality. In order to verify the quality of the product, we have made a precise measurement of these parameters of our half-mirror.

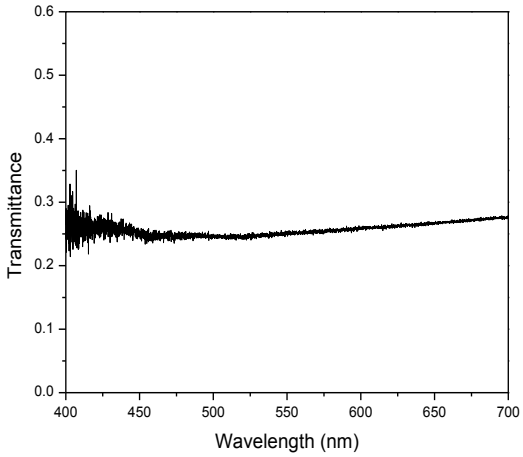


Figure 5: Transmission spectrum of the half mirror

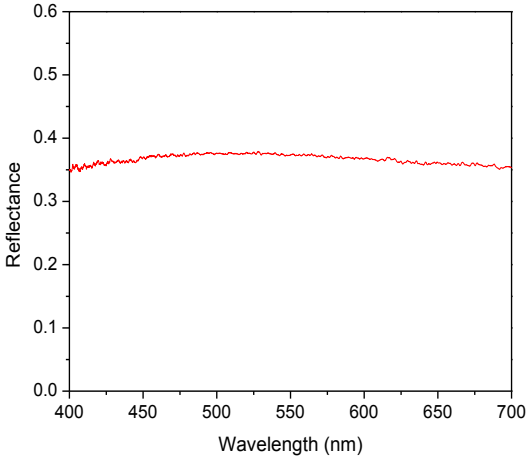


Figure 6: Reflection spectrum of the half mirror

The graphs show that the transmission spectrum and reflection spectrum are flat and stable on the visible spectrum band, so the half-mirror is fairly neutral for the visible light. We perceive a tiny inclination toward the red in transmission and a tiny inclination toward green in reflection. It means the left image might be slightly redder and right image might be slightly greener, but the difference is insignificant. Furthermore, the average transmittance is about 0.25 and average reflectance is about 0.35, so the right image might be slightly brighter than the left image.

The extinction ratio is 1% when we rotate the polarizer by 90^{o}, indicating that there is no ghost, while this effect is often seen when we use the 3D projection system on silver screen. The basic application of our 3D computer is the display of 3D stereoscopic photo. The result is impressive. The depth of the pictures increases when we increase viewing distance. Furthermore, the color quality and resolution quality of 3D image are unchanged compared with the original monoscopic photo showed on each monitor.

Figure 7: Example of displaying a stereo 3D photo

The good brightness and the wide stereo viewing angle permit multi-user utilization in the office illumination.

The second experiment we have done is the display of simulation program of car driver's training cabin. The interactive image has been exported to 2 streams by the virtual stereoscopic camera. The 3D effect is excellent which permits the student a good estimation of the distances from the virtual car to the obstacles.

5. Conclusion

1. For the first time in Vietnam, a complete 3D computer with stereo polarization display was investigated.
2. The image has full resolution, color rendering quality are excellent.
3. The depth sensation is impressive without any ghost effect. The image quality is perfect for multiple users.
4. Since the 3D computer is the newest technology, the cost is also unreachable for the Vietnamese users, while the price of our self-assembled product can be reduced significantly.
5. The markets for 3D computers are in geospatial intelligence, scientific visualization and industrial design, medical systems. The 3D monitors might have a great potential application in the entertainment industry, such as for 3D game or 3D cinema.

Reference

1. James L.F, Scott D. R, Charles W. M, Blake B., Adi A., Thomas E. B, Patrick J. G "*An innovative beamsplitter-based stereoscopic/3D display design* " IS&T/SPIE 17th Annual Symposium - Electronic Imaging Science and Technology, 16-20 Jan 2005
2. http://www.planar.com
3. Lipton, L. "Stereo3D Handbook", http://www.stereographics.com/support/downloads_support/ handbook.pdf
4. Woodgate, G.J., Harrold, J., Jacobs, A.M.S., Mosely, R.R., Ezra, D., "Flat panel autostereoscopic displays – characterization and enhancement", SPIE Vol. 3957, and reference therein
5. J.L. Fergason, "Monitor for Showing High-Resolution and Three-Dimensional Images and Method", U.S. Patent 6,703,988, March 9, 2004
6. http://www.nvidia.com
7. http://www.opengl.org

CÁC ĐẶC TRƯNG QUANG HỌC VÀ ĐO LIỀU NHIỆT PHÁT QUANG CỦA VẬT LIỆU $Li_2B_4O_7$:Cu

Ngô Quang Thành[a*], Nguyễn Trọng Thành[b], Vũ Xuân Quang[b],Nguyễn Thế Khôi[c]

[a)] Trường CĐSP Yên Bái
[b)] Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[c)] Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư Phạm Hà nội

Tóm tắt: Vật liệu nhiệt phát quang $Li_2B_4O_7$:Cu có Z_{eff}=7,4 rất gần với mô sinh học, có độ nhạy nhiệt phát quang cao đáp ứng được các yêu cầu sử dụng trong đo liều xạ trị và đo liều cá nhân. Vật liệu này đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thiêu kết tại phòng thí nghiệm Quang phổ Ứng dụng và Ngọc học-IMS-VAST. Đường cong nhiệt phát quang của LBCu gồm một đỉnh chính tại 250^0C có một vai nhỏ ở khoảng 300^0C và một đỉnh tại 150^0C, đỉnh này suy giảm rất nhanh tại nhiệt độ phòng. Một số đặc trưng nhiệt phát quang và quang huỳnh quang của LBCu đã được chúng tôi thực hiện bao gồm: độ đồng nhất, khả năng tái sử dụng, đáp ứng liều, ước lượng các thông số động học. Phổ phát xạ nhiệt phát quang và quang phát quang cũng đã được khảo sát và thảo luận.

1. Giới thiệu

Lithium tetraborate pha tạp đồng ($Li_2B_4O_7$:Cu-LBCu) là một vật liệu rất nổi tiếng trong lĩnh vực đo liều các bức xạ ion hoá bằng phương pháp nhiệt phát quang (Thermally Stimulated Luminescence-TSL). Với các đặc điểm nổi trội như độ nhạy TSL cao, tuyến tính trong khoảng liều lớn, hầu như không phụ thuộc vào năng lượng của bức xạ ion hoá, khả năng tái sử dụng cao và đặc biệt $Li_2B_4O_7$ là vật liệu tương đương mô sinh học với Z_{eff}=7.4 nên đáp ứng được các yêu cầu đặt ra đối với việc ứng dụng trong đo liều xạ trị và đo liều cá nhân. Liều kế dựa trên cơ sở $Li_2B_4O_7$ được thương mại hoá đầu tiên là $Li_2B_4O_7$:Mn. Liều kế này có độ nhạy TSL thấp nguyên nhân phần nào do phổ phát xạ của tạp Mn nằm trong vùng 600nm khá xa vùng nhạy của rất nhiều detector sử dụng trong các thiết bị đọc liều. Việc thay nguyên tố kích hoạt Mn bằng Cu có phổ phát xạ trong vùng 370nm đã khắc phục tốt điểm yếu này. Bài báo này khảo sát một số tính chất TSL và thực hiện các phép đo phổ phát xạ nhằm tìm hiểu thêm về cơ chế TSL của vật liệu. Trong các thực nghiệm của chúng tôi, LBCu được chiếu xạ bằng nguồn Gamma Co^{60} hoặc bằng máy phát tia X với đèn điện cực Cu chế độ 25kV, 5mA. Các ghép đo TSL được thực hiện trên máy đọc liều Harshaw. Các phép thực nghiệm về phổ phát xạ sử dụng hệ tán sắc SPM2 với ống nhân quang R928, thiết bị xử lý điện tử là Lock-in hoặc đếm photon

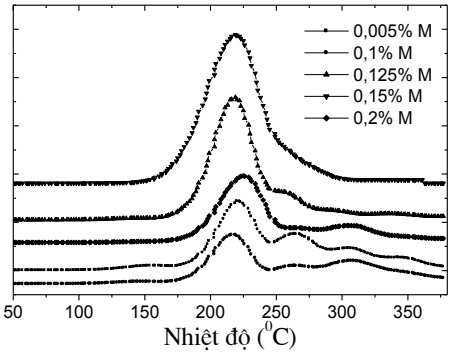
[*] E-mail: nqthanh@ims.vast.ac.vn

SR400 được ghép nối với máy tính qua bộ biến đổi ADC 12 bit hoặc qua phối ghép GPIB. Nguồn kích thích quang là đèn HBO 100W và XBO 100W.

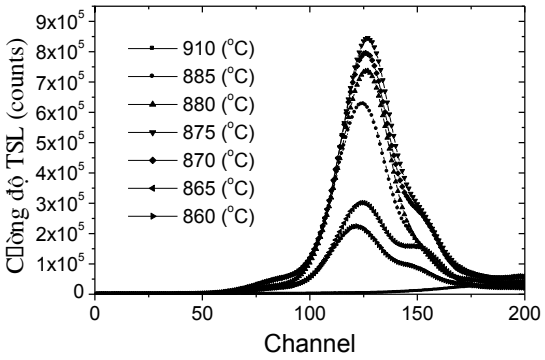
2. Kết quả và thảo luận

2.1. Chế tạo và tối ưu vật liệu $Li_2B_4O_7$:Cu

Quy trình chế tạo bột $Li_2B_4O_7$:Cu bằng phương pháp thiêu kết [1,2,3] như sau: bột nền $Li_2B_4O_7$ (Aldrich) trộn với $CuCl_2$ (Merch) theo tỷ lệ mong muốn trong cồn tuyệt đối, cồn được bay hơi trong tủ sấy, sản phẩm được sấy tiếp ở 100^0C trong 24 giờ. Sau đó thiêu kết trong chén Platinium ở 870^0C/30 phút, ủ 400^0C/1 giờ. Cuối cùng tuyển các hạt có kích thước từ 70 đến 200μm.



Hình 1: Sự phụ thuộc độ nhạy TSL của LBO:Cu vào nồng độ tạp Cu.



Hình 2: Đường cong TSL của LBO:Cu dạng bột với nhiệt độ nung khác nhau

Độ nhạy TSL và dạng đường cong TSL phụ thuộc rất nhiều vào quy trình chế tạo mẫu như nồng độ tạp, nhiệt độ nung. Hình 1 và 2 thể hiện sự phụ thuộc của tín hiệu TSL theo nồng độ tạp Cu từ 0.05 đến 2mol%, nhiệt độ nung của LBCu từ 860 đến 910^0C. Theo tài liệu [1], nhiệt độ nung càng gần nhiệt độ nóng chảy càng tốt. Chúng tôi thấy nhiệt độ nung trong khoảng 870 đến 885^0C là tối ưu nhất, trên 890^0C mẫu bắt đầu chảy thành thuỷ tinh và mẫu thuỷ tinh hầu như không có tín hiệu nhiệt phát quang. Chúng tôi chọn nồng độ tạp là 0.15mol% và nhiệt độ nung là 870^0C cho tất cả các mẫu chế tạo sau này.

2.2. Khảo sát các tính chất đo liều

2.2.1. Độ đồng nhất

Độ đồng nhất của một lô mẫu được kiểm tra bằng cách lấy ngẫu nhiên 10 mẫu đã chiếu cùng một liều, đo theo cùng một quy trình, độ lệch chuẩn của phép đo nhỏ hơn 2% thì lô mẫu đó được chấp nhận sử dụng trong đo liều.

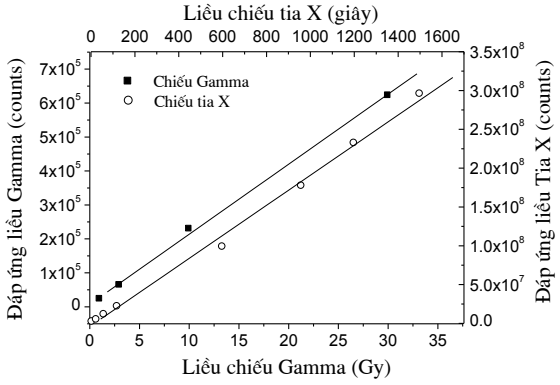
Tất cả các lô mẫu có khối lượng trên 3g đều được chúng tôi kiểm tra độ đồng nhất. Kết quả kiểm tra cho thấy độ lệch chuẩn nằm trong khoảng 2,0-3.0%. So sánh với lô mẫu CA12 được kiểm tra tại bệnh viện Henry Mondor, Pari, CH Pháp có độ lệch chuẩn là 2.25% chúng tôi thấy kết quả này là thích hợp và đáp ứng được yêu cầu đặt ra đối với vật liệu đo liều về độ đồng nhất trong một lô.

2.2.2. Độ lặp lại theo số lần đọc liều.

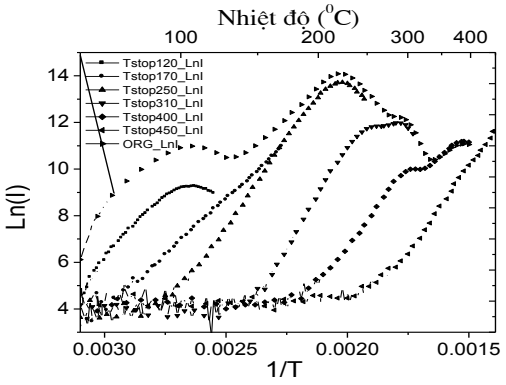
Độ nhạy TSL của mẫu có thể bị thay đổi khi tái sử dụng nhiều lần. Sau 10 chu trình sử dụng mẫu T4 có độ lệch chuẩn là 3,86%, độ nhạy hầu như không thay đổi. Như vậy LBO:Cu có khả năng tái sử dụng cao.

2.2.3. Đáp ứng theo liều chiếu xạ

Đáp ứng theo liều chiếu xạ được thể hiện trên hình 3. Đáp ứng theo liều ^{60}Co γ trong khoảng liều từ 1 đến 30 Gy là vùng sử dụng phổ biến trong xạ trị được thực hiện tại bệnh viện Hery Mondor, Pari, CH Pháp. Kết quả đã khẳng định đối với khoảng liều được quan tâm nhiều nhất, đáp ứng liều của LBCu có độ tuyến tính tốt, và được Bệnh viện đánh giá cao. Với liều tia X chúng tôi khảo sát theo thời gian chiếu từ 5 giây đến 1500 giây, chưa thấy xuất hiện sự phi tuyến hoặc bão hoà.



Hình 3: Đáp ứng theo liều tia X và gamma của LBO:Cu.



Hình 4: Phân tích đường cong bằng phương pháp quét nhiệt.

2.2.4. Phân tích đường cong TSL bằng thực nghiệm và ước lượng thông số động học

Phương pháp rửa nhiệt để phân tích đường cong TSL được áp dụng như sau: phép đo TSL đầu tiên được thực hiện từ 50^0 đến 120^0C với tốc độ gia nhiệt tuyến tính β=2K/s, sau đó mẫu được làm nguội nhanh và lặp lại các phép đo với nhiệt độ kết thúc tương ứng là 170, 250, 310, 400 và 450^0C. Chu trình đo đến 170^0C có nhiệm vụ xóa hẳn phần nhiệt độ cao của đỉnh 150^0C. Từ đồ thị trên hình 4 cho thấy đỉnh nằm ở nhiệt độ trên 300^0C có cấu trúc phức tạp. Năng lượng kích hoạt của các đỉnh được tìm bằng phương pháp vùng tăng ban đầu (Initial rise) cho trên bảng 1. Các kết quả này phù hợp với nhiều kết quả đã công bố[1,2,3,4].

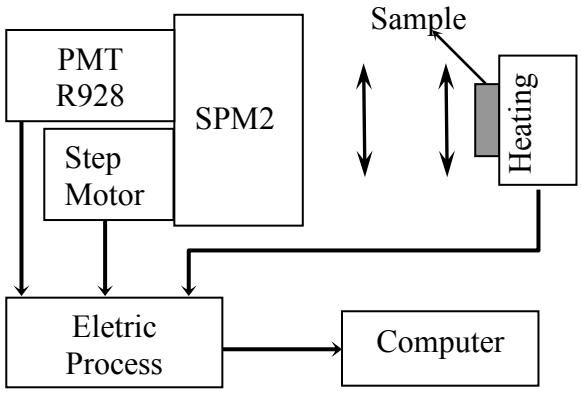
Bảng 1: Kết quả tính toán các thông số E và S.

Ts (^{0}C)	120	250	310	400
E(eV)	0.98	1.33	1.55	1.07
Hệ số s(s^{-1})	1.0^{12}	2.8^{12}	5.4^{12}	5.7^6

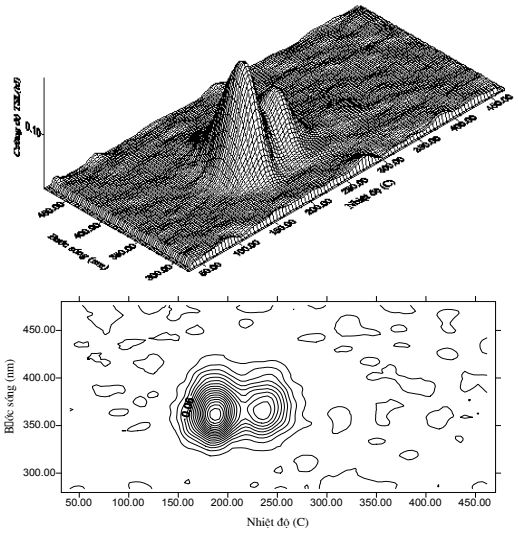
3.3. Khảo sát phổ phát xạ

3.3.1. Phổ nhiệt phát quang

Hệ đo thực hiện phép đo phổ TSL được xây dựng như trên giản đồ hình 5. Khác với hệ đo TSL là giữa mẫu và PMT có một hệ tán sắc SPM2 dùng cách tử hoặc lăng kính. Thời gian cho mỗi một chu kỳ quét của phổ từ 30-70 giây, với tốc độ gia nhiệt 0.1^oC/giây, nhiệt độ sẽ tăng từ 3 đến 7^OC cho mỗi chu kỳ quét. Hệ đo này cũng cho phép đo đường cong nhiệt phát quang đơn sắc. Dữ liệu của phép đo cho thêm thông



Hình 5: Sơ đồ hệ đo phổ nhiệt phát quang 3D



Hình 6: Phổ nhiệt phát quang 3D của bột LBCu chiếu Xray

tin về phổ của tín hiệu tại mỗi nhiệt độ của phép đo và được thể hiện trên đồ thị 3D. Nếu cắt đồ thị theo trục nhiệt độ ta có đường nhiệt phát quang đơn sắc, cắt theo trục bước sóng ta có phổ của tín hiệu TSL tại mỗi nhiệt độ.

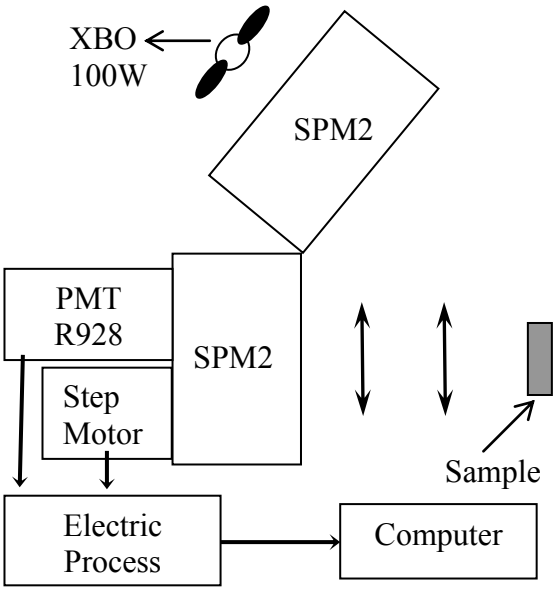
Trên hệ đo này chúng tôi đã ghi phổ nhiệt phát quang và đường cong TSL đơn sắc của mẫu LBCu dạng bột, với mẫu dạng thuỷ tinh hiện tại chúng tôi chưa ghi được do tín hiệu TSL quá nhỏ.

Phổ TSL 3D của bột LBCu thể hiện trên hình 6, đồ thị cho thấy bức xạ TSL nằm trong khoảng 370nm cho tất cả các đỉnh TSL. Từ đó có thể nhận định rằng với LBCu, các đỉnh TSL có nguồn gốc từ cùng một loại tâm huỳnh quang, dải phát xạ 370 nm trong LBCu được nhiều công trình công nhận là của Cu^{+}[5,6,7,8].

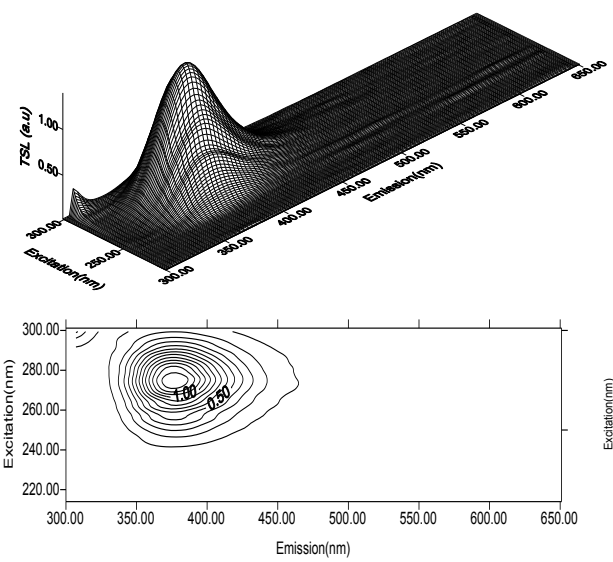
3.3.2. Phổ kích thích huỳnh quang

Phổ kích thích huỳnh quang 3D được thực hiện trên cơ sở cải tiến hệ đo huỳnh quang và kích thích huỳnh quang theo sơ đồ hình 7. Nguồn sáng kích thích là đèn XBO 100W qua máy tán sắc SPM2 lấy chùm sáng kích thích đơn sắc, máy tán sắc SPM2 thứ 2 có nhiệm vụ ghi nhận phổ huỳnh quang từ mẫu. Tất cả được đồng bộ và điều khiển qua máy tính. Hệ đo này cho phép đo hoặc phổ huỳnh quang hoặc phổ kích thích hoặc đồng thời ghi cả 2 phổ và thể hiện trên đồ thị 3D.

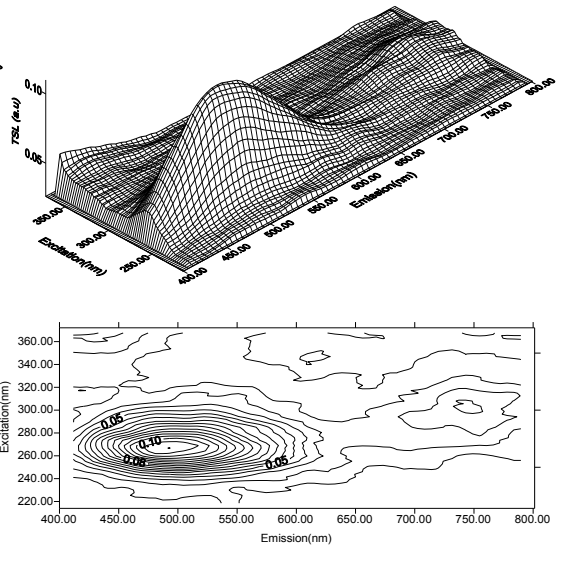
Phổ huỳnh quang kích thích 3D với mẫu LBCu ở dạng bột được thể hiện trên hình 8. Điểm chính của nó là có một đỉnh huỳnh quang tại 370 nm tại bước sóng kích thích khoảng 275 nm. Cường độ của đỉnh phổ tăng theo nồng độ tạp Cu và không có sự thay đổi của dạng phổ.



Hình 7 : Sơ đồ hệ đo phổ huỳnh quang kích thích 3D



Hình 8: Phổ huỳnh quang kích thích của bột LBCu.



Hình 9: Phổ huỳnh quang kích thích của thuỷ tinh LBCu

Phổ huỳnh quang kích thích của mẫu bột có một dải chính tại 370 nm, có nguồn gốc từ ion Cu^+ khi chuyển từ trạng thái $3d^94s \rightarrow 3d^{10}$. Từ phổ nhiệt phát quang và phổ huỳnh quang kích thích, ta thấy cơ chế của quá trình nhiệt phát quang trong mẫu bột thiêu kết có thể sảy ra theo phản ứng như sau khi có kích thích nhiệt

$$\underset{\text{Chiếu xạ}}{Cu^+ \rightarrow} \; Cu^{2+} + e^- \underset{\text{nung}}{\rightarrow} \; (Cu^+)^* \rightarrow Cu^+ + h\upsilon\,(370nm)$$

trong phản ứng này e^- được giải phóng khỏi bẫy bằng kích thích nhiệt. Cơ chế này chưa đề cập đến quá trình xảy ra khi chiếu xạ.

Một điểm khác biệt lớn là so với mẫu bột thì mẫu thủy tinh có phổ huỳnh quang dịch về phía bước sóng dài (red shift) còn phổ kích thích dịch về phía sóng ngắn, (blue shift). Như vậy có thể sơ bộ thấy rằng năng lượng phôtôn của mẫu thuỷ tinh lớn hơn so với mẫu bột. Hơn nữa có một vùng cường độ yếu nằm trong khoảng 750-800nm. Nhiều tài liệu đã chứng minh rằng trong vật liệu LBCu Cu còn tồn tại cả ở dạng ion Cu^{2+}, rất có thể dải bức xạ này có liên quan đến Cu^{2+}[5,6,7,8]. Để làm sáng tỏ điều này cần phải có các thí nghiệm bổ xung.

3. Kết luận

Việc làm chủ được công nghệ chế tạo vật liệu LBCu đã mở ra khả năng ứng dụng vật liệu này trong đo liều xạ trị và đo liều cá nhân. LBCu có quy trình chế tạo đơn giản, khả năng sản xuất lớn đạt 20g/lô sảm phẩm (mỗi một phép đọc liều chỉ cần từ 15-30mg vật liệu).

Với kết quả từ các phép đo phổ phát xạ của cả mẫu bột và mẫu thuỷ tinh chúng tôi ủng hộ giả thiết về các tâm huỳnh quang trong quá trình nhiệt phát quang của LBCu gắn với chuyển rời từ $3d^94s \rightarrow 3d^{10}$ của ion Cu^+. Để làm sáng tỏ thêm quá trình xảy ra trong vật liệu khi chiếu xạ và của mẫu thuỷ tinh, chúng tôi cần phải làm thêm các thí nghiệm bổ xung.

Tài liệu tham khảo

1. S. Lorrain, J.P. David, R. Visocekas, G. Marinello, *A study of new preparations of radiothermoluminescent lithium borate with various activators,* Radiat. Prot. Dosim. 17 385-392 (1986)
2. M. Prokic, *Lithium Borate Solid TL Detectors.* Radiat. Meas. 33, 393–396 (2001).
3. G. Kitis, C. Furetta, M. Prokic and V. Prokic. *Kinetic parameters of some tissue equivalent thermoluminescence materials*, J. Phys D: Appl. Phys. 33, 125-126, (2000)
4. J.K. Srivastava, and S.J. Supe, *The Thermoluminescence characteristation of $Li_2B_4O_7$ Doped with Cu.* J. Phys. D. Appl.Phys. 22, 1537–1543 (1989).
5. M. Ignatovych, V. Holovey, T. Vidoczy, P. Baranyai, A. Kelemen, V. Laguta, O.Chuiko, *Spectroscopy of Cu- and Ag- doped single crystal and glassy lithium tetraborate: luminescence, optical absorption and ESR study*, Functional Materials 12, (2) 313-317 (2005).
6. Y. Kutomi, A. Tomita, *TSEE and TL of $Li_2B_4O_7$:Cu single crystals*. Radiat. Prot. Dosim. 33, 347-350 (1990).
7. S. Watanabe, E.F. Chinaglia, M.L.F. Nascimento and M. Matsuoka, *Thermoluminescence mechanism in $Li_2B_4O_7$:Cu*, Radiat. Prot. Dosim, 65, 79-82 (1996)
8. Y. Kutomi, A. Tomita, N. Takeuchi, *TL and TSEE in crystallised $Li_2B_4O_7$:Cu*, Radiat. Prot. Dosim, 17, 409-502 (1986).

ĐẶC TRƯNG NHIỆT PHÁT QUANG CỦA LIỀU KẾ $CaSO_4$:Dy DẠNG VIÊN NÉN DÙNG TRONG ĐO LIỀU BỨC XẠ

Lê Văn Tuất[a], Nguyễn Văn Tảo[a], Nguyễn Văn Sửu [a], Ngô Quang Thành[b]

[a)] Khoa Vật Lý, Trường Đại học Khoa học Huế,
[b)] Viện Khoa học Vật liệu, Hà nội

1. Giới thiệu

Những năm gần đây, việc nghiên cứu hiện tượng nhiệt phát quang (Thermoluminescence - TL) hướng tới mục đích đo liều bức xạ (Radiation Dosimetry) đã được thực hiện trong nước và thu được kết quả khả quan. Tuy nhiên, để triển khai ứng dụng thực tế, cần phải chế tạo được các liều kế nhiệt phát quang đáp ứng những yêu cầu của phép đo liều routine [1, 2, 3].

Do có nhiều ưu điểm như độ nhạy TL cao, cấu trúc đường TL đơn giản (có ba đỉnh ở khoảng 60, 110 và 220^{o}C, đỉnh 220^{o}C dùng để đo liều), mất mát thông tin thấp, dễ chế tạo nên vật liệu $CaSO_4$:Dy được sử dụng rộng rãi trong đo liều bức xạ. Vật liệu này được điều chế bằng quy trình tái kết tinh, ở dạng bột sẵn sàng cho việc sử dụng làm liều kế đo liều bức xạ. Liều kế dạng bột có ưu điểm là độ nhạy lớn, có thể thực hiện được nhiều phép đo trên một túi liều, nhưng có một số nhược điểm là: thủ tục chuẩn bị túi liều kế phức tạp, việc đo và xử lý kết quả dễ gặp phải sai số lớn... Các nhược điểm này được khắc phục một phần khi dùng liều kế dạng viên nén (có hình dạng, khối lượng ổn định). Vì vậy, trong thực tế ứng dụng đo liều bức xạ thay vì sử dụng liều kế dạng túi bột người ta thường dùng liều kế dạng viên nén, được chế tạo từ vật liệu bột với chất kết dính bằng quy trình gia công thích hợp [3].

Chất kết dính thích hợp và được dùng phổ biến là bột teflon. Quy trình chế tạo loại viên nén này gồm các bước: nghiền, trộn bột $CaSO_4$:Dy và teflon theo tỷ lệ 3:7 ở nhiệt độ của Nitơ lỏng; ép hỗn hợp thành viên ở nhiệt độ phòng; thiêu kết trong một giờ ở nhiệt độ 400°C. Quy trình này được sử dụng tại Viện nghiên cứu năng lượng nguyên tử Hàn Quốc – KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) và Hãng Teledynem, Mỹ [4].

Theo một công bố năm 2002, nhóm tác giả Jeong-Seon Yang đã tìm được chất kết dính thay thế cho bột teflon, đó là "hợp chất P" (Amoniđihiđroorthophotphat - $NH_4H_2PO_4$). Viên nén được gia công theo quy trình: trộn, nghiền hỗn hợp bột $CaSO_4$:Dy và $NH_4H_2PO_4$ theo nồng độ thích hợp; ép thành viên ở nhiệt độ phòng; thiêu kết 30 phút ở nhiệt độ 600°C [5].

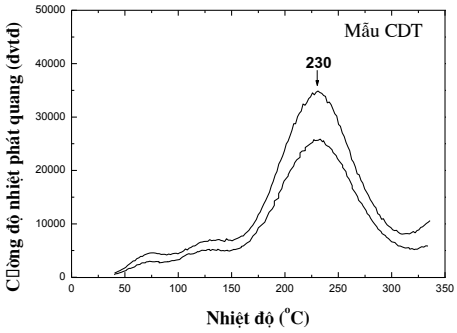
Hai loại viên nén trên hoàn toàn đáp ứng các yêu cầu để dùng làm liều kế nhiệt phát quang. Tuy nhiên, do phải nhập khẩu với giá thành cao nên việc sử dụng rộng rãi chúng trong đo liều ở nước ta rất khó thực hiện. Để chủ động trong việc triển khai thực tế đo liều bức xạ, việc tìm cách chế tạo liều kế dạng viên nén là cần thiết. Đó chính là nhiệm vụ đặt ra cho các nghiên cứu được trình bày trong báo cáo này.

Trong các nghiên cứu ở đây chúng tôi sử dụng bột $CaSO_4$:Dy chế tạo theo phương pháp tái kết tinh, các đặc trưng cấu trúc tinh thể và quang phổ đã được khảo sát kỹ [1, 2, 3]; bột teflon là loại TPFE 601A của hãng Dupon, Mỹ; $NH_4H_2PO_4$ là hóa chất phân tích của hãng Budapest, Hungari.

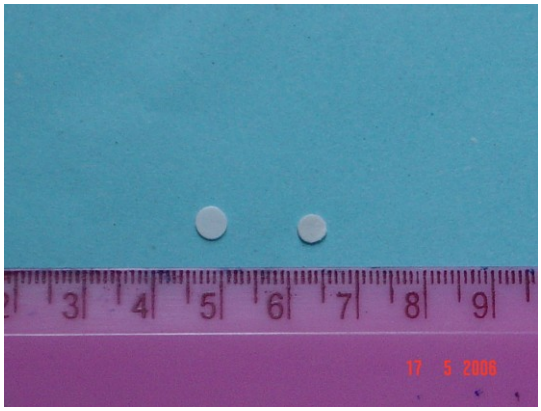
2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo viên nén $CaSO_4$:Dy dùng chất kết dính là bột teflon

Do chưa có điều kiện áp dụng toàn bộ quy trình chế tạo viên nén như ở trung tâm KAERI và Hãng Teledyne nên chúng tôi thử nghiệm quy trình: nghiền trộn $CaSO_4$:Dy với bột Teflon ở nhiệt độ phòng; ép trong khuôn có đường kính Φ=65mm; sấy ở 300°C; cắt thành viên nhỏ có đường kính D=4.7mm, dày d=0.6mm.



Hình 1. Đường nhiệt phát quang của viên nén dùng tefllon, đo bằng hệ đo TLD Reader 3500 của hãng Harshaw.



Hình 2. Ảnh chụp viên nén bằng teflon sau khi chế tạo và sau khi đốt nóng lên 300°C, lặp lại 20 lần.

Hình 1 biểu diễn đường nhiệt phát quang tích phân của các viên nén $CaSO_4$:Dy với chất kết dính là bột Teflon vừa được chế tạo, chiếu xạ tia X, 25kV-1mA, thời gian chiếu 60s, tốc độ gia nhiệt khi đo là 5°C/s. Ta thấy rõ đặc trưng nhiệt phát quang của bột $CaSO_4$:Dy, đỉnh đo liều xuất hiện rất mạnh, tuy nhiên không còn có vị trí ở khoảng 220°C nữa mà dịch chút ít về phía nhiệt độ cao, 230°C. Điều đó được giải thích do sự tiếp xúc của viên nén với thanh đốt của hệ đo kém hơn so với mẫu bột, mà nguyên nhân có thể là viên nén không hoàn toàn phẳng.

Đồng thời, cường độ TL ở phần đuôi đường nhiệt phát quang có xu hướng tăng lên, đó là dấu hiệu chất kết dính teflon bị cháy khi nhiệt độ vượt qua 300°C. Để củng cố nhận định đó và kiểm tra khả năng tái sử dụng, viên nén được đốt nóng từ nhiệt độ phòng lên 300°C lặp lại 20 lần. Hình dạng và màu sắc viên nén bị biến đổi sau khi đốt như chúng ta thấy trên hình 2.

Từ các kết quả đó có thể kết luận là: ngoài việc giữ lại được các đặc trưng nhiệt phát quang chính của bột $CaSO_4$:Dy dùng cho đo liều bức xạ, các viên nén dùng chất kết dính là teflon mà chúng tôi chế tạo được chưa đáp ứng đầy đủ yêu cầu đặt ra với một liều kế, đặc biệt là yêu cầu tái sử dụng và khi cần đo liều chiếu có giá trị thấp.

Nguyên nhân của việc chưa đáp ứng đầy đủ đó có thể là chưa chọn được loại bột teflon có tính chất hóa lý thích hợp, đó là bí mật công nghệ của các công bố đã

đề cập trên, và chưa thực hiện được một yêu cầu quan trọng của quy trình chế tạo đã được đưa ra là: nghiền trộn các phối liệu ban đầu ở nhiệt độ thấp (nhiệt độ nitơ lỏng). Đáng tiếc, hiện tại cả hai nguyên nhân đó đều chưa có điều kiện để khắc phục: việc tìm kiếm nhiều loại bột teflon khác nhau và thực hiện trộn phối liệu ban đầu trong môi trường có nhiệt độ nitơ lỏng chưa thể thực hiện được. Đây cũng chính là lý do hướng chúng tôi tập trung vào việc chế tạo viên nén dùng chất kết dính khác thay thế cho bột teflon.

2.2. Chế tạo viên nén $CaSO_4$:Dy dùng chất kết dính là hợp chất P

Thực hiện chế tạo viên nén dùng chất kết dính là $NH_4H_2PO_4$ theo quy trình của nhóm tác giả Jeong-Seon Yang. Việc chế tạo chia thành bốn lần, đường kính D, chiều dày d và số lượng viên N của mỗi lần chế tạo được thống kê trên bảng 1.

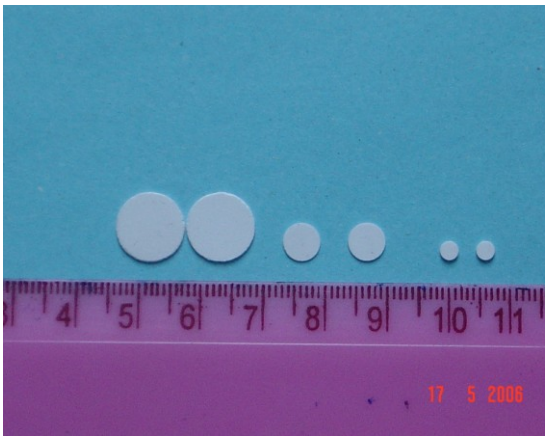
Lần chế tạo thứ nhất có tính thử nghiệm, sử dụng khuôn ép có sẵn nên các viên nén có đường kính khá lớn không phù hợp với thanh đốt của hệ đo, ảnh hưởng xấu đến sự tiếp xúc nhiệt và sự đồng đều về nhiệt độ trên viên nén khi đo đường nhiệt phát quang.

Bảng 1. Kết quả chế tạo viên nén dùng chất kết dính là $NH_4H_2PO_4$

Lần chế tạo	*D (mm)*	*d (mm)*	*N (viên)*
1	11.1	0.9	10
2	6.2	0.5	42
3	3.1	0.7	158
4	3.1	0.7	293

Vì vậy, ở các lần tiếp theo chúng tôi sử dụng các khuôn ép mới, cho viên nén có đường kính và chiều dày nhỏ hơn, kết quả thể hiện trên các hình 3 và 4.

Hình 3. Ảnh chụp viên nén của lần chế tạo thứ ba và bốn.



Hình 4. Ảnh chụp viên nén của các lần chế tạo khác nhau.

Ta biết phép đo liều bức xạ dựa trên cường độ ánh sáng nhiệt phát quang tích phân, cường độ đó tỷ lệ với kích thước cũng như khối lượng viên nén. Như vậy, để hạn chế sai số của phép đo liều, yêu cầu đồng đều về kích thước và khối lượng của liều kế được xem là vấn đề số một. Trong quá trình ép viên, việc đong mẫu được

thực hiện khá kỹ nhưng kết quả kiểm tra khối lượng các viên nén thành phẩm cho thấy vẫn có sự sai khác đáng kể. Do đó, để đảm bảo sai số tương đối về khối lượng của các viên nén phải nhỏ hơn giá trị cho phép (thông thường ~5%), ở bước cuối cùng của quy trình chúng tôi thực hiện việc tuyển chọn các viên nén bằng cách cân và phân nhóm trước khi cất giữ, bảo quản.

Toàn bộ kết quả chế tạo viên nén của lần thứ 2, 3 và 4 được thống kê trên bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thống kê, phân nhóm viên nén trong các lần chế tạo

Lần chế tạo	*Phân nhóm*	*N (viên)*	$\overline{m}$ *(mg)*	$\Delta m / \overline{m}$ *(%)*
2	I	20	25.0	4
	II	22	27.5	5
3	I	87	8.3	5
	II	38	7.6	5
	III	33	9.1	5
4	I	110	9.4	5
	II	105	10.4	5
	III	56	8.5	5
	IV	22	11.2	3

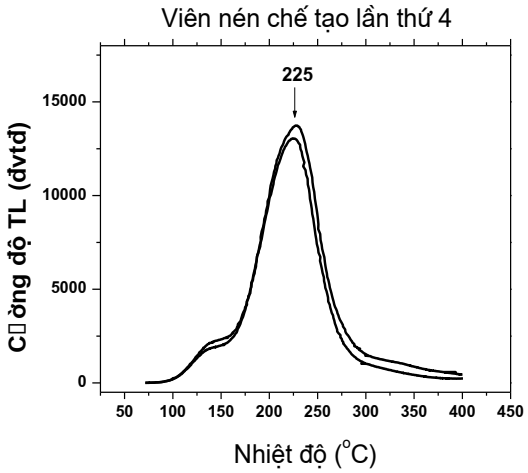
Như vậy, chúng tôi đã thực hiện thành công việc chế tạo viên nén từ bột $CaSO_4$:Dy và chất kết dính $NH_4H_2PO_4$ với nhiều kích thước, khối lượng khác nhau. Kết quả khảo sát cho thấy các viên nén chế tạo được có đủ tính chất cơ lý theo yêu cầu làm liều kế. Việc tuyển chọn các viên nén trong một lần chế tạo có sai số về khối lượng nhỏ hơn 5% vẫn đảm bảo đủ số lượng viên nén theo yêu cầu của quy trình đo liều bức xạ. Đồng thời, so với bột teflon thì hiện nay ở điều kiện trong nước việc tìm kiếm chất kết dính $NH_4H_2PO_4$ dễ hơn rất nhiều.

2.3. Đặc trưng nhiệt phát quang của viên nén chế tạo được

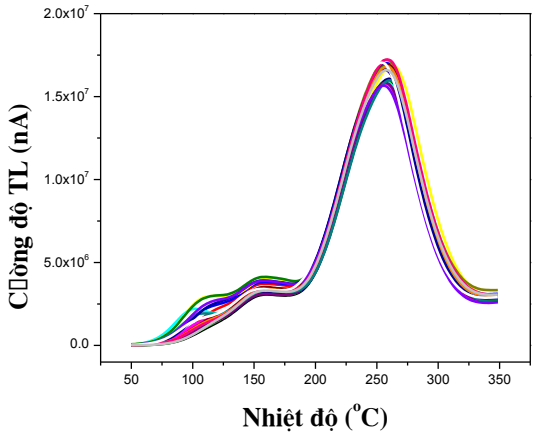
Hình 5 biểu diễn các đường nhiệt phát quang tích phân của các viên nén $CaSO_4$:Dy với chất kết dính là $NH_4H_2PO_4$, chọn ngẫu nhiên trong lần chế tạo thứ 4. Viên nén được chiếu xạ tia X, 25kV-1mA, thời gian chiếu 60s, tốc độ gia nhiệt khi đo là $5^oC/s$.

Ta thấy rõ đặc trưng nhiệt phát quang của bột $CaSO_4$:Dy. Đỉnh đo liều có cường độ rất mạnh, ở khoảng 225^oC, gần với đỉnh đo liều ở khoảng 220^oC của bột $CaSO_4$:Dy hơn so với giá trị 230^oC của viên nén dùng bột teflon. Điều đó chứng tỏ sự tiếp xúc của viên nén dùng chất kết dính là $NH_4H_2PO_4$ với thanh đốt của hệ đo tốt hơn. Nói cách khác, so với viên nén dùng bột teflon, hình dạng viên nén dùng chất kết dính là $NH_4H_2PO_4$ phẳng hơn, ổn định hơn. Kết quả đó hoàn toàn dễ hiểu, khi gia công viên nén đã được nung ở 600^oC nên việc đốt nóng tới 300^oC – 400^oC để đo nhiệt phát quang không ảnh hưởng gì đến đặc trưng hóa lý của viên nén. Như vậy, sử dụng chất kết dính $NH_4H_2PO_4$ đã khắc phục được nhược điểm của việc sử dụng bột Teflon ở trên.

Bên cạnh đó, theo các kết quả đã công bố của nhóm tác giả Jeong-Seon Yang viên nén dùng chất kết dính $NH_4H_2PO_4$ cho độ nhạy nhiệt phát quang bằng 90% so



Hình 5. Đường nhiệt phát quang của viên nén chế tạo được.



Hình 6. Đường nhiệt phát quang của 20 viên nén đo trên hệ đo Harshaw TLD – 3500.

với bột $CaSO_4$:Dy, lớn gấp 3 lần so với viên nén dùng teflon do KAREI chế tạo và lớn gấp 6 lần so với viên nén dùng teflon dạng thương phẩm của Hãng Teledyne[6].

Chọn ngẫu nhiên 20 viên nén trong nhóm 1 của lần chế tạo thứ 4, có sai số về khối lượng <5%, đem chiếu tia X được phát ở chế độ 20kV-1mA trong thời gian 60s. Đường TL đo ngay sau khi chiếu trên hệ đo Harshaw TLD - 3500 với tốc độ gia nhiệt 10^o/s. Kết quả được thể hiện trên hình 6.

Tính toán cho thấy sai khác về cường độ đỉnh đo liều cũng vào khoảng 5%, xem bảng 3. Kết quả ban đầu này cho thấy viên nén đáp ứng được yêu cầu về sai số của phép đo liều môi trường, đo liều cá nhân. Tuy nhiên, đối với phép đo liều xạ trị cần có những nghiên cứu tiếp theo để giảm thiểu sai số theo yêu cầu nghiêm ngặt (<2%) của phép đo này.

Bảng 3. Đáp ứng với cùng một liều chiếu của 20 viên nén

Viên số	I_{TL} $(10^{-2}A)$	*Viên số*	I_{TL} $(10^{-2}A)$	*Viên số*	I_{TL} $(10^{-2}A)$	*Viên số*	I_{TL} $(10^{-2}A)$
1	1.56	6	1.59	11	1.66	16	1.69
2	1.58	7	1.59	12	1.66	17	1.70
3	1.58	8	1.60	13	1.68	18	1.70
4	1.58	9	1.61	14	1.69	19	1.72
5	1.58	10	1.66	15	1.69	20	1.72
$I_{TL} = 1.64 \pm 0.08\ (10^{-2}A)$ $\quad \Delta I_{TL}/I_{TL} = 5\%$							

3. Kết luận

Từ các kết quả thu được chúng tôi đi đến các kết luận sau:

- Đã thực hiện chế tạo viên nén $CaSO_4$:Dy dùng chất kết dính là bột teflon, tuy nhiên kết quả còn chưa được như mong muốn Để chế tạo thành công loại viên

nén cần tiến hành các nghiên cứu thực nghiệm với nhiều loại teflon khác nhau và thực hiện việc trộn, nghiền phối liệu ở nhiệt độ nitơ lỏng.

- Đã chế tạo thành công viên nén $CaSO_4$:Dy dùng làm liều kế nhiệt phát quang với chất kết dính là $NH_4H_2PO_4$. Viên nén có dạng đĩa tròn, bán kính D~3.1mm, dày d~0.7mm và khối lượng m~9.4mg với sai số là 5% là thích hợp cho sự lựa chọn. Liều kế chế tạo được đáp ứng đầy đủ mọi yêu cầu cả về chất lượng và số lượng của phép đo liều bức xạ ion hóa, sẵn sàng cho việc áp dụng đo liều bức xạ trong thực tế cũng như phục vụ cho các nghiên cứu cơ bản khác về hiện tượng nhiệt phát quang.
- Với điều kiện trong nước, việc chế tạo và sử dụng viên nén dùng chất kết dính $NH_4H_2PO_4$ có ưu thế hơn việc dùng bột teflon.

Tài liệu tham khảo

1. Lê Văn Tuất. *Nghiên cứu cơ chế nhiệt quang và khả năng ứng dụng của vật liệu Sulphate kiềm thổ pha tạp các nguyên tố đất hiếm*. Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu khoa học công nghệ cấp bộ, mã số B2001-07-65. Huế, 2002.
2. Lê Văn Tuất. *Nghiên cứu cơ chế động học và cấu trúc các tâm, bẫy của quá trình nhiệt phát quang trong họ sulphat kiềm thổ.* Luận án Tiến sĩ, Viện Khoa học Vật liệu; Hà Nội, 2003.
3. Yigal S. Horowitz, Ph.D. Editor. *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry.* Volume I. CRC Press. inc. 1984.
4. J. S. Yang, D. Y. Kim, J. L. Kim, S. Y. Chang, Y. M. Nam and J. W. Park. *Thermoluminescense characteristics of Teflon embedded $CaSO_4$:Dy TLD*. Nuclear Technology Publishing. Vol. 100. Number 1-4, pp. 337-340 (2002)
5. Jeong-Seon Yang, Doo-Young Kim, Jang-Lyul Kim, Jung-II Lee, Bong-Whan Kim, Si-Young Chang. *Development of Phosphorus-compound CaSO4:Dy (KCT-300) Tl Pellets*. Journal of the Korean Nuclear Society. Volume 34, Number 2, pp.142~145, April, 2002.

THERMOLUMINESCENT CHARACTERS OF $CaSO_4$: Dy SINTERED DOSIMETER FOR RADIATION DOSIMETRY

Le Van Tuat[a], Nguyen Van Tao[a], Nguyen Van Suu[a], Ngo Quang Thanh[b]

[a)] Faculty of Phyics, College of Science, Hue University,

[b)] Institute of Materials Science, Hanoi

Abtract: $CaSO_4$:Dy thermoluminescent (TL) powder is suitable for the personal or environmental dosimetries because of its high sensitivity to radiation and negligible fading effect. But it is not possible to make solid dosimeter of 100% pure $CaSO_4$:Dy powder and the problem exists to manufacture the powder in the form of sintered pellets. Until now widely used sintered pellets, which were made from a mixture of $CaSO_4$:Dy phosphor and teflon [4]. Presently, Jeong-Seon Yang et al have developed a $CaSO_4$:Dy TL pellets using a new binding material, which called "P-compound" [5]. This paper presents the results of preparing two types of these sintered pellets in the Lab. of Faculty of Phyics, College of Science, Hue University. The pellets, which were sintered from a mixture of $CaSO_4$:Dy powder and "P-compound" with a diameter 3.1mm, thickness 0,7mm and weight 9.4mg. TL characters of this pellets show that they can be used as the TL dosimeter.

NGHIÊN CỨU, THIẾT KẾ, CHẾ TẠO BỘ KHỐNG CHẾ NHIỆT ĐỘ CAO CHO HỆ TẠO MẪU BỘT PHÁT QUANG ZnS: Mn BẰNG PHƯƠNG PHÁP GỐM VỚI CÔNG SUẤT TIÊU THỤ ĐIỆN NHỎ

Nguyễn Duy Tiến [a*], Phạm Văn Bền [b]

[a] *Trung tâm Công nghệ Vi điện tử và Tin học - Viện Ứng dụng CN- Bộ KH&CN C6, Thanh Xuân Bắc, Thanh Xuân, Hà nội*

[b] *Khoa Vật lý - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội 334 Đường Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà nội*

Tóm tắt: Hiện nay thiết bị khống chế nhiệt độ cao (HTC) đang là một nhu cầu cần thiết cho các phòng thí nghiệm nghiên cứu khoa học ở nước ta. Mặc dù đã có những thiết bị HTC nhập khẩu nhưng giá thành rất đắt. Đó là lý do tại sao chúng tôi tự thiết kế, chế tạo thiết bị HTC ở trong nước. Phương pháp khống chế nhiệt độ cao được thiết kế theo kiểu: tỷ lệ (P)- tích phân (I)- đạo hàm (D) (PID) với cảm biến nhiệt là cặp nhiệt điện platin-rôđi (Pt-Rh). Khi dùng thiết bị HTC có thể khống chế nhiệt độ lò nung đến 1250^{o}C ± 3^{o}C, nhưng công suất tiêu thụ điện của lò lại nhỏ. Với nguồn điện xoay chiều nuôi lò có: U = 16 V, I = 24 A thì công suất tiêu thụ điện là 384W. So với những lò nung khác dùng nguồn điện xoay chiều có: U = 220 V, I = 10 A thì công suất tiêu thụ điện là 2200 W. Với lò nung dài 30 cm thì khoảng nhiệt độ cao, đồng nhất ở vùng giữa lò có chiều dài là 6 cm. Khoảng nhiệt độ cao, đồng nhất này rất tốt cho việc nung, ủ những mẫu bột phát quang. Dùng thiết bị HTC cho lò nung nhiệt độ cao chúng tôi đã chế tạo thành công bột phát quang $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($0 \le x \le 10^{-2}$) trong khí trơ argon.

1. Mở đầu

Để quá trình kiểm tra nhiệt độ cao được chính xác mà không cần có thêm bất kỳ sự can thiệp nào từ bên ngoài thì phải có một hệ kiểm tra nhiệt độ tin cậy với cảm biến nhiệt là cặp nhiệt điện. Hệ này so sánh nhiệt độ thực của đối tượng cần kiểm tra với nhiệt độ được thiết kế của bộ điều khiển và cung cấp tín hiệu lối ra đến các yếu tố điều khiển. Bộ điều khiển nhiệt độ cao chỉ là một phần của toàn bộ hệ kiểm tra nhiệt độ.

Bộ điều khiển nhiệt độ cao có ba kiểu cơ bản: tắt-mở, tỷ lệ (P), PID. Bộ điều khiển PID gồm ba kiểu điều khiển: tỷ lệ(P) - tích phân(I) - đạo hàm(D). Sự hiệu chỉnh của bộ điều khiển PID dựa trên tính thuận nghịch, sự lặp lại, sự tỷ lệ và tính tương ứng của các yếu tố hiệu chỉnh. Các phần tỷ lệ, tích phân, đạo hàm có thể được hiệu chỉnh hoặc tinh chỉnh một cách riêng rẽ cho các hệ thử nghiệm nhiệt độ cao khác nhau. Bộ điều khiển PID có sự kiểm tra nhiệt độ ổn định, chính xác. Nó

* E-mail: nduytien_0210@yahoo.com

được dùng tốt nhất cho những hệ có khối lượng nhỏ và có phản ứng nhanh với sự thay đổi năng lượng được thêm vào trong quá trình xử lý.

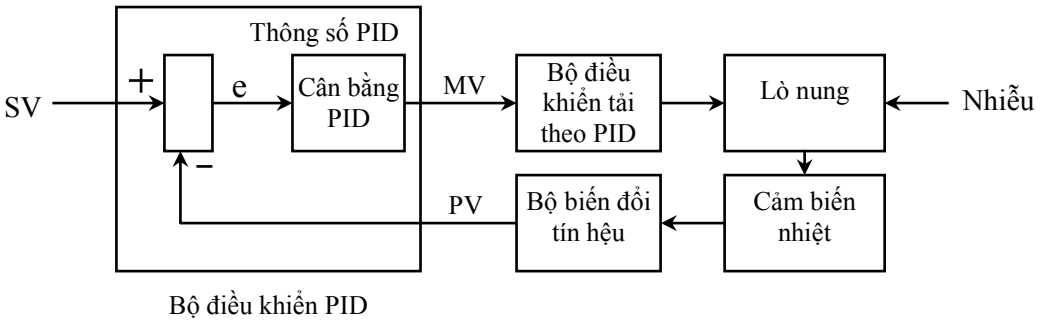
2. Thực nghiệm

2.1. Thiết kế thiết bị HTC

2.1.1. Sơ đồ khối của thiết bị HTC

Sơ đồ khối của thiết bị HTC (hình 1) gồm:

- Bộ điều khiển PID
- Bộ điều khiển tải theo PID (bộ điều khiển công suất)
- Bộ biến đổi tín hiệu
- Lò nung nhiệt độ cao
- Cảm biến nhiệt: cặp nhiệt điện Pt-Rh



Hình 1. Sơ đồ khối của thiết bị HTC

2.1.2. Bộ điều khiển PID

+ Nguyên lý hoạt động: bộ điều khiển PID nhận quá trình biến đổi (PV- Process Variable) và kiểm tra sự điều chỉnh bằng tay (MV- Manipulation Variable) để hiệu chỉnh PV khớp với giá trị đặt SV(Set Value) [1].

+ Chức năng cơ bản: bộ điều khiển PID có hai tác động cơ bản đối với hướng kiểm tra của MV. Đó là tác động trực tiếp và tác động phản hồi. Tác động trực tiếp dẫn đến việc MV giảm khi PV>SV (áp dụng cho việc làm lạnh). Tác động phản hồi dẫn đến việc MV tăng khi PV<SV (áp dụng cho việc đốt nóng).

+ Các thông số P, I, D:

- Tác động của bộ điều khiển tỷ lệ P: thông số P làm cho MV tỷ lệ với lỗi (offset) E theo công thức:

$$MV_1 = K_P.E \qquad (1)$$

Trong đó: K_P là hệ số khuếch đại tỷ lệ,

Lỗi E = SV - PV là sự khác nhau giữa SV và PV.

Với bộ điều khiển P hoạt động đúng thì phần dư của lỗi vẫn giữ nguyên. Vì vậy bộ điều khiển P được dùng với bộ điều khiển I để loại trừ lỗi.

- Tác động của bộ tích phân I: bộ điều khiển tích phân I làm cho MV tỷ lệ với thời gian tích phân của lỗi E. Trong khi lỗi E tồn tại, bộ điều khiển I sẽ điều biến MV để loại trừ lỗi E [2]. MV được tính theo công thức:

$$MV_2 = K_p \frac{1}{T_1} \int Edt \qquad (2)$$

Trong đó T_1 là thời gian tích phân. Khi T_1 lớn, MV sẽ thay đổi chậm. Khi T_1 nhỏ, MV sẽ thay đổi nhanh. Như vậy T_1 càng nhỏ thì hệ số khuếch đại tích phân càng lớn. Bộ điều khiển I không được dùng độc lập mà phải được dùng với bộ điều khiển P (bộ điều khiển PI) hoặc P và D (bộ điều khiển PID).

- Sự tác động của bộ điều khiển vi phân D: bộ điều khiển vi phân D làm cho MV thay đổi tỷ lệ với sự thay đổi của lỗi E. Bằng việc cộng thêm bộ điều khiển D, tác động hiệu chỉnh nhanh sẽ thu được ngay tại trạng thái đầu tiên của sự lộn xộn [3]. MV liên hệ với D theo công thức:

$$MV_3 = K_P T_D \frac{dE}{dt} \qquad (3)$$

Trong đó T_D là thời gian vi phân. Khi T_D có giá trị lớn, MV_3 cũng có giá trị lớn với bất kỳ giá trị nào của lỗi E. Như vậy T_D càng lớn thì hệ số khuếch đại vi phân càng lớn. Nếu T_D bằng 0 thì bộ điều khiển D không còn tác dụng nữa. Bộ điều khiển D không được dùng độc lập mà phải được dùng với bộ điều khiển P và I (bộ điều khiển PID). Bộ điều khiển D thích hợp kém đối với các quá trình biến đổi nhiệt có sự dao động nhanh và hiếm khi được dùng trong các quá trình có sự đáp ứng thời gian nhanh. Đối với các quá trình có thời gian trễ lớn, tham số kiểm tra D sẽ giảm cả biên độ lẫn hiệu điện thế.

2.1.3. Bộ điều khiển công suất

Bộ điều khiển công suất loại SCR70 được thiết kế tương xứng với tải là điện trở như là: lò nung, lò luyện kim v.v..., nhưng không được thiết kế với tải là biến áp hoặc tải là cảm ứng. Bộ điều khiển gồm: phần công suất bán dẫn (SCR), mạch dao động tạo xung (trigger) điều khiển. Dòng điện điều khiển lối vào của SCR70 thay đổi từ 4 mA đến 20 mA được lấy từ lối ra của bộ điều khiển PID [4]. Nguồn điện xoay chiều đi qua bộ điều khiển công suất có: U = 16 V, I = 24 A.

2.1.4. Bộ biến đổi tín hiệu

Tín hiệu nhiệt độ từ cảm biến nhiệt (cặp nhiệt điện Pt-Rh) được đưa đến bộ biến đổi tín hiệu để lọc nhiễu và khuếch đại nhằm hiệu chỉnh đường đặc tuyến nhiệt độ thành tuyến tính cho phù hợp với lối vào PV của bộ điều khiển PID [4].

2.2. Chế tạo lò nung nhiệt độ cao

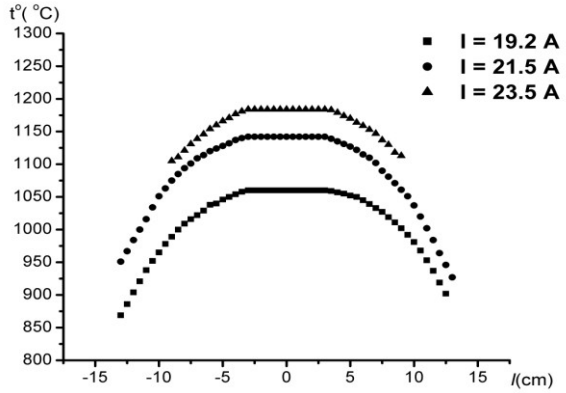
Lò nung nhiệt độ cao dài 30 cm, đường kính 3 cm được quấn bằng dây constantan ϕ = 3 mm, chiều dài 11,4 m, điện trở 1,3 Ω và được cách nhiệt với môi trường bằng lớp bông gốm dày 20 cm. Lò nung này là tải của bộ điều khiển công suất.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tác động của bộ điều khiển nhiệt độ PID với lò nung mẫu bột phát quang

Nhờ có bộ điều khiển PID, khi lò nung được nuôi bằng nguồn điện xoay chiều có: U = 16 V, I = 24 A, thì nhiệt độ đạt được 1250^{o}C ± 3^{o}C, nhưng công suất tiêu thụ điện nhỏ (384 W). So với lò nung khác dùng nguồn điện xoay chiều : U = 220 V , I = 10 A thì công suất tiêu thụ điện khoảng 2200 W mới có thể đạt được nhiệt độ lớn hơn 1000^{o}C.

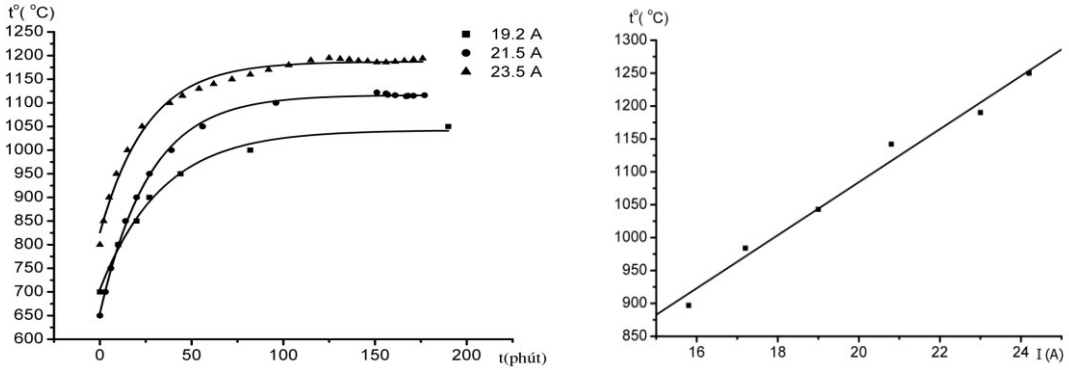
3.2. Sự phụ thuộc của vùng nhiệt độ cao, đồng nhất vào chiều dài lò nung



Hình 2. Sự phụ thuộc của vùng nhiệt độ cao đồng nhất vào chiều dài lò nung

Hình 2 cho thấy với lò nung dài 30 cm thì khoảng nhiệt độ cao, đồng nhất ở vùng giữa lò là 6 cm. Khoảng nhiệt độ này rất cần cho việc nung, ủ những mẫu bột phát quang. Độ suy giảm của nhiệt độ ở hai phía đầu lò có dạng parabol, điều này chứng tỏ rằng với thiết bị HTC lò nung đã được khống chế nhiệt độ ổn định và cách nhiệt tốt với môi trường xung quanh.

3.3. Sự phụ thuộc của nhiệt độ vào thời gian và cường độ dòng điện đốt lò nung



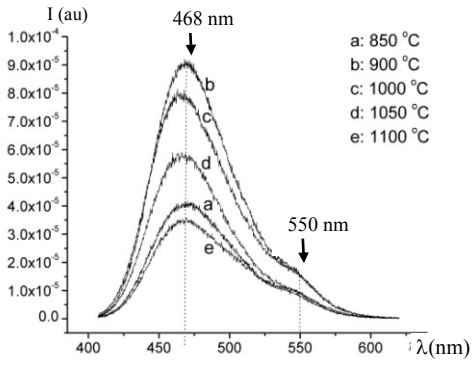
Hình 3. Sự phụ thuộc của nhiệt độ vào thời gian (a) và cường độ dòng điện đốt lò nung (b)

Hình 3a và 3b cho thấy: Đường cong tiệm cận của sự tăng nhiệt độ đến ngưỡng đặt nhiệt độ trơn đều theo chế độ điều khiển PID và sự phụ thuộc của nhiệt độ lò vào cường độ dòng điện đốt lò là tuyến tính với hệ số k ≈ 40. Những kết quả trên chứng tỏ bộ điều khiển nhiệt độ PID đã được thiết kế hoạt động tốt với các chế độ mở góc pha khác nhau theo các dòng điện điều khiển khác nhau và hoàn toàn phù hợp với lò nung mẫu bột phát quang.

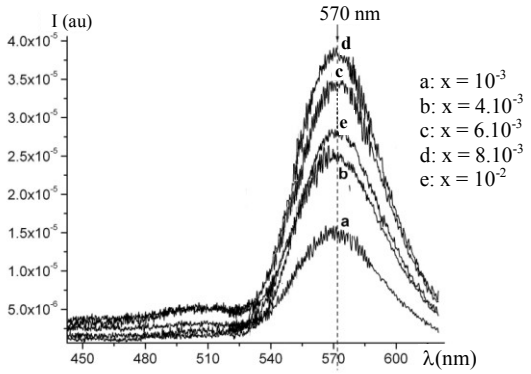
3.4. Chế tạo mẫu bột phát quang $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($0 \le x \le 10^{-2}$) bằng phương pháp gốm

Dùng lò nung với bộ khống chế nhiệt độ trên bước đầu chúng tôi đã chế tạo thành công những mẫu bột phát quang $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($0 \le x \le 10^{-2}$) trong khí trơ argon với các điều kiện sau: cường độ dòng điện đốt lò từ 19,2 A đến 24 A, nhiệt độ lò từ 850°C đến 1250°C, thời gian nung mẫu t =15 phút, tốc độ thổi khí trơ argon qua lò là 20 cm^3/phút.

Kết quả nghiên cứu cho thấy: ở 300 K khi kích thích bằng bước sóng 365 nm của đèn thuỷ ngân HBO-502, trong phổ phát quang của bột ZnS xuất hiện đám phát quang ở vùng xanh lam với cực đại ở khoảng 468 nm (hình 4). Đám này đặc trưng cho sự tái hợp bức xạ của các cặp donor-acceptor liên quan đến những tâm tạp chất và những nút khuyết của Zn có trong ZnS [7]. Khi đưa Mn vào ZnS thì cường độ phát quang của đám xanh lam giảm, đồng thời xuất hiện một đám phát quang da cam-vàng có độ rộng và cường độ lớn ở 570 nm (hình 5). Đám này đặc trưng cho sự chuyển dời bức xạ của các điện tử trong lớp vỏ $3d^5$ của các ion $Mn^{2+}[^4T_1 \rightarrow {}^6A_1]$ [5,6,7].



Hình 4. Sự phụ thuộc phổ phát quang của ZnS vào nhiệt độ nung mẫu khi kích thích bằng bước sóng 365 nm của đèn thuỷ ngân



Hình 5. Sự phụ thuộc phổ phát quang của $Zn_{1-x}Mn_xS$ vào nồng độ Mn khi kích thích bằng bước sóng 365 nm của đèn thuỷ ngân

4. Kết luận

+ Chúng tôi đã thiết kế, chế tạo thành công thiết bị HTC với chức năng điều khiển PID, nhiệt độ lò nung đã đạt được $1250^oC \pm 3^oC$.

+ Đưa ra giải pháp tiết kiệm năng lượng điện tiêu thụ cho lò nung mẫu bột phát quang: công suất tiêu thụ điện của lò nung thấp (U = 16 V ; I = 24 A; P = 384 W)

+ Dùng lò nung với thiết bị HTC bước đầu chúng tôi đã chế tạo thành công những bột phát quang $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($0 \le x \le 10^{-2}$) trong khí trơ argon.

+ Phạm vi áp dụng của bộ điều khiển PID: dùng trong các phòng thí nghiệm ở các Trường Đại học, các Viện nghiên cứu.

Lời cám ơn

Các tác giả chân thành cám ơn Bộ môn Quang lượng tử -Khoa Vật lý-Trường ĐHKHTN-ĐHQGHN đã hợp tác về kỹ thuật và ủng hộ tài chính để báo cáo khoa học này được hoàn thành.

Tài liệu tham khảo

1. Balchen, Jens G. and Kenneth I. Mimme, Process Control, Structures and Applycations,New York: Van Nostrand Reihold Company, 1988.
2. Anderson, Norman A. *Instrumentation for Process Measurement and Control*. 3nd ed.,Rednor, PA: Chilton Company, 1980.
3. Intech December 1994, *Controller Tuning and Control Loop Performance* by David W. St. Clair of Straight-Line Control Company at 302-731-4699.

4. Shinskey, F.G. *Process Control Systems*. 3nd ed. New York, NY. McGraw-Hill Book Company, 1988.
5. В.И.Гавриленко, А.М.Грехов, Оптические свойства полупроводников, (1987) 429-439
6. M.P.Vecchi, W.Giriat and L. Videla, Appl. Phys.lett, 38(1991) 99-101
7. Ludmila Roa. A.B.Vincent and N.V.Joshi, Solid State comm, 64(1987) 793-79

MỘT SỐ KẾT QUẢ ĐO TUỔI NHIỆT HUỲNH QUANG MẪU GỐM DI CHỈ GÒ THÁP (ĐỒNG THÁP)

Nguyễn Quang Miên[a], Bùi Văn Loát[b]

[a)]Viện Khảo cổ học, 61 Phan Chu Trinh, Hà Nội
[b)]Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội

1. Đặt vấn đề

Niên đại, bao giờ cũng là một chỉ tiêu khoa học quan trọng trong khảo cổ, đặc biệt là với các hiện vật gốm thuộc thời kỳ tiền-sơ sử. Với các vật liệu hữu cơ như đồ gỗ, than, vải, giấy... thì có thể sử dụng phương pháp đo tuổi carbon phóng xạ. Song vơi các vật liệu vô cơ mà chủ yếu là các đồ gốm thì không thể áp dụng phương pháp trên và công việc xác định niên đại cho chúng trở nên phức tạp hơn nhiều. Với loại hiện vật này, các nhà nghiên cứu thường căn cứ vào hình dạng, hoa văn và địa tầng nơi phát hiện mẫu gốm đó để xác địnhn loại hình văn hóa và niên đại tương đối cho chúng. Công việc đòi hỏi kiến thức và kinh nghiệm, song kết quả không phải lúc nào cũng tỏ ra thuyết phục bởi tính đa dạng của sản phẩm và sự phong phú trong tư duy thẩm mỹ của con người. Trước thực tế đó nếu như có một phương pháp khoa học tự nhiên nào đó có thể xác định trực tiếp niên đại của đồ gốm thì điều này hẳn sẽ là vô cùng hứng thú và hữu ích đối với công tác khảo cổ học. Phương pháp đo tuổi mẫu gốm cổ theo hiệu ứng nhiệt huỳnh quang là một phương pháp như vậy, thành công của phương pháp không những cung cấp cho ngành khảo cổ học một công cụ xác định tuổi hữu hiệu mà còn góp thêm những tư liệu, những bằng chứng khách quan trong phân loại và thẩm định tính chân thực của hiện vật.

2. Thực nghiệm

Theo dõi các công trình nghiên cứu ứng dụng hiệu ứng nhiệt huỳnh quang trong xác định tuổi đồ gốm cổ [1,3,6] có thể thấy hiện nay có hai kỹ thuật phổ biến sau: Kỹ thuật hạt mịn (fine grain technique) và kỹ thuật thạch anh bao thể (quartz inclusion technique). Mỗi kỹ thuật đều có những thuận lợi và khó khăn nhất định, chẳng hạn: Ở kỹ thuật hạt mịn mẫu phẩm cần cho phép đo là các hạt khoáng có kích thước nhỏ, từ 1μm đến 8μm. Ưu điểm của kỹ thuật này là dễ tìm được đủ lượng mẫu cần thiết cho phép đo, song nhược điểm là thiết bị đo phải có độ nhạy cao và các nguồn phóng xạ kích thích phù hợp. Còn với kỹ thuật thạch anh bao thể mẫu cần thiết cho phép đo là các hạt thạch anh có kích thước từ 98μm đến 125μm, ưu điểm của kỹ thuật này là có thể sử dụng các thiết bị sẵn có trong nước, song nhược điểm là cần nhiều mẫu đo cho nên trong thực tế không phải lúc nào cũng có thể tìm được đủ lượng mẫu cần thiết. Bài viết này trình bày một số kết quả nghiên cứu bước đầu về đo tuổi nhiệt huỳnh quang các mẫu gốm cổ tại di chỉ Gò Tháp bằng kỹ thuật thạch anh bao thể.

2.1. Mẫu cho thí nghiệm

Kết quả các cuộc khai quật di tích đã cho thấy Gò Tháp là một di chỉ cư trú với khoảng thời gian dài. Trong số các di vật tìm thấy đồ gốm chiếm tỷ lệ đáng kể và khá đa dạng về loại hình cũng như chức năng sử dụng, nhìn chung chúng được sản xuất với nhiều kỹ thuật khác nhau và trong nhiều giai đoạn khác nhau [2]. Theo thành phần chất liệu các đồ gốm ở đây được phân thành các nhóm sau:

- Nhóm gốm thô có pha cát sạn
- Nhóm gốm thô có pha bã thực vật;
- Nhóm gốm có bề mặt được xoa phủ bởi bột đất mịn màu nâu nhạt.

Các mẫu cho thí nghiệm được chọn từ loại gốm thô trong cùng một địa tầng khai quật. Các mẫu 3 và 5 làm bằng loại đất mịn pha ít cát sạn, phần vỏ ngoài có màu hồng nhạt phần trong giữa có màu xám và không chứa vụn thực vật. Các mẫu 1,2 và 4 được làm từ loại vật liệu hơn và có pha bã thực vật, trong ngoài đều có màu xám nhạt. Nhìn chung, đây là loại đồ gốm khá phổ biến trong di tích và là kỹ thuật chế tác đặc trưng cho đồ gốm của văn hóa Óc Eo giai đoạn sớm. Ảnh các mảnh gốm thí nghiệm được nêu trong hình bên (Hình 1).

Hình 1. Các mảnh mẫu gốm cổ trong di chỉ Gò Tháp dùng đo tuổi nhiệt huỳnh quang

Ngoài ra, để có tư liệu so sánh một số mảnh gốm thô có pha vụn thực vật trong di chỉ đã được thực hiện phân tích xác định tuổi bằng phương pháp carbon phóng xạ theo các tàn tích hữu cơ còn sót lại trong mẫu vật [5]. Các mẫu gốm sau khi được làm khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng được mài bỏ lớp vỏ bao ngoài và được làm vỡ nhỏ trong thiết bị chuyên dụng. Bộ sàng có các ô lưới thích hợp đã được sử dụng để tách lấy các hạt có kích thước từ 98μm đến 125μm. Sau đó, thực hiện tẩm thực các hạt khoáng này trong dung dịch acide clohydric (HCl), pehydroxyt (H_2O_2) và acide flohydric (HF) với thời gian 30 phút và sấy khô trong chân không ở nhiệt độ không quá 60^OC

2.2. Thực nghiệm, kết quả và thảo luận

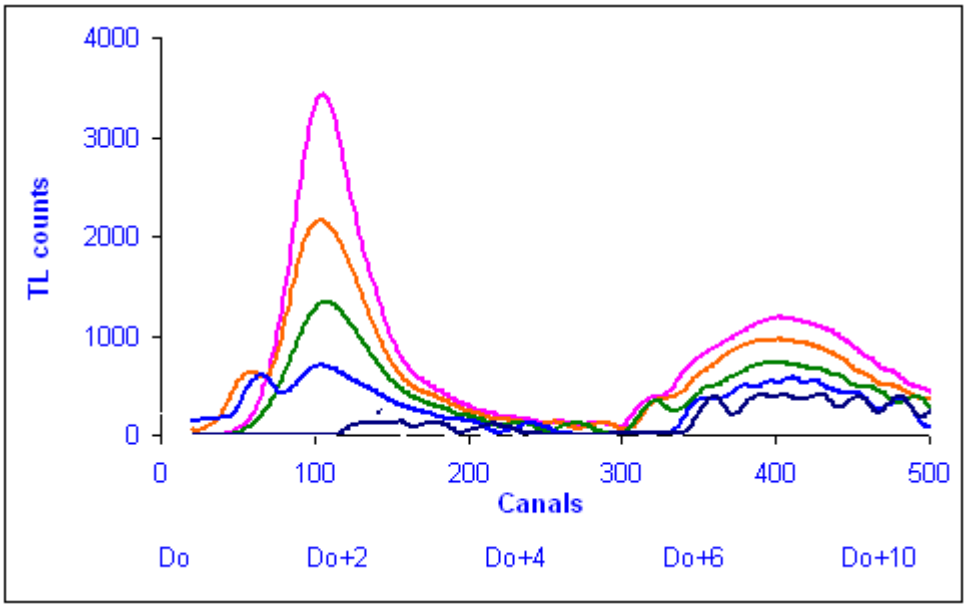
Toàn bộ quá trình gia công tạo mẫu đo đều được thực hiện dưới ánh sáng hồng ngoại và lượng mẫu sau mỗi quá trình xử lý đều được kiểm tra bằng cân kỹ thuật. Kết quả khảo sát khối lượng mẫu qua các quá trình gia công cho thấy lượng mẫu còn lại sau xửu lý hóa học thường rất nhỏ (khoảng 10%) so với lượng ban đầu (Bảng 1). Lượng thạch anh thu hồi được giữa các mẫu gốm là khác nhau, song về đại thể vẫn có thể thấy: Để có thể thu được lượng mẫu cần thiết cho phép đo tuổi nhiệt huỳnh quang (khoảng 1,5g), thì lượng mẫu gốm sau khi đã bóc bỏ lớp vỏ ngoài là khoảng 15g.

Bảng 1. Lượng mẫu thu được qua các công đoạn xử lý hóa học

TT	Mẫu gia công	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)
1	03GT_M1	13,7	5,3	1,52
2	03GT_M2	14,8	5,4	1,55
3	03GT_	15,1	5,2	1,49
4	03GT_M4	12,5	5,5	1,51
5	03GT_M5	15,2	5,7	1,62

GHI CHÚ: m_1 là khối lượng mẫu thu được sau khi mài bỏ lớp vỏ ngoài; m_2 là khối lượng các hạt khoáng có kích thước từ 98 µm đến 125µm trước khi xử lý hóa học; m_3 là khối lượng các hạt khoáng còn lại sau khi xử lý hóa học

Chia lượng mẫu thu được vào các capsule chuyên dùng, mỗi capsule có sức chứa khoảng 0,25g mẫu. Sau đó chiếu chúng trên nguồn phóng xạ cobalt-60 với các mức liều định trước là: 2Gy, 4Gy, 6Gy và 10Gy. Lượng bức xạ nhiệt huỳnh quang tích lũy trong các mẫu được đo bằng hệ đo nhiệt huỳnh quang RGD-3A với chế độ gia nhiệt là 10^{O}C/giây, nhiệt độ nung khởi đầu 200^{O}C. Phổ bức xạ nhiệt huỳnh quang của các mẫu được chỉ trên hình 2. Mỗi phép đo được lặp lại 5 lần và kết quả lấy trung bình được chỉ trong bảng 2.



Hình 2. Đường phổ đo tuổI nhiệt huỳnh quang của mẫu gốm cổ

Bảng 2. Kết quả đo tín hiệu nhiệt huỳnh quang các mẫu thí nghiệm

TT	Số hiệu mẫu	Kết quả đo bức xạ nhiệt huỳnh quang theo liều chiếu				
		Do	Do+2	Do+4	Do+6	Do+10
1	03GT_M1	1020±98	1216±120	1668±130	1940±125	2236±190
2	03GT_M2	2880±215	3446±285	4096±310	5264±405	6107±430
3	03GT_M3	1504±105	1931±155	3025±225	3534±265	4626±350
4	03GT_M4	2500±230	-	3203±340	4089±320	5207±425
5	03GT_M5	1819±122	2232±178	3264±280	4561±350	5412±405

Biểu diễn các kết quả đo cường độ bức xạ nhiệt huỳnh quang thu được theo các giá trị tương ứng của các liều bức xạ ion hóa chiếu lên chúng và sử dụng thuật toán tương quan tuyến tính cho phép đánh giá độ nhạy nhiệt huỳnh quang (μ) và giá trị liều bức xạ tương đương (Q) trong mẫu, kết quả trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả xác định liều tích lũy trong các mẫu gốm thí nghiệm

TT	Số hiệu mẫu đo	(μ)	(Q)	(I)	(P)
1	03GT_M1	127,6	8,26	0,56	8,83
2	03GT_M2	338,6	8,46	0,69	9,15
3	03GT_M3	322,7	4,66	0,74	5,41
4	03GT_M4	277,3	8,53	0,50	9,03
5	03GT_M5	387,5	4,52	0,64	5,16

Thực hiện hiệu chỉnh hiệu ứng phi tuyến dưới trong phép đo tuổi nhiệt huỳnh quang được làm bằng cách nung nóng lại các mẫu thạch anh bao thể đã đo ở nhiệt độ $450^{O}C$ trong khoảng thời gian 10 phút, sau đó chiếu mẫu cũng trên nguồn cobalt-60 với các mức liều 1Gy, 2Gy và 3Gy. Đo lượng bức xạ nhiệt huỳnh quang phát ra từ mẫu và sau đo biểu diễn chúng theo các mức liều chiếu thì sẽ nhận được giá trị hiệu chỉnh hiệu ứng phi tuyến dưới cho đo tuổi nhiệt huỳnh quang bằng kỹ thuật thạch anh bao thể, các kết quả hiệu chỉnh được trình bày trong bảng 3. Bảng 3 cũng trình bày các kết quả xác định liều bức xạ ion hóa tích lũy trong mẫu (P) mà chúng đã được xác định theo công thức: $P = Q + I$

Đánh giá giá trị cường độ phóng xạ tại khu vực được xác định qua tính toán theo hàm lượng các nguyên tố uran, thori và kali có trong đất đá vây quanh bằng detectơ nhấp nháy NaJ(Tl) và hệ phân tích phổ đa kênh GD-100. Theo đó, nhận được giá trị liều bức xạ gamma D_γ và bêta D_β chung cho cả khu vực di tích là: D_γ = 2,628 mGy/năm và D_β = 3,219 mGy/năm. Ngoài ra, do không có điều kiện đo trực tiếp giá trị liều bức xạ vũ trụ tại di chỉ, cho nên với sai số chấp nhận dưới 10%, bài viết đã sử dụng kết quả đo cường độ bức xạ chung cho vùng đồng bằng, I_C =2 μR/h, từ đó tính được giá trị suật liều hằng năm bởi tia vũ trụ lên mẫu là: D_C = 0,175 mGy/năm [4].

Hiệu chỉnh suy giảm liều chiếu bêta và gamma lên mẫu vật do độ ẩm (w) của môi trường được xác định theo kết quả đo độ ẩm của mẫu tại phòng thí nghiệm. Và với giá trị độ ẩm toàn phần thu được khoảng 20% chúng ta có thông số hiệu chỉnh cho tia gamma và bêta là: $k_{W;\beta}$ = 1,23 vμ $k_{W;\beta}$ = 1,24.

Mặt khác, như đã biết do có kích thước hạt khá lớn nên trong kỹ thuật thạch anh bao thể, tác động gây liều tích lũy trong mẫu vật chủ yếu là các bức xạ bêta và gamma [1]. Theo đó, áp dụng công thức tính suất liều bức xạ hằng năm (D_O) tác dụng lên mẫu theo kỹ thuật thạch anh bao thể: $D_O = 0,9 \times D_\beta + D_\gamma + D_C$ nhận được giá trị suất liều chiếu hằng năm D_O lên mẫu là: 4,60 ± 0,12mGy/năm.

Với các kết quả xác định liều bức xạ ion hóa tích lũy trong mẫu (P) và suất liều chiếu hằng năm D_o) theo công thức: $A = P/D_O$ xác định được tuổi nhiệt huỳnh quang cho các mẫu gốm cổ trong thí nghiệm, kết quả trình bày trong bảng 4.

Bảng 4 cho thấy, kết quả đo tuổi nhiệt nhiệt huỳnh quang các mẫu gốm cổ trên phân thành hai nhóm rõ rệt:

Bảng 4. Kết quả xác định tuổi nhiệt huỳnh quang mẫu gốm Gò Tháp

TT	Số hiệu mẫu đo	Tuổi nhiệt huỳnh quang (năm)	Tuổi công lịch
1	03GT_M1	1946 ± 104	1BC - 2AD
2	03GT_M2	1989 ± 107	1BC - 2AD
3	03GT_M3	1204 ± 62	8AD - 9AD
4	03GT_M4	2056 ± 109	2BC - 1AD
5	03GT_M5	1099 ± 57	9AD - 10AD

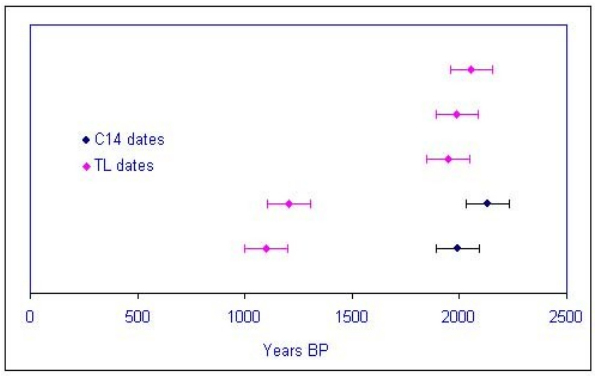
Nhóm 1: gồm 3 kết quả có tuổi trong khoảng thế kỷ I trCn đến thế kỷ I sCn.

Nhóm 2: gồm 2 kết quả có tuổi trong khoảng từ thế kỷ I sCn đến thế kỷ XI sCn.

Cũng đã có một số kết quả đo tuổi mẫu gốm cổ trong khu di tích bằng phương pháp carbon phóng xạ [5]. So sánh các kết quả thu được từ hai phương pháp thấy rằng có sự tương quan khá tốt giữa các kết quả đo tuổi nhiệt huỳnh quang ở nhóm 1 với các kết quả đo tuổi ^{14}C (Hình 3).

Kết quả trình bày trong bảng 4 cũng cho thấy có hai kết quả đo tuổi nhiệt huỳnh quang ở mẫu 3 và 5 muộn hơn so với các kết quả đo khác, vấn đề này có thể do một số khả năng sau:

Các mẫu này thực sự của giai đoạn văn hóa sau đã bị lẫn vào lớp văn hóa sớm hơn; hoặc các mẫu này thực tế cũng thuộc giai đoạn văn hóa sớm song đã bị đốt nóng lại ở giai đoạn sau do hỏa hoạn hay tái sử dụng…Vấn đề cần được tiếp tục nghiên cứu xem xét.



Hình 3.So sánh kết quả đo tuổi nhiệt huỳnh quang (TL) và tuổi carbon phóng xạ (^{14}C).

3. Kết luận

Xác định tuổi nhiệt huỳnh quang mẫu gốm cổ bằng kỹ thuật hạt thạch anh bao thể (quartz inclusion technique) là giải pháp có hiệu quả ứng dụng cao trong tình hình thiết bị hiện nay, đặc biệt là các mẫu gốm tiền - sơ sử được làm bằng đất có pha thêm cát sạn. Khối lượng mẫu cần thiết cho thực nghiệm sau khi bóc bỏ lớp vỏ ngoài là khoảng 15g. Thời gian tẩm thực hóa học phù hợp là khoảng 30 phút, vừa có khả năng làm sạch mẫu, vừa cho phép thu được lượng mẫu cần thiết. Giá trị cao nhất của liều chiếu bổ sung trong phép nội chuẩn nên được chọn lớn hơn 2-3 lần giá trị liều tương đương có trong mẫu. Do vậy, người phân tích cần có sự ước lượng trước trên cơ sở đo cường độ ph ng x tại khu vực và dự đoán sơ bộ về tuổi của mẫu vật.

Có sự tương quan khá chặt giữa các kết quả đo tuổi đồ gốm bằng phương pháp nhiệt huỳnh quang thuộc nhóm 1 với các kết quả đo tuổi bằng phương pháp carbon phóng xạ, kết quả này đã góp phần khẳng định ngay từ khoảng đầu công nguyên khu di tích Gò Tháp đã là một trung tâm tôn giáo, văn hóa lớn trong vùng.

Cũng còn có một số vấn đề nảy sinh trong ứng dụng phương pháp đo tuổi nhiệt huỳnh quang như chưa thể phân định rõ ràng được các mẫu vật đo là do sự tái nung nóng hay là đã được sản xuất bởi sự bảo lưu kỹ thuật truyền thống của người xưa, vấn đề cần được tiếp tục nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

1. Cừu Sĩ Hoa, Thái Liên Trâm 1980 *Giới thiệu niên đại xác định bằng nhiệt huỳnh quang của đồ gốm tr:344-351,* KCH số 5.
2. Lê Thị Liên 2006. *Nghệ thuật Phật giáo và Hindu giáo ở đồng bằng sông Cửu Long trước thế kỷ X*. Nxb Thế Giới.
3. M Aitken 1985. Thermoluminescence dating Oxford University Press, London
4. Nguyễn Quang Miên và nnk 1996. *Báo cáo sơ bộ kết quả điều tra địa vật lý môi trường cụm đô thị Hà Tiên, Rạch Giá, Long Xuyên*, Lưu trữ Liên đoàn Vật Lý Địa chất.
5. Nguyễn Quang Miên và nnk 2002. Báo cáo kết quả đo tuổI mẫu gốm cổ bằng phương pháp carbon phóng xạ, tư liệu Viện Khảo cổ học.
6. S.J Fleming 1973. A new thermoluminescent dating method. Archaeometry Vol 15. part 1: 13-30, 1973.

MỘT SỐ KẾT QUẢ MÔ PHỎNG SỰ LAN TRUYỀN BỨC XẠ LASER CÓ BƯỚC SÓNG KHÁC NHAU TRONG CÁC MÔI TRƯỜNG XON KHÍ CÓ MẬT ĐỘ VÀ PHÂN BỐ KÍCH THƯỚC KHÁC NHAU

Phạm Vũ Thịnh, Trần Thị Phúc, Đoàn Tùng Anh

Trung tâm Khoa học Kỹ thuật và Công nghệ Quân sự
17 Hoàng Sâm, Hà Nội

Tóm tắt: Năng lượng bức xạ laser bị tiêu hao trong quá trình truyền qua xon khí do hiệu ứng tán xạ và hiệu ứng hấp thụ. Các hiệu ứng này làm giảm khả năng hoạt động của các thiết bị quang điện tử. Nhóm tác giả trình bày các phát triển mới nhất từ báo cáo "Mô phỏng sự lan truyền bức xạ laser trong môi trường xon khí bằng phương pháp Monte-Carlo" tại hội nghị Vật lý toàn quốc 2005 . Báo cáo trình bày các kết quả mô phỏng một số giản đồ tán xạ của bức xạ laser có các bước sóng khác nhau đi qua các mội trường xon khí có phân bố kích thước, mật độ khác nhau.

1. Mở đầu

Hiện nay, các thiết bị quang điện tử ngày càng được sử dụng phổ biến ở nước ta. Hiệu quả hoạt động của các thiết bị này phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện khí quyển. Khi lan truyền trong khí quyển, bức xạ laser suy giảm do các hiệu ứng quang học, trong đó chủ yếu là do hiệu ứng tán xạ và hiệu ứng hấp thụ. Dựa trên lý thuyết Mie và định luật hấp thụ Beer, nhóm tác giả đã tiến hành mô phỏng sự lan truyền bức xạ laser trong môi trường xon khí bằng phương pháp Monte-Carlo. Các atlas giản đồ tán xạ của bức xạ laser với các bước sóng khác nhau truyền qua môi trường xon khí có mật độ, phân bố kích thước và thành phần hóa học khác nhau được xây dựng cho một số xon khí phổ biến. Các kết quả này sẽ là cơ sở cho việc đánh giá sự ảnh hưởng của mội trường khí quyển đến các thiết bị quang điện tử. Mặt khác, bằng cách so sánh giản đồ tán xạ thực nghiệm với các atlas mẫu, ta có thể đánh giá được các đặc trưng của xon khí đó, tiến tới việc xây dựng các thiết bị đánh giá môi trường không khí sau này.

2. Các kết quả tính toán

Đối với bài toán truyền lan bức xạ laser trong môi trường xon khí, ta cần phải mô phỏng được hành trình của photon trong môi trường xon khí khí chúng bị tác động bởi hiệu ứng tán xạ và hấp thụ. Các tham số được sử dụng trong phương pháp này là:

- Cường độ chùm tia
- Mật độ xon khí
- Hàm phân bố xon khí theo kích thước

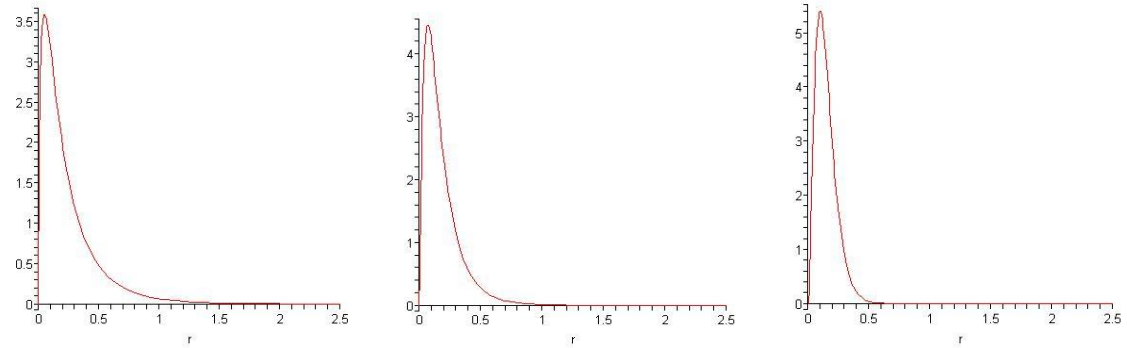
- Bước sóng bức xạ tới
- Chiết suất phức của xon khí.

Các bó photon được bắn vào môi trường xon khí trên một tiết diện phẳng hình tròn tương ứng với tiết diện chùm tia. Khi các "bó photon" đi vào môi trường xon khí, nó sẽ "lần lượt" va chạm với các hạt xon khí lơ lửng trong môi trường. Các hạt xon khí này phân bố ngẫu nhiên trong không gian. Tuy nhiên, tỷ lệ kích thước các hạt xon khí lại tuân theo một quy luật phân bố nhất định đặc trưng cho từng loại xon khí. Các dạng hàm phân bố kích thước của các loại mây mù có dạng :

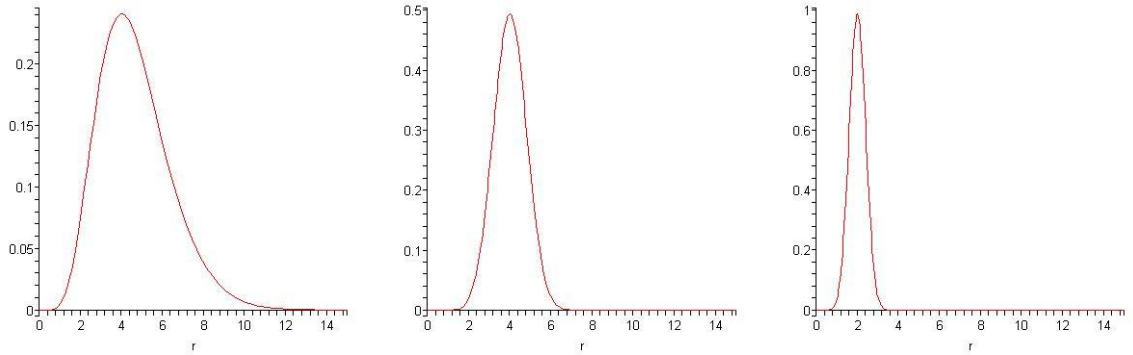
$$n(r) = a.r^{\alpha} e^{-br^{\gamma}}$$

Bảng thông số của hàm phân bố kích thước các hạt xon khí của các loại mây mù

Loại mây, mù	**A**	**b**	α	γ
Mù nhẹ M	$5.3333.10^{-2}$	8.9443	1	½
Mù nhẹ L	$4.9757.10^{4}$	15.1186	2	½
Mù nhẹ H	4.10^{3}	20	2	1
Mây cấp 1	$2.373.10^{-2}$	3/2	6	1
Mây cấp 2	$1.0851.10^{-4}$	1/24	8	3
Mây cấp 3	$5.5556.10^{-2}$	1/3	8	3



a) Mù nhẹ M b) Mù nhẹ L c) Mù nhẹ H



d) Mây cấp 1 e) Mây cấp 2 f) Mây cấp 3

Hình 1 : Các dạng hàm phân bố kích thước của các loại mây mù.

Tùy theo kích thước của các hạt xon khí, bó photon sẽ bị tán xạ theo các góc khác nhau. Góc tán xạ ứng với mỗi loại hạt xon khí có chiết suất và kích thước khác nhau được tính dựa trên cơ sở lý thuyết tán xạ Mie.

Sau khi tán xạ, bó photon sẽ di chuyển một khoảng Δs trước khi "va chạm" với các hạt xon khí khác. Nếu ξ là một số ngẫu nhiên phân bố đều trên khoảng [0,1] thì Δs sẽ là một biến ngẫu nhiên như sau:

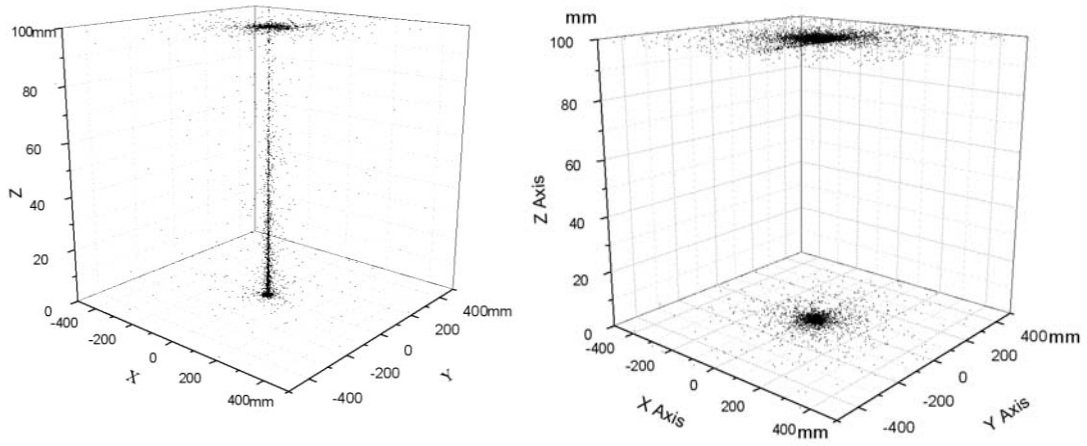
$$\Delta s = \frac{-\ln \xi}{\mu_t}$$

Sau khi dịch chuyển một đoạn Δs, bó photon sẽ va chạm với hạt xon khí kế tiếp ở vị trí mới:

$$x' = x + \mu_x \Delta s$$
$$y' = y + \mu_y \Delta s$$
$$z' = z + \mu_z \Delta s$$

với μ_x, μ_y, μ_z là hướng truyền lan, (x,y,z) là tọa độ điểm "va chạm" trước.

Sau đây là một số kết quả thu được từ chương trình mô phỏng:

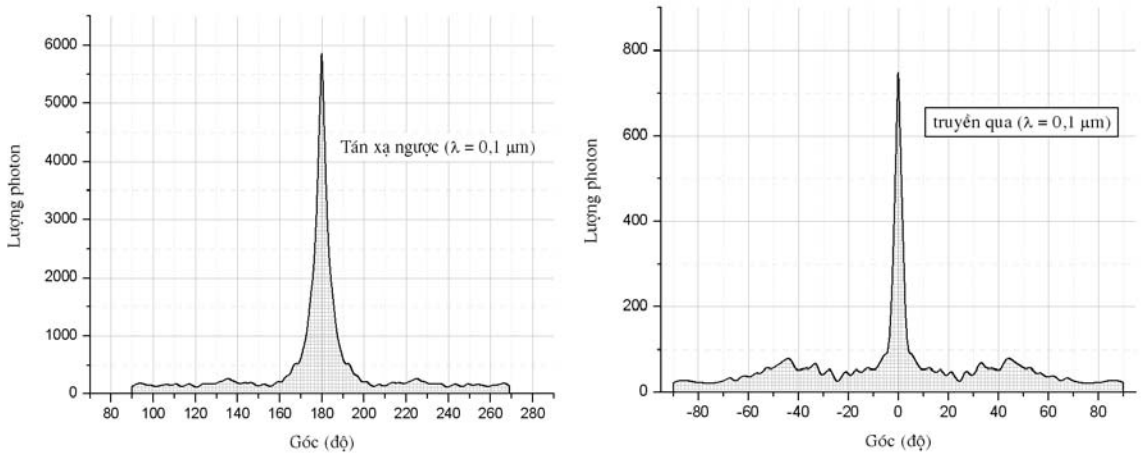


(a) (b)

Hình 2 : Mô phỏng 3 chiều vị trí điểm kết thúc hành trình của các gói photon

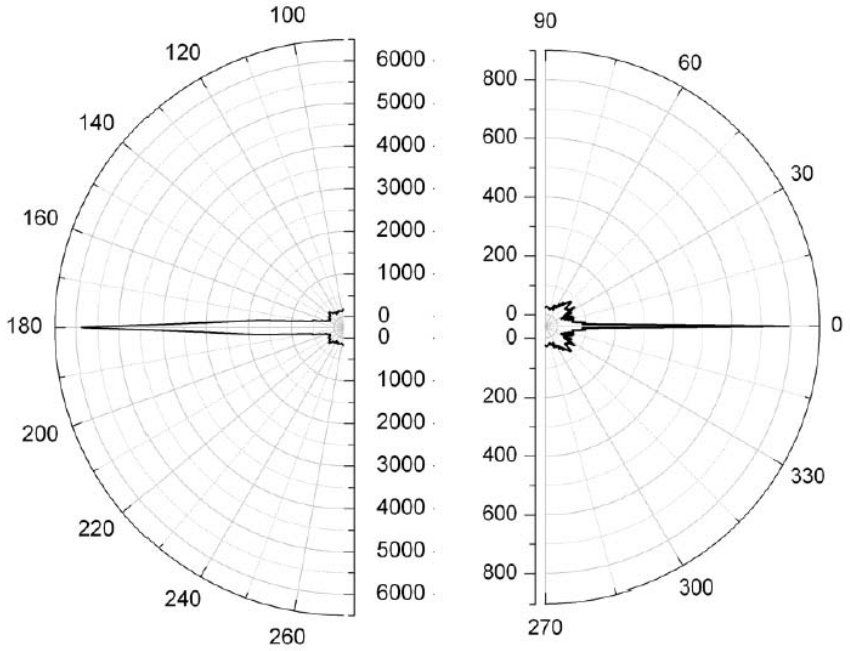
a) Đối với bước sóng $\lambda = 0{,}1\mu m$ (hấp thụ mạnh)

b) Đối với bước sóng $\lambda = 0{,}7\mu m$ (hầu như không hấp thụ)



Hình 3 : Biểu diễn giản đồ tán xạ đối với $\lambda = 0{,}1\mu m$ trong hệ tọa độ Decart

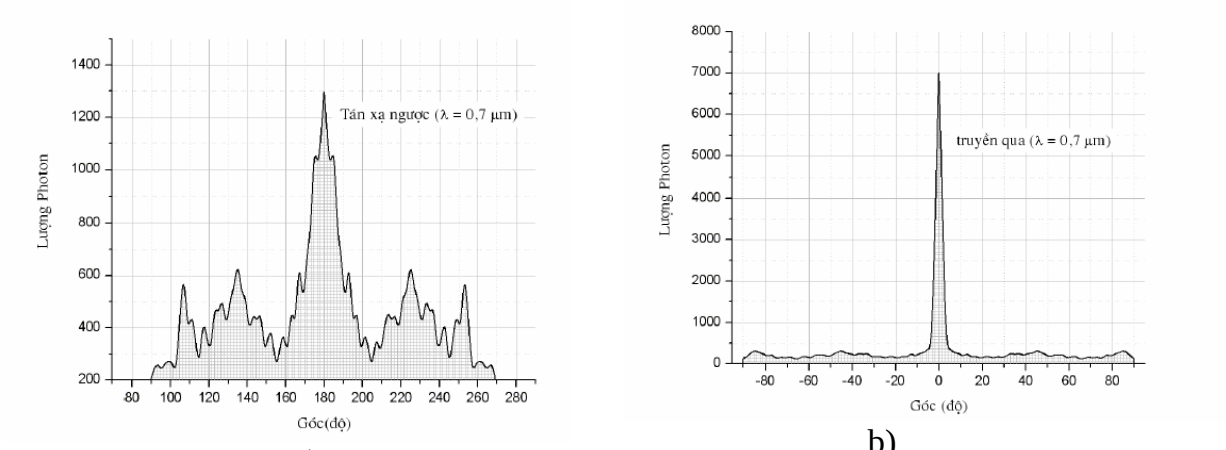
a)Tán xạ ngược; b)Tán xạ phía trước



a) b)

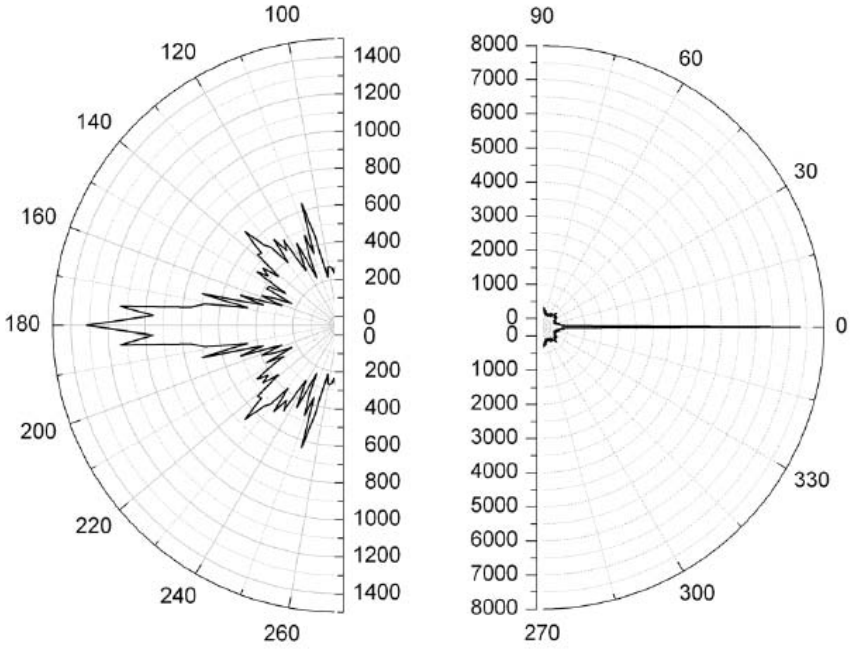
Hình 4 : Biểu diễn giản đồ tán xạ đối với $\lambda = 0{,}1\mu m$ trong hệ tọa độ cực
a) Tán xạ ngược; b) Tán xạ phía trước

Đối với bước sóng bị hấp thụ mạnh bởi nước($\lambda = 0{,}1\mu m$), các điểm kết thúc hành trình của photon phân bố chủ yếu trong khối xon khí cho thấy bức xạ laser bị hấp thụ khá nhiều. Giản đồ tán xạ của bức xạ laser có bước sóng $\lambda = 0{,}1\mu m$ khi truyền qua hệ tọa độ Descart và tọa độ cực. Các giản đồ cho thấy bức xạ laser bị tán xạ chủ yếu ở các góc 0^o và 180^o. Song cường độ tán xạ ngược lớn hơn cường độ tán xạ phía trước cỡ 10 lần. Đồng thời tán xạ cũng có biểu hiện ở hai vùng góc $\pm 40^o$ trong giản đồ tán xạ phía trước song không đáng kể.



a) b)

Hình 5 : Biểu diễn giản đồ tán xạ đối với $\lambda = 0{,}7\mu m$ trong hệ tọa độ Descart
a) Tán xạ ngược; b) Tán xạ phía trước



Hình 6 : Biểu diễn giản đồ tán xạ đối với $\lambda = 0{,}7\mu m$ trong hệ tọa độ cực
a) Tán xạ ngược; b) Tán xạ phía trước

Đối với bước sóng không bị hấp thụ bởi nước ($\lambda = 0{,}7\mu m$), các điểm kết thúc hành trình của photon không tồn tại trong khối xon khí cho thấy bức xạ laser hầu như không bị hấp thụ. Giản đồ tán xạ của bức xạ laser có bước sóng $\lambda = 0{,}7\mu m$ khi truyền qua khối xon khí được biểu diễn trong tọa độ Descart và tọa độ cực. Giản đồ tán xạ phía trước rất nhọn cho thấy bức xạ laser bị tán xạ tập trung ở góc 0^o với cường độ khá lớn. Giản đồ tán xạ ngược rất phức tạp với năm đỉnh cực đại và phân bố nhiều ở các góc 180^o, 135^o, 225^o. Tuy độ lớn của các đỉnh tán xạ ngược khá nhỏ, song cường độ tán xạ ngược lại lớn hơn nhiều lần so với tán xạ phía trước.

So sánh giữa tán xạ bị hấp thụ mạnh và tán xạ hầu như không bị hấp thụ ta thấy:

- Tán xạ ngược mạnh hơn hiều và tập trung ở góc 180^o đối với bức xạ bị hấp thụ mạnh. Trong khi đó tán xạ lại phân bố rải rác ở nhiều góc khác nhau đối với bức xạ không bị hấp thụ.
- Tán xạ phía trước đều tập trung ở góc 0^o song cường độ tán xạ phía trước đối với bức xạ bị hấp thụ mạnh nhỏ hơn rất nhiều so với bức xạ không bị hấp thụ.

Tài liệu tham khảo

1. Phạm Vũ Thịnh, Trần Thị Phúc, Đoàn Tùng Anh, *Mô phỏng sự lan truyền bức xạ laser trong môi trường xon khí bằng phương pháp Monte Carlo*, Hội nghị Vật lý Toàn Quốc 2005.
2. Wiscomb W., *Mie scattering calculations: Advances in Technique and Fast, Vector-*

speed Computer Codes - National center for atmospheric researc (NCAR Technical Note) June 1996

3. Wiscomb W.J. *Improve Mie Scattering algorithms* Appl.Opt.19. 1505-1509 1980
4. Wiscombe W.J. *Mie scattering calculations: advances in technique and fast, vector speed computer codes,* NCAR/TN-140+STR, National Center for Atmospheric Reseach, Boulder, USA, 1979.
5. A.M Borovikov, *Vật lý mây*, NXB Hydrometeo, 1961
6. Hust van de. H.C., *Light scattering by small particles*, New York. Wiley 1957.
7. Michael I. Mishchenko, L.D.Travis A. Lacis, *Scattering, Absorption and emission of light by small particles,* Goddard Institute for Space Studies, 2004

LASER BÁN DẪN ỨNG DỤNG TRONG NGHIÊN CỨU MÔI TRƯỜNG XON KHÍ VÀ MỘT SỐ KẾT QUẢ ĐẠT ĐƯỢC

Trần Thị Phúc[a], Vũ Văn Lực[b], Hà Công Nguyên[a], Lương Vũ Hải Nam[b]

[a)] Trung tâm Khoa học Kỹ thuật và Công nghệ Quân sự
17 Hoàng Sâm - Cầu Giấy - Hà Nội
[b)] Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt - Cầu Giấy - Hà Nội

Tóm tắt: Laser bán dẫn với các đặc tính mới như: độ rộng vạch phổ hẹp và bước sóng thay đổi được ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu quang phổ và nghiên cứu môi trường với các phép đo có độ nhạy và độ chính xác rất cao. Bài viết đưa ra một số kết quả nghiên cứu tạo laser bán dẫn phát đơn mode dọc và điều chỉnh được bước sóng và một số kết quả bước đầu sử dụng laser này trong nghiên cứu xon khí bằng phương pháp buồng cộng hưởng ngoài.

Từ khoá: *Aerosol, TDL, FMS; TECDL; DIAL; LIDAR*

1. Mở đầu

Để nghiên cứu môi trường xon khí cần xác định các đặc trưng hoá lý của các hạt xon khí như: nồng độ, thành phần hoá học, kích thước hạt, hàm phân bố theo kích thước, tiết diện tán xạ và cấu trúc phổ của chúng.

Có nhiều phương pháp sử dụng các hiệu ứng quang học để khảo sát các đặc tính của môi trường xon khí như: phương pháp quang phổ hấp thụ với kỹ thuật điều biến tần số FMS (Frequency Modulation Spectrocopy) [1] sử dụng laser bán dẫn điều chỉnh bước sóng - TDL [2] ; phương pháp hấp thụ vi sai DIAL (Differential Absorption Lidar); phương pháp tán xạ ngược với kỹ thuật LIDAR đa bước sóng (Multi-Light Detection and Ranging) [3,4]…

Laser bán dẫn với độ rộng vạch hẹp, điều chỉnh được bước sóng hoàn toàn có thể đáp ứng được các yêu cầu của các phương pháp trên, đặc biệt là phương pháp quang phổ điều biến tần số. Có nhiều cách để có thể đạt được laser với đặc tính như vậy và vấn đề này đã được quan tâm nghiên cứu ở nhiều cơ sở nghiên cứu khoa học trên thế giới.

Trong các bài viết [5, 6, 7], chúng tôi đã trình bày các kết quả đạt được trong nghiên cứu tạo laser bán dẫn có độ rộng vạch hẹp cỡ A^0 và điều chỉnh được bước sóng trong khoảng từ 4nm đến 11 nm bằng 3 phương pháp khác nhau, đặc biệt đã sử dụng phương pháp buồng cộng hưởng ngoài và kết cấu laser module. Phương pháp này lần đầu tiên được sử dụng tại Việt nam và chưa đề cập ở tài liệu nào. Bằng phương pháp này chúng ta dễ dàng khảo sát ảnh hưởng của môi trường xon khí tới đặc trưng công suất và cấu trúc phổ của laser bán dẫn buồng cộng hưởng ngoài. Từ

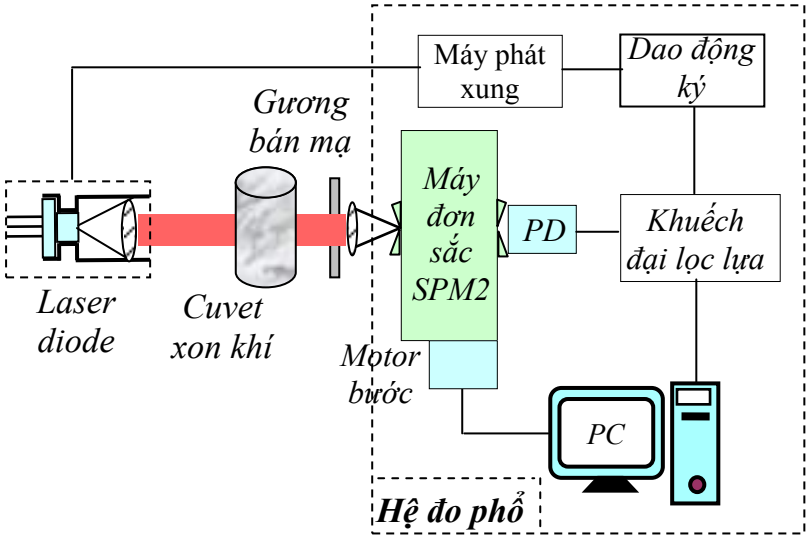
sự thay đổi đặc trưng công suất P(I) và cấu trúc phổ của laser qua môi trường xon khí chúng ta có thể biết nồng độ, thể loại xon khí… của môi trường đó.

2. Thực nghiệm

2.1. Hệ nghiên cứu ảnh hưởng của xon khí đến cấu trúc phổ của laser bán dẫn buồng cộng hưởng ngoài

Sơ đồ hệ thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của xon khí tới cấu trúc phổ của laser bán dẫn buồng cộng hưởng ngoài được thể hiện trên hình 1. Laser sử dụng trong hệ nghiên cứu này là laser diode phát ở vùng bước sóng λ = 670 nm có gắn Peltier và sensor nhiệt độ để giữ ổn định nhiệt và loại trừ các yếu tố thay đổi phổ theo nhiệt độ của laser.

Buồng cộng hưởng (BCH) ngoài của laser được tạo bởi mặt phát của chip laser và một gương bán mạ. Bức xạ laser được tạo thành chùm tia song song bằng một thấu kính hội tụ tiêu cự ngắn đi tới gương bán mạ. Điều chỉnh gương sao cho chùm tia laser sau khi tới gương sẽ có một phần phản xạ trở lại chip laser và một phần truyền qua. Phần phản xạ được đưa phản hồi trở lại chip laser để khống chế bước sóng phát laser trở thành bức xạ đơn mode dọc. Phần truyền qua được hội tụ vào khe máy đơn sắc SPM2.



Hình 1. Sơ đồ hệ nghiên cứu ảnh hưởng của xon khí đến cấu trúc phổ của laser diode bán dẫn BCH ngoài

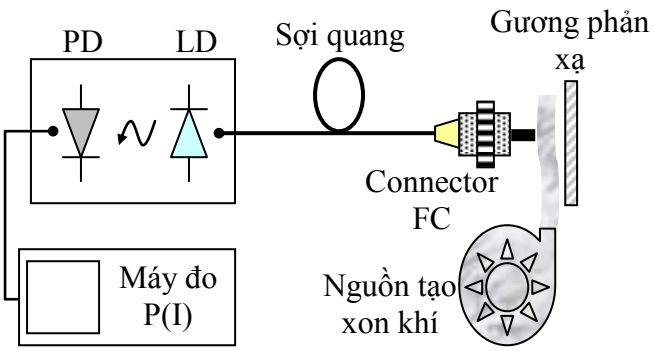
Do khả năng lọc phổ cao của buồng cộng hưởng này, bức xạ laser thu được có độ rộng vạch phổ hết sức hẹp (phổ laser chỉ tồn tại đơn mode dọc).

Mẫu xon khí cần nghiên cứu được chứa trong cuvet thuỷ tinh và đặt vào buồng cộng hưởng ngoài của laser. Bức xạ laser sau khi qua cuvet xon khí được truyền đến máy đơn sắc SPM 2 và được thu bằng photodiode đặt tại khe ra của máy đơn sắc. Tín hiệu thu được từ photodiode được đưa vào bộ khuếch đại lọc lựa và được đưa tới máy tính xử lý số liệu và phổ laser truyền qua môi trường xon khí được ghi lại trước và sau khi có hiệu ứng buồng cộng hưởng ngoài.

2.2. Hệ nghiên cứu ảnh hưởng của xon khí đến đặc trưng công suất P(I) của laser bán dẫn

Đặc trưng công suất là một đặc tính quan trọng của laser bán dẫn. Nghiên cứu ảnh hưởng của xon khí lên đặc trưng công suất P(I) của laser buồng cộng hưởng ngoài có ý nghĩa thực tiễn lớn. Sơ đồ nghiên cứu ảnh hưởng này được trình bày ở hình 2. Ở đây, kết cấu laser module được sử dụng, trong đó một mặt phát của laser

được ghép với một sợi quang, đầu còn lại của sợi quang là connector FC. Đầu connector được đặt sát gương phản xạ ngoài, hình thành một buồng cộng hưởng ngoài giữa gương phản xạ và mặt phát thứ hai của laser diode. Một photodiode được đặt trước mặt phát còn lại của chip laser nhằm thu bức xạ laser khi có hiệu ứng buồng cộng hưởng ngoài . Tín hiệu photodiode thu được chuyển tới máy đo đặc trưng P(I). Kết cấu laser module cho phép quan sát được đặc trưng công suất của laser trước và trong khi đưa xon khí vào buồng cộng hưởng ngoài.

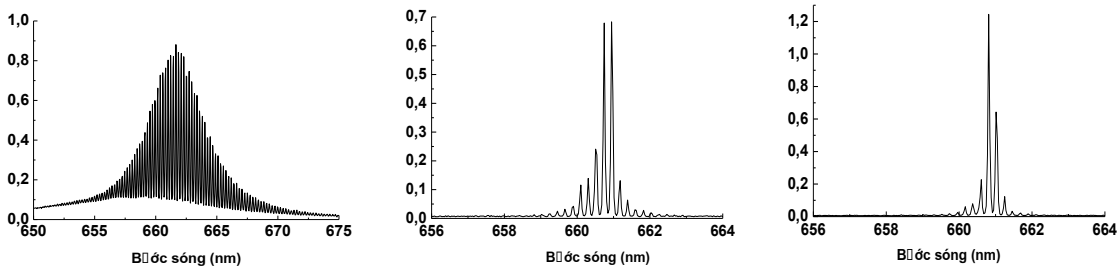


Hình 2. Hệ nghiên cứu đặc trưng P(I)

3. Kết quả và bàn luận

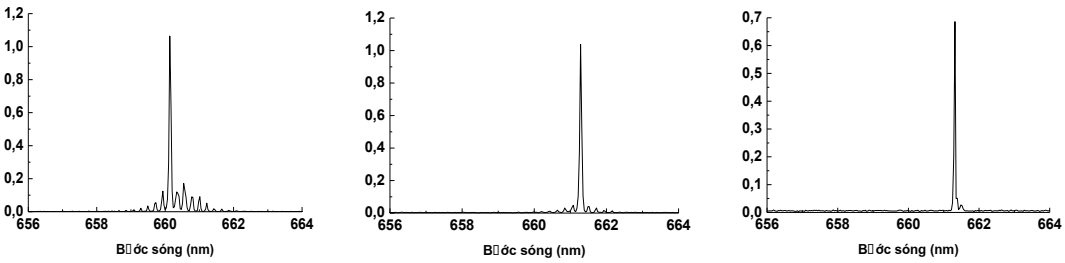
3.1. Ảnh hưởng của phản hồi quang đến cấu trúc phổ của laser diode

Trong sơ đồ thực nghiệm (hình 1) khi chưa có cuvet chứa xon khí, ta có hệ nghiên cứu ảnh hưởng của phản hồi quang tới cấu trúc phổ của laser diode. Trước khi tiến hành nghiên cứu chúng tôi khảo sát cấu trúc phổ của chip laser phát ở bước sóng λ = 670 nm sử dụng trong nghiên cứu. Tại các dòng kích dưới ngưỡng (a), sát ngưỡng (b) và trên ngưỡng (c) phát laser ta thu được cấu trúc phổ được thể hiện trên hình 3.



(a) *(b)* *(c)*

Hình 3. Cấu trúc phổ của của chip laser diode (λ = 670 nm) khi chưa có phản hồi ở các dòng bơm: a) I_{op} = 30 mA; b) I_{op} = 35 mA; c) I_{op} = 38 mA



(a) *(b)* *(c)*

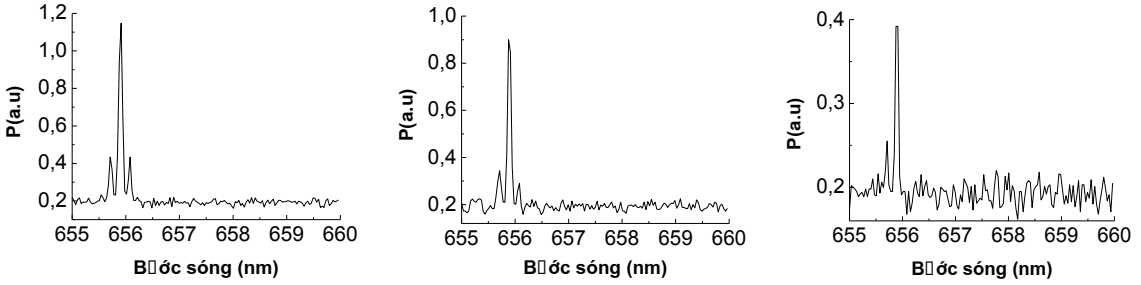
Hình 4. Cấu trúc phổ của của chip laser diode (= 670 nm) khi có phản hồi ở các dòng bơm: a) Iop = 30 mA; b) Iop = 35 mA; c) Iop = 38 mA

Một ưu điểm của laser diode bán dẫn là rất nhạy với bức xạ phản hồi trở lại được phát ra từ chính nó. Điều chỉnh bức xạ phản hồi trở lại laser từ gương cho đến khi có hiệu ứng phát một mode dọc, phổ laser được ghi lại nhờ hệ đo phổ ở các chế độ dòng nuôi laser khác nhau và kết quả được thể hiện trên hình 4.

So sánh kết quả từ hình 3 và hình 4 ta thấy: khi có phản hồi quang, số mode của laser giảm đi đáng kể so với không có phản hồi. Từ bức xạ phát đa mode dọc khi đạt được chế độ phản hồi tối ưu sẽ chỉ còn bức xạ phát đơn mode dọc.

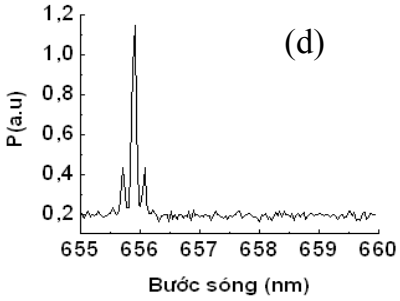
3.2. Phổ bức xạ laser bán dẫn khi truyền qua môi trường xon khí

Khảo sát sự ảnh hưởng tới cấu trúc phổ của laser bán dẫn khi truyền qua xon khí với các nồng độ khác nhau. Kết quả được thể hiện trên hình 5 dưới đây.



(a) (b) (c)

Hình 5. Phổ laser truyền qua cuvet thuỷ tinh chứa xon khí với nồng độ khác nhauvà không chứa xon khí



(d)

- Hình 5a: Cấu trúc phổ của laser khi truyền qua buồng thuỷ tinh không chứa xon khí gồm 3-4 mode dọc, bước sóng trung tâm vào khoảng 656 nm.
- Hình 5b: Khi laser truyền qua buồng chứa xon khí nồng độ thấp, cấu trúc phổ không thay đổi, song cường độ các mode giảm.
- Hình 5c: Khi laser truyền qua buồng chứa xon khí nồng độ cao hơn, phổ laser xuất hiện nhiễu nhiều và biến mất một mode dọc, song các mode còn lại không thay đổi.
- Khi rút hết xon khí ra khỏi buồng thuỷ tinh, phổ laser lại trở về trạng thái ban dầu như khi chưa có xon khí (Hình 5d).

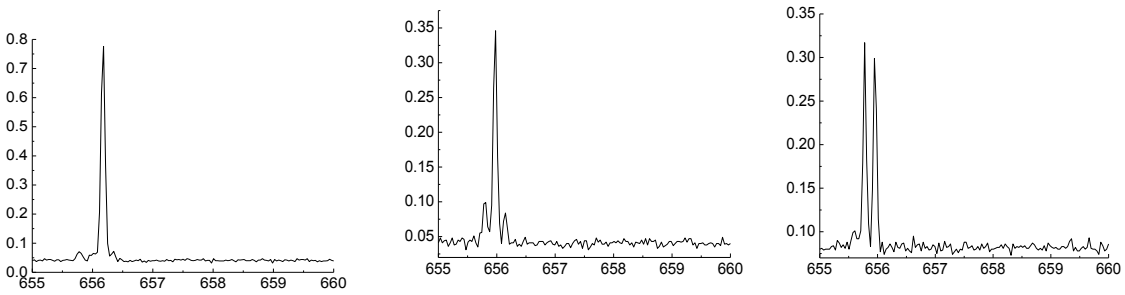
Như vậy, xon khí chỉ làm suy giảm cường độ phổ laser mà không làm thay đổi cấu trúc phổ của nó.

3.3. Cấu trúc phổ của laser diode khi đưa xol khí vào BCH ngoài

Tiếp tục khảo sát phổ laser khi đưa xon khí vào buồng cộng hưởng ngoài.

Hình 6a biểu diễn phổ laser BCH ngoài (phản hồi từ gương ngoài) với duy nhất một mode dọc. Bắt đầu đưa cuvet chứa xon khí với các nồng độ khác nhau vào BCH ngoài của laser rồi tiến hành ghi phổ (hình 6b). Kết quả cho thấy xuất hiện thêm 2 mode ở hai bên mode ban đầu.

Tiếp tục tăng nồng độ xon khí (Hình 6c) ta thấy cấu trúc phổ thay đổi rõ rệt: không còn cấu trúc 3



(a) (b) (c)

Hình 6: Cấu trúc phổ bức xạ laser
a) Khi có phản hồi; b)Khi có phản hồi và xon khí với nồng độ cao hơn
c) Khi có phản hồi và xon khí Khi có phản hồi và xon khí với nồng độ cao hơn

mode dọc như khi mới đưa xon khí vào mà trở thành 2 mode dọc có cường độ tương đương cạnh tranh nhau với độ rộng vạch rất hẹp (cỡ ~ $1A^0$).

Như vậy xon khí đã làm thay đổi cấu trúc phổ đơn mode dọc của laser bán dẫn buồng BCH ngoài. Khác với khi chưa có phản hồi, xon khí chỉ làm thay đổi cường độ vạch phổ mà không làm thay đổi cấu trúc phổ laser.

Để kiểm tra ảnh hưởng hấp thụ của xon khí (khói) lên cấu trúc phổ của laser BCH ngoài, chúng tôi đã đo phổ hấp thụ của khói bằng máy đo phổ khí Vector-22 (do Đức chế tạo). Kết quả cho thấy các đỉnh hấp thụ của các loại khói chủ yếu nằm ở vùng hồng ngoại xa ($\lambda > 2$ μm).

Như vậy, chỉ có thể là ánh sáng tán xạ từ các xon khí trong BCH ngoài phản hồi ngược trở lại laser làm thay đổi độ phẩm chất của BCH và do vậy làm thay đổi cấu trúc phổ laser.

Khi sử dụng các xon khí khác, cấu trúc phổ của laser cũng thay đổi khác nhau.

3.4. Ảnh hưởng của xon khí đến đặc trưng công suất của laser diode

Đặc trưng công suất của laser diode bán dẫn phụ thuộc vào dòng kích là đường đặc trưng hết sức quan trọng. Từ đường đặc trưng P(I) này chúng ta có thể biết được đặc tính cơ bản của laser diode.

Mặt khác, khi đưa xon khí vào buồng cộng hưởng ngoài: từ đường đặc trưng P(I) chúng ta tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường xon khí tới công suất của laser BCH ngoài.

Hình 7 dưới đây là kết quả thu được khí nghiên cứu đặc trưng công suất P(I) trong các trường hợp:

- Khi chưa có phản hồi từ gương ngoài;
- Khi có phản hồi từ gương ngoài;
- Khi có phản hồi và đưa xon khí vào BCH ngoài của laser.

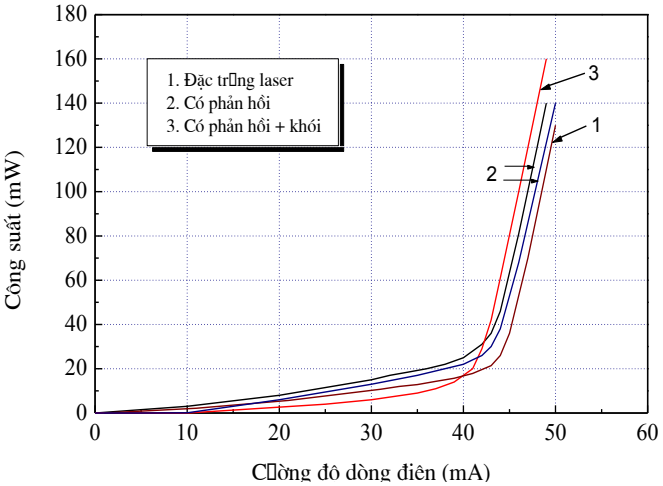
Từ đường đặc trưng ta thấy:

Khi chưa có phản hồi từ gương ngoài (***đường 1***): dòng ngưỡng phát của laser là lớn nhất (I_{th} = 43 mA);

Khi có phản hồi từ gương ngoài (***đường 3***): dòng ngưỡng phát của laser giảm 3 mA so với khi chưa có phản hồi (I_{th} = 40 mA);

Điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và thực nghiệm. Nguyên nhân là độ phẩm chất của buồng cộng hưởng tăng khi có ảnh hưởng do phản hồi

Khi đưa xon khí vào buồng cộng hưởng ngoài (***đường 2***) với nồng độ hết sức nhỏ đã làm cho dòng ngưỡng tăng lên nhưng vẫn nhỏ hơn so với khi chưa có phản hồi. Điều đó chứng tỏ độ phẩm chất của buồng cộng hưởng ngoài giảm khi đưa xon khí vào.



Hình 7. Đặc trưng công suất P(I) của laser diode:
1. *Không có phản hồi;*
2. *Có phản hồi từ gương ngoài*
3. *Có phản hồi và đưa xon khí vào BCH*

Kết quả này có ý nghĩa to lớn trong việc ứng dụng để chế tạo máy đo mật độ xon khí ngoài hiện trường khá đơn giản bằng cách:

- Đo đặc trưng công suất laser với một loại xon khí đã biết và nồng độ xon khí cho trước và tạo ra một Atlas số liệu;
- Đo đặc trưng công suất với xon khí ngoài hiện trường;
- So sánh với Atlas suy ra nồng độ xon khí.

4. Kết luận

Bằng phương pháp Laser bán dẫn buồng cộng hưởng ngoài đã bước đầu nghiên cứu được một vài đặc tính của xon khí như: cấu trúc phổ, thể loại, nồng độ xon khí…Với những kết quả ban đầu đạt được đã mở ra triển vọng cho việc nghiên cứu, chế tạo thiết bị phát hiện xon khí lạ và đo nồng độ đơn giản với độ chính xác cao.

Tài liệu tham khảo:

1. Avestisov.V.G, Kauranen P, "*High-resolution absorption measurments by use of two-tone frequency-modulation spectroscopy with diode lasers*", App. Opt. 36, (1997).
2. Amann M.C, J. Buus *"Tunable Laser Diodes",* Artech House, Boston, 1998
3. Chudzynski.S, A. Czyzewski, "*Multiwavelength lidar for measurements of atmospheric aerosol*", Optics and Laser in Engineering 37 (2002) 91-99.
4. Frejafon E., "*Quang phổ và kỹ thuật LIDAR ứng dụng trong nghiên cứu khí quyển*". Quang phổ và Ứng dụng (2000), tr 163 – 192.
5. H.C.Nguyên, T.T.Phúc, V.V.Lực "*Nghiên cứu vật lý và công nghệ laser module phát một tần số trên cơ sở module khuếch đại có phản hồi quang*". Proceeding Hội nghị Vật lý Chất rắn -2003, tr 393-398 .
6. T.T.Phúc, V.V.Lực, L.V.H.Nam, V.N.Hải "*Dịch phổ đơn mode một tần số của laser module dạng khuếch đại cộng hưởng có bơm ngoài*". Proceeding Hội nghị Vật lý Chất rắn -2003, tr 378-383.
7. H.C.Nguyên, T.T.Phúc, V.V.Lực, P.V.Thịnh "*Nghiên cứu xon khí dựa trên laser module với phản hồi quang và bơm ngoài phát một tần số và thay đổi bước sóng*". Hội nghị Vật lý toàn quốc 2005.

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT SUY GIẢM CƯỜNG ĐỘ LASER KHI TRUYỀN QUA MÔI TRƯỜNG XOL KHÍ

Bùi Thị Thanh Lan[a], Chu Đình Thúy[b], Lê Hồng Khiêm[b]

a)Trường Đại học Mỏ-Địa chất, Đông Ngạc, Từ Liêm, Hà Nội
b)Viện Khoa học và Công Nghệ Việt Nam

Tóm tắt: Sự truyền và suy giảm cường độ của chùm laser được khảo sát dựa trên lý thuyết Mie. Các tính chất suy giảm của chùm laser khi truyền qua môi trường xol khí có thể tìm thấy nhờ thực nghiệm và tính toán mô phỏng. Các thông số suy giảm cường độ được xác định bằng kỹ thuật nghịch đảo trong mô phỏng Monte Carlo. Một số kết quả nghiên cứu môi trường bụi than trong trường hợp môi trường quang học mỏng được trình bày trong bài này.

1. Mở đầu

Do có khả năng ứng dụng cao nên các đặc trưng tán xạ và suy giảm của chùm laser có phân bố năng lượng dạng Gauss đã được nhiều người quan tâm nghiên cứu [1-6]. Các nghiên cứu khảo sát và ứng dụng tán xạ của chùm laser phân bố Gauss được phát triển dựa trên lý thuyết tán xạ Mie[7].

1.1. Một số đặc trưng suy giảm

Hiện tượng suy giảm không những phụ thuộc vào tính chất, mật độ hạt tán xạ mà còn phụ thuộc vào quãng đường truyền của chùm laser trong môi trường. Có thể nói độ sâu quang học là tổng của hệ số suy giảm trên toàn bộ quãng đường truyền. Trong trường hợp tổng quát độ sâu quang học phụ thuộc vào hệ số suy giảm $\mu[\lambda,r(l)]$ theo qui luật sau:

$$\tau = \int_0^L \mu[\lambda,r(l)]dl \qquad (1)$$

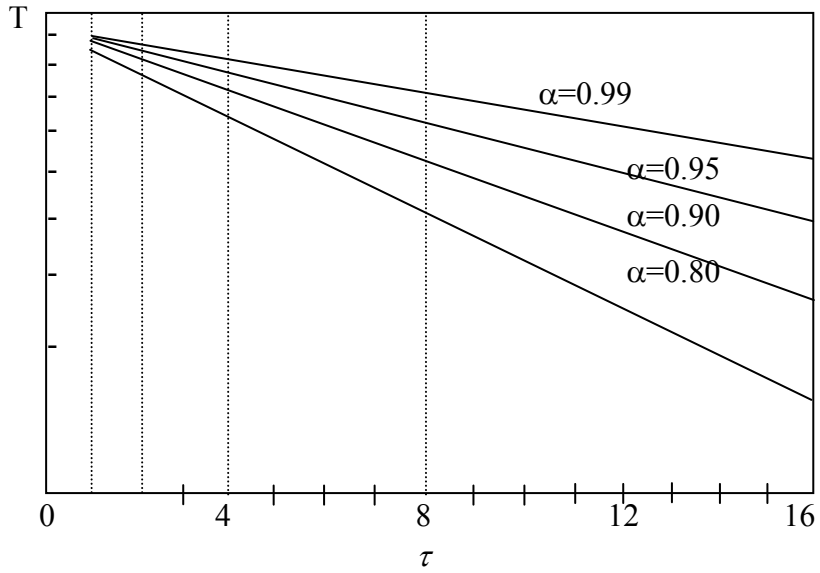
Theo R. Graaff và cộng sự thì năng lượng truyền qua phụ thuộc vào độ sâu quang học và năng suất tán xạ đơn được mô tả ở trên hình 1.1 [1]. Hiện tượng suy giảm laser tăng theo độ sâu quang học. Nếu hệ số suy giảm không đổi thì có thể nói năng lượng truyền qua giảm theo quãng đường truyền.

Năng lượng truyền qua cũng phụ thuộc vào khả năng tán xạ của một photon khi truyền qua môi trường, được đặc trưng bằng đại lượng năng suất tán xạ đơn α.

Năng suất tán xạ đơn α bằng tỷ số giữa hệ số tán xạ và hệ số suy giảm:

$$\alpha = \mu_s / \mu \qquad (2)$$

Trên hình 1 cho thấy sự phụ thuộc của năng lượng truyền qua theo năng suất tán xạ. Nếu hệ số suy giảm không đổi thì có thể nói năng lượng truyền qua tăng theo hệ số tán xạ, có thể nói theo cách khác là khi hệ số tán xạ lớn hơn hệ số hấp thụ.



Hình 1. Năng lượng truyền qua toàn phần T phụ thuộc vào độ sâu quang học τ và năng suất tán xạ đơn α

1.2. Mô hình chùm tia hai nhánh của Van de Hulst

Trong mô hình giải tích của Van de Hulst ánh sáng tán xạ được chia thành hai thành phần: tán xạ hoàn toàn phía trước và hoàn toàn phía sau, tức là đưa bài toán tán xạ ba chiều trong không gian về bài toán tán xạ một chiều.

Ưu điểm của mô hình tán xạ Van de Hulst là cho biết đầy đủ sự phụ thuộc của phổ truyền qua và phản xạ vào các yếu tố đặc trưng cho đa tán xạ, đó là năng suất tán xạ đơn $\alpha(\lambda)$, độ sâu quang học $\tau(\lambda)$ và thông số đối xứng $g(\lambda)$ (tức là cosin trung bình của góc tán xạ đơn). Trong các công thức thường bỏ qua sự phụ thuộc vào bước sóng cho đơn giản các ký hiệu.

Mô hình Van de Hulst cho các công thức tính phổ truyền qua $D_T(\tau,\alpha,g)$ và phản xạ $D_R(\tau,\alpha,g)$ trong các trường hợp khác nhau của bài toán tán xạ: tán xạ đẳng hướng và bất đẳng hướng trong môi trường quang học mỏng và dày. Chúng tôi xét môi trường các mẫu bụi than thực nghiệm là môi trường quang học mỏng, có độ sâu quang học $\tau < 5$. Do đó chúng tôi nghiên cứu áp dụng mô hình chùm tia hai nhánh của Van de Hulst trong trường hợp tán xạ bất đẳng hướng của môi trường quang học mỏng.

1.3. Trường hợp tán xạ bất đẳng hướng trong môi trường quang học mỏng

Phổ truyền qua $D_T(\tau,\alpha,g)$ đối với môi trường quang học mỏng được tính theo mô hình Van de Hulst như sau [3]:

$$D_T(\tau,\alpha,g) = \frac{I(\tau,\alpha,g)}{I_0} = \frac{2}{2(1+\tau) - \alpha\tau(1+g)} \qquad (3)$$

trong đó $I(\tau,\alpha,g)$: cường độ tán xạ toàn phần phía trước, I_0 : cường độ chùm tới.

Khi $g = 1$, tức là chỉ có tán xạ phía trước thì phổ truyền qua có kết quả:

$$D_T(\tau,\alpha,g=1) = \exp[-(1-\alpha)\tau] \qquad (4)$$

Trong trường hợp trên mà độ sâu quang học τ nhỏ thì phổ truyền qua tính được như sau:

$$D_T(\tau,\alpha,g=1) = 1/[1 + (1 - \alpha)\tau] \quad (5)$$

Trong trường hợp lớp quang học mỏng có độ sâu quang học nhỏ $\tau_<$ thoả mãn điều kiện $\tau[(1- \alpha)(1-\alpha g)^{1/2}] << 1$, có công thức tính phổ phản xạ $D_R(\tau_<, \alpha, g)$:

$$D_R(\tau_<, \alpha, g) = \frac{(1- g)\ \alpha\tau}{2 - [\alpha\ (1+g)-2]\ \tau} \quad (6)$$

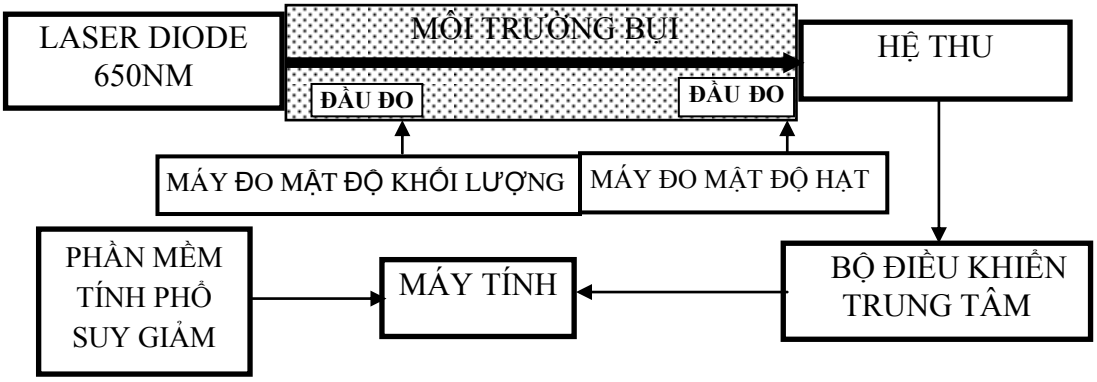
2. Kết quả

2.1. Thực nghiệm đo phổ truyền qua và phổ suy giảm.

Trên hình 2 cho thấy sơ đồ thực nghiệm đo truyền qua. Nguồn bức xạ laser bán dẫn *650 nm* phát bức xạ liên tục được truyền qua môi trường bụi than. Công suất laser là *5mw*. Trong buồng bụi kích thước *1mx1mx3m* có đặt các đầu đo mật độ khối lượng bụi và mật độ hạt bụi.

Trong thực nghiệm khảo sát PSG chúng tôi sử dụng máy đo mật độ bụi TDA-2G phát hiện các hạt có kích thước trong khoảng *0,1- 600 μm*, có nồng độ phát hiện trong khoảng *0,00005-120 μg/l*. Hệ thu được đặt đối diện với nguồn phát. Tín hiệu quang được chuyển đổi thành tín hiệu điện và được số hoá để đưa vào máy tính.

Các lệnh điều khiển được cài đặt nhằm đồng bộ giữa tốc độ thu tín hiệu và tốc độ nhập dữ liệu vào máy tính. Một phần mềm mô phỏng Monte Carlo sử dụng kỹ thuật nghịch đảo được viết để tính các đặc trưng suy giảm ở dạng số và đồ thị.



Hình 2. Sơ đồ xác định phổ truyền qua và hấp thụ trong môi trường bụi than

2.2. Mô phỏng quá trình lan truyền chùm laser

Để mô phỏng vận chuyển của chùm tia laser qua môi trường chúng tôi xét từng photon phát ra từ nguồn. Các khả năng tương tác của một photon với môi trường trong buồng bụi thực nghiệm như sau:

- Photon va chạm với các hạt tán xạ, có thể xảy ra các hiện tượng tán xạ hoặc hấp thụ.
- Photon đến mặt bao môi trường và xảy ra hiện tượng phản xạ và khúc xạ. Với góc tới thích hợp photon có thể thoát ra khỏi môi trường hoặc phản xạ toàn phần.

- Photon tới đầu thu và bị hấp thụ.

Việc mô phỏng quá trình lan truyền của photon được tiếp tục cho đến khi hoặc nó tới đầu thu, hoặc nó thoát ra khỏi môi trường.

Trong chương trình mô phỏng chúng tôi sử dụng các thuật toán đã công bố của các tác giả R.R. Meier và cộng sự [3], R.Graaff và cộng sự [4]. Chi tiết những bước cơ bản trong chương trình mô phỏng của chúng tôi đã được trình bày trong các bài báo đã công bố [5,6].

Kết quả mô phỏng được so sánh với giá trị thực nghiệm để xác định giá trị thông số đối xứng và năng suất tán xạ đơn phù hợp nhất với các giá trị thực nghiệm. Mẫu bụi thực nghiệm 1 có kết quả $\alpha = 0,83$ và $g = 0,75$. Kết quả mô phỏng mẫu bụi 2 xác định giá trị năng suất tán xạ và thông số đối xứng là: $\alpha = 0,77$, $g=0,9$.

Mẫu bụi 1 có nồng độ than nhỏ hơn mẫu bụi 2, nó có năng suất tán xạ đơn lớn hơn. Như vậy hiện tượng hấp thụ tăng trong môi trường có nồng độ than cao. Thừa số đối xứng của mẫu bụi có nồng độ than nhỏ hơn thì nhỏ hơn. Như vậy tính bất đẳng hướng tăng theo nồng độ than.

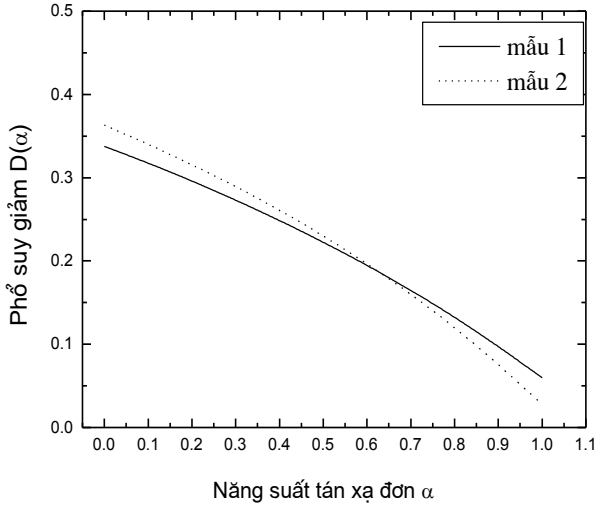
Sai số giữa kết quả mô phỏng và kết quả thực nghiệm vào khoảng 10% và nằm trong khoảng sai số cho phép của kỹ thuật mô phỏng. Điều đó chứng tỏ các thuật toán áp dụng cho chương trình mô hình hoá là phù hợp.

2.3. Khảo sát vai trò của năng suất tán xạ đơn

Sử dụng mô hình tán xạ chùm tia hai nhánh của Van de Hulst có phổ hấp thụ hay phổ suy giảm (PSG) được tính như sau [1]:

$$D(\tau,\alpha,g) = \frac{2\tau - \alpha\tau(1+g)}{2(1+\tau) - \alpha\tau(1+g)} \qquad (7)$$

Năng suất tán xạ đơn đặc trưng cho khả năng không bị hấp thụ của bức xạ trong môi trường bụi. Trong môi trường chỉ có hiện tượng tán xạ mà không có hiện tượng hấp thụ thì năng suất tán xạ đơn bằng 1. Hình 3 mô tả sự phụ thuộc của PSG truyền qua mẫu bụi than 1 và 2 theo năng suất tán xạ đơn. PSG có giá trị cực đại khi α rất nhỏ khi chỉ có hiện tượng hấp thụ,đạt giá trị cực tiểu khi $\alpha = 1$ khi chỉ có hiện tượng tán xạ.



Hình 3. Sự phụ thuộc của PSG theo năng suất tán xạ đơn
mẫu 1: g = 0,75, τ=0,51; mẫu 2: g = 0,9, τ = 0,57

3. Kết luận

Sự thay đổi mật độ hạt do động học sol khí và bụi và gây ra sự thay đổi ảnh hưởng đa tán xạ đối với hiện tượng suy giảm cường độ. Bằng mô hình của Van de Hulst có thể khảo sát tốc độ biến đổi của PSG theo một số đặc trưng suy giảm do đa tán xạ. Đó cũng chính là cơ sở khoa học để nghiên cứu đánh giá các thông số của môi trường.

Tài liệu tham khảo

1. Avishai Ben-David (1993), "Wavelength dependence of backscattering and extinction of kaolin dust at CO_2 laser wavelengths: effect of multiple scattering". Applied Optics, Vol. 32 (9), pp. 1598-1605.
2. R. A. J. Groenhuis et al. (1983), " Scattering and absorption of turbid materials determined from reflection measurement. 2: Measuring method and calibration", Applied Optics, Vol.22, (No.16), 2463 -2461.
3. R.R.Meier, J-S.Lee, and D.E.Anderson, "Atmospheric scattering of middle UV radiation from an internal source", Applied Optics, Vol.17, (No.20), 3216-3225.
4. R. Graaf et al. (1993), " Condensed Monte Carlo simulation for the description of light transport", Applied Optics, Vol.32, (No.4), 426 - 434 .
5. Bui thi Thanh Lan, Chu Dinh Thuy, Le Hong Khiem (2001) " Monte Carlo investigation of the spectral extinction", Communication in Physics, Vol 11, N.4, 230-238.
6. Bui thi Thanh Lan, Chu Dinh Thuy, Le Hong Khiem (2001) " Simulation of the 650nm diode laser propagation in the artificial dust ", Proceeding of the fifth National Conference of Physics.
7. Max Born et al (1997), *Electromagnetic Theory of Propagation Inteference and Diffraction of Light*, Sixth edition, Cambridge University.

MÔ PHỎNG VÀ KHẢO SÁT ALBEDO QUANG HỌC MÔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP MONTE CARLO

Huỳnh Quang Linh[a*], Huỳnh Thị Thu Thuỷ[b], Trương Thị Minh Uyên[c]

[a)] *Khoa Khoa học Ứng dụng, trường Đại học Bách khoa, ĐHQG TP.HCM*
[b)] *Khoa Vật lý, trường Đại học Đà lạt*
[c)] *Khoa Vật lý, trường Đại học Sư phạm TP. HCM*

Tóm tắt: Trong hơn 20 năm qua phổ quang học mô tán xạ ngược (albedo) là một vấn đề thời sự với những ứng dụng hiển thị hình ảnh y sinh đáng kể như phương pháp chụp cắt lớp quang học kết hợp (OCT), thiết bị nhận biết nhanh xuất huyết não hoặc khối u bằng laser bán dẫn công suất thấp vv… Cho nên nghiên cứu cơ chế vật lý tạo ảnh tán xạ ngược là rất cần thiết để nâng cao độ tin cậy của các ứng dụng. Bài báo này giới thiệu một số kết quả ban đầu mô phỏng bằng phương pháp Monte Carlo sự thay đổi của albedo quang học mô vào bước sóng photon, vào độ dày của mô, phân bố năng lượng của photon trong albedo và hình ảnh phổ albedo một số mô hình mô không đồng nhất đơn giản nhằm tạo cơ sở cho những mô phỏng phức hợp gần với thực tế hơn.

Từ khóa: *albedo quang học mô, tán xạ ngược quang học, mô phỏng Monte Carlo*

1. Giới thiệu

Trong nhiều năm trước đây, khi bức xạ photon năng lượng cao (tia gamma, tia X) và bức xạ hạt nhân được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, việc khảo sát sự tương tác của bức xạ ion hoá với vật chất nói chung và với cơ thể sinh học nói riêng đã được tiến hành một cách tỉ mỉ, toàn diện và có hệ thống nhằm trước nhất xác định mức độ an toàn đối với mọi người tiếp xúc, làm việc hoặc sống trong môi trường bức xạ và sau là khai thác những khả năng ứng dụng dựa vào sự thay đổi các tính chất lý, hoá, sinh học của vật chất dưới tác dụng của bức xạ. Sự tương tác đó được khảo sát thông qua số lượng cũng như năng lượng phần bức xạ truyền qua, phần bức xạ bị hấp thụ, bức xạ tán xạ và đặc biệt phần bức xạ tán xạ ngược (góc tán xạ lớn hơn 90^0) mà người ta thường gọi là albedo. Albedo của bức xạ ion hoá, đặc biệt albedo của photon năng lượng cao được quan tâm trong kỹ thuật tạo ảnh X quang, trong ứng dụng đo lường độ dày, thăm dò khuyết tật bằng phương pháp không phá huỷ, khảo sát cấu trúc vật liệu, ứng dụng thăm dò địa hình môi trường vv…

Riêng đối với photon năng lượng thấp, cụ thể đối với ánh sáng, với tính phân kỳ lớn, khả năng xuyên sâu kém nên chưa thể có khả năng ứng dụng gì lớn cho đến khi xuất hiện laser như một nguồn sáng kết hợp với chùm tia có tính hội tụ cao và mật

* E-mail: huynhqlinh@hcmut.edu.vn

độ công suất đủ lớn, photon năng lượng thấp trở thành một công cụ đắc lực cho những ứng dụng tầm cỡ vào thực tế. Điều đó thực sự đã bắt đầu nở rộ từ những năm 1990 và đã đạt được nhiều kết quả nổi bật cho đến nay trong những ứng dụng gia công vật liệu chính xác bằng laser, ứng dụng thông tin quang học (cáp quang, máy tính quang học), chẩn đoán hình ảnh, ứng dụng trị liệu trong y học vv…

Riêng trong lĩnh vực chẩn đóan hình ảnh, phần tán xạ của photon nói chung trong môi trường chất và albedo của chúng nói riêng đóng một vai trò quan trọng trong việc tạo ra tín hiệu hữu ích để tái tạo thông tin hình ảnh. Trong lĩnh vực này, trong hai thập niên gần đây, với sự hỗ trợ của máy tính người ta đã nghiên cứu sâu về mặt lý thuyết cũng như triển khai ứng dụng và chế tạo được những thiết bị hiện đại có tính thực tiễn lớn, đặc biệt kể đến các phương pháp cắt lớp quang học tán xạ (diffusion optical tomography – DOT) và kết hợp (optical coherent tomography – OCT) [1, 3, 3, 4, 5]. Kết quả công nghệ của phương pháp DOT là những thiết bị chẩn đoán hình ảnh sử dụng trong y học: thiết bị phát hiện nhanh u não hoặc xuất huyết não dựa vào nguyên lý albedo, thiết bị cắt lớp quang học chức năng não, tuyến vú vv… Các thiết bị này có độ an toàn cao so với các thiết bị tương tự sử dụng bức xạ ion hoá. Còn kết quả công nghệ của phương pháp OCT là thiết bị kính hiển vi quang học kết hợp (optical coherent microscope) được sử dụng trong khảo sát cấu trúc lớp ở mức độ vài chục nm các mô sống và tổ chức sống, trong nghiên cứu vật liệu.

Trong các phương pháp trên, việc khảo sát chi tiết tính chất vật lý của bức xạ tán xạ luôn vẫn là vấn đề thời sự nhằm nâng cao độ chính xác và mức độ tin cậy của các hình ảnh tái tạo được và cho đến nay, người ta vẫn phải chấp nhận những kết quả bán thực nghiệm với sự trợ giúp của các thuật toán xử lý hình ảnh bằng máy tính. Đặc biệt trong việc xử lý albedo để khảo sát cấu trúc vật chất ở một độ sâu nhất định dưới bề mặt (như trong ứng dụng phát hiện xuất huyết, khối u …), người ta vẫn chưa yên tâm với những kết quả đạt được hiện nay. Một trong những phương pháp tiếp cận khảo sát vấn đề chính là sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo để tái hiện cơ chế vật lý sự tạo phổ albedo so sánh với thực nghiệm nhằm đưa ra phương pháp cải tiến.

Trong tinh thần đó, bài báo này trình bày một số kết quả sử dụng phương pháp Monte Carlo để mô phỏng và khảo sát một số tính chất và sự phân bố của số photon phản xạ ngược, tức là khảo sát albedo của ánh sáng chiếu tới trong sự phụ thuộc các bước sóng khác nhau của photon, các độ dày khác nhau của lớp mô, khảo sát phân bố năng lượng vv… Phương pháp đã sử dụng khả năng phát sinh số ngẫu nhiên của máy tính để mô phỏng các quá trình tương tác của photon với năng lượng khác nhau bên trong các mô hình mô phỏng các đối tượng thực tiễn. Một chương trình máy tính dễ sử dụng, dễ thay đổi các thông số, thực hiện nhanh sẽ góp phần thiết thực cho việc tiến hành mô hình hoá chùm photon trong các mô khác nhau, da có nồng độ sắc tố khác nhau với bước sóng của chùm tia khác nhau. Trên cơ sở các kết quả thu được từ việc mô hình hoá, có thể lí giải cơ chế tương tác của chùm laser lên mô sống, phát hiện và chẩn đoán những khuyết tật và bất thường trong cơ quan và việc tối ưu hoá bước sóng photon, công suất và thời gian chiếu khi chế tạo các thiết bị laser ứng dụng albedo quang học.

2. MÔ TẢ CHƯƠNG TRÌNH MÔ PHỎNG ALBEDO QUANG HỌC MÔ

Tham khảo các chương trình Monte Carlo mô phỏng quá trình truyền ánh sáng (photon năng lượng thấp) trong môi trường mô [6, 7, 8], chương trình mô phỏng albedo quang học mô đã được xây dựng theo các bước cơ bản sau:

2.1. Mô phỏng chùm photon tới

Chùm laser chiếu tới được mô phỏng là một chùm có phân bố đồng nhất hoặc dạng Gauss chiếu thẳng góc với bề mặt da. Khi khảo sát ảnh albedo của một đối tượng không đồng nhất, kích thước chùm sẽ phủ lớn hơn kích thước vật thể. Mỗi photon được ấn định một trọng số (đại diện cho năng lượng) ban đầu là W=1.

2.2. Xác định đường đi của photon

Mỗi photon có một quãng đường tự do trung bình khác nhau. Theo định luật Beer, hàm mật độ xác suất theo s là: $p(s) = \mu_t . e^{-\mu_t . s}$. Theo phương pháp hàm ngược, tạo một số ngẫu nhiên $\lambda \in [0,1]$, có thể tính quãng đường trung bình ngẫu nhiên theo :

$$s = \frac{-\ln(1-\lambda)}{\mu_t} = \frac{-\ln\lambda}{\mu_t}$$

Trong đó $\mu_t = \mu_a + \mu_s$: hệ số tắt dần, μ_a : hệ số hấp thụ, μ_s : hệ số tán xạ.

2.3. Xác định vị trí mới của photon

Vị trí tương tác đầu tiên là vị trí khi photon bắt đầu đi vào vật và đi được một quãng đường tự do trung bình s. Khi đó vị trí tương tác đầu tiên của photon được tính:

$$x \therefore x + \mu_x * s$$
$$y \therefore y + \mu_y * s$$
$$z \therefore z + \mu_z * s$$

Trong đó x,y,z là vị trí ban đầu của photon, μ_x, μ_y, μ_z là cosin chỉ phương ban đầu của photon.

2.4. Sự hấp thu photon

Cứ mỗi lần photon thực hiện một bước đi, trọng số của nó giảm đi do sự truyền năng lượng cho môi trường một lượng tương ứng:

$$\Delta W = W \frac{\mu_a}{\mu_t}$$

Do đó trọng số mới của photon ở toạ độ mới là:

$$W \therefore W\left(1 - \frac{\mu_a}{\mu_t}\right) = W\left(\frac{\mu_t - \mu_a}{\mu_t}\right) = W\frac{\mu_s}{\mu_t}$$

2.5. Phản xạ hay truyền qua tại biên

Trong suốt quá trình di chuyển, photon có thể di chuyển qua biên của một số mặt phân cách hai môi trường khác nhau. Photon có thể đi qua hoặc phản xạ lại tuỳ thuộc vào điều kiện phản xạ toàn phần tại biên [7].

2.6. Chấm dứt photon

Khi trọng số của photon nhỏ hơn một giá trị ngưỡng W_{th}, photon xem như bị hấp thụ tại chỗ. Nhưng để bảo toàn năng lượng, một kỹ thuật roulette [6] được dùng để kết thúc photon, kỹ thuật roulette sẽ cho photon một cơ hội sống sót trong *m* cơ hội với trọng số là *m*W. Nếu số ngẫu nhiên không cho photon cơ hội đó photon sẽ kết thúc. Một số ngẫu nhiên λ trong khoảng [0,1] sẽ được chọn. Trọng số của photon sẽ là:

$$W :\!\!\therefore \begin{cases} mW, & \lambda \le 1/m \\ 0, & \lambda > 1/m \end{cases}$$

2.7. Sự tán xạ của photon

Tại mỗi vị trí tương tác, do tán xạ quỹ đạo photon sẽ bị lệch đi một góc θ trong khoảng $[0, \pi]$. Hàm phân bố mật độ của $\cos(\theta)$, được miêu tả bởi một hàm tán xạ do Henyey và Greenstein đề nghị [9]:

$$p(\cos\theta) = \frac{1-g^2}{2\left(1+g^2-2g\cos\theta\right)}$$

Với g là hệ số bất đẳng hướng thay đổi theo mội trường chất. Dùng phương pháp hàm ngược có thể tính ngẫu nhiên giá trị $\cos(\theta)$ tại một vị trí tương tác nào đó.
Từ đó có thể tính được hướng đi mới của photon dựa vào công thức sau:

$$\mu_x' = \frac{\sin\theta}{\sqrt{1-\mu_z^2}}\left(\mu_x\mu_z\cos\phi - \mu_y\sin\phi\right) + \mu_x\cos\theta$$

$$\mu_y' = \frac{\sin\theta}{\sqrt{1-\mu_z^2}}\left(\mu_y\mu_z\cos\phi + \mu_x\sin\phi\right) + \mu_y\cos\theta$$

$$\mu_z' = -\sin\theta\cos\phi\sqrt{1-\mu_z^2} + \mu_z\cos\theta$$

2.8. Dữ liệu đầu vào và ghi nhận kết quả

Các dữ liệu đầu vào như hệ số tắt dần, hệ số hấp thụ, hệ số tán xạ, hệ số bất đẳng hướng của các loại mô khác nhau sử dụng trong chương trình được lấy từ tài liệu Biomedical Photonics Handbook (2002) [9].

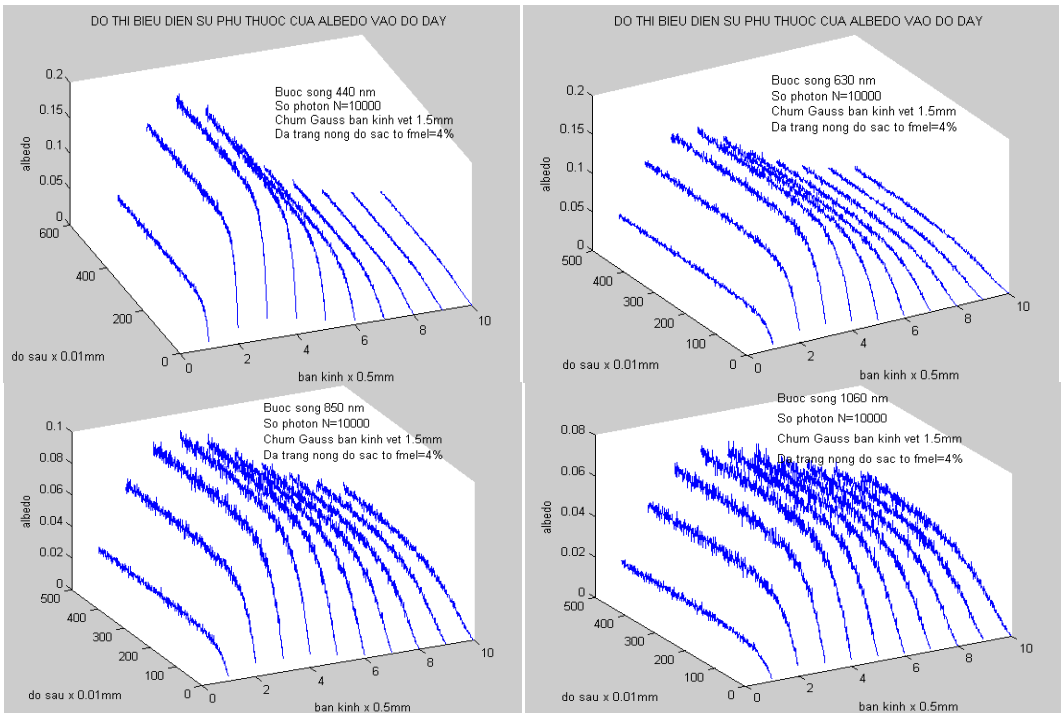
Do chọn hệ toạ độ với quy ước chiều chùm tia tới là Oz và mặt phẳng xOy là mặt da, photon có z<0 là photon tán xạ ngược và được ghi nhận vào ma trận kết quả phân loại theo năng lượng và vị trí thoát.

3. một số kết quả mô phỏng và nhận xét

3.1. Sự phụ thuộc của albedo vào độ dày của mô trong không gian

Các đồ thị trên hình 1 biểu thị sự phụ thuộc albedo năng lượng của chùm photon (440, 630, 850, 1060nm) hình trụ bán kính 1,5mm chiếu thẳng góc lên mô vào bán kính của photon tán xạ ngược so với vị trí chùm tia tới và vào độ dày của mô đồng nhất.

Xét về phân bố photon tán xạ ngược thấy rằng, các albedo đều đạt cực đại tại một bán kính nhất định trên bề mặt của mô và khi bước sóng photon tới tăng, số

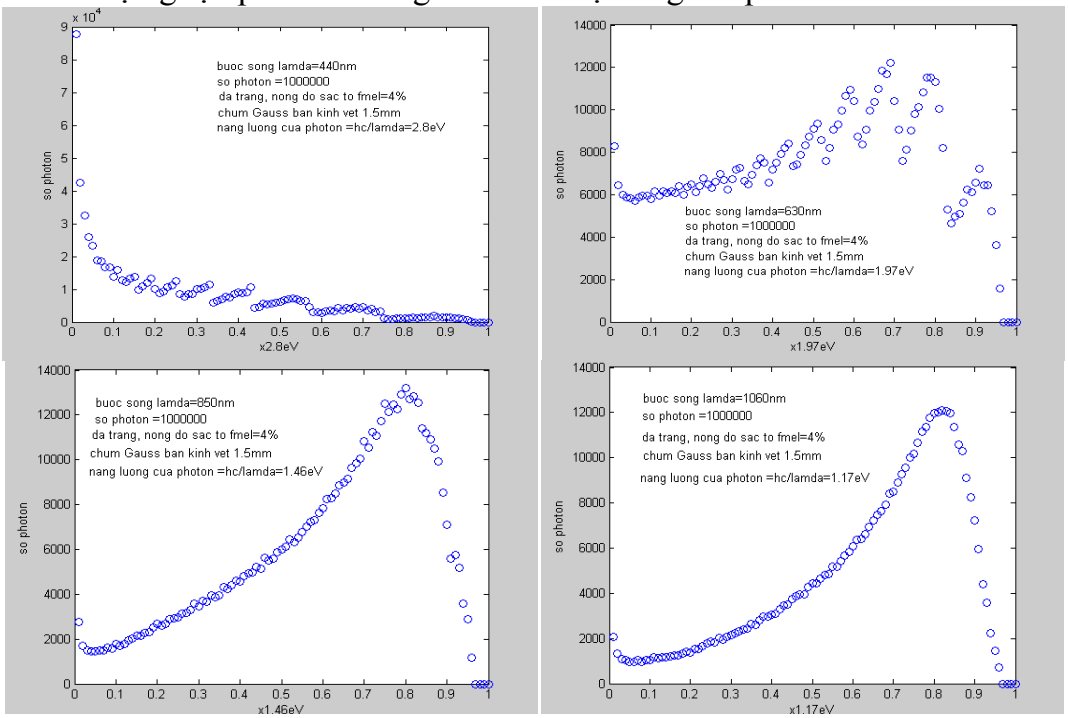


Hình 1. Sự phụ thuộc của Albedo vào độ dày của chùm photon (440, 630, 850, 1060nm)

lượng photon tán xạ ngược giảm, bán kính vị trí cực đại của albedo tăng và lượng photon tán xạ ngược càng xa với vị trí photon tới càng tăng.

Xét về độ dày thấy rằng, albedo sẽ đạt cực đại và không đổi từ một độ dày nhất định tuỳ thuộc vào bước sóng photon. Khi bước sóng photon tới tăng, độ dày cực đại giảm và thấy rõ lượng photon tán xạ ngược phân tán nhiều hơn.

Mặt khác, đối với một bước sóng photon tới nhất định, độ dày cực đại tăng đối với photon tán xạ ngược phân tán càng xa so với vị trí nguồn photon tới.



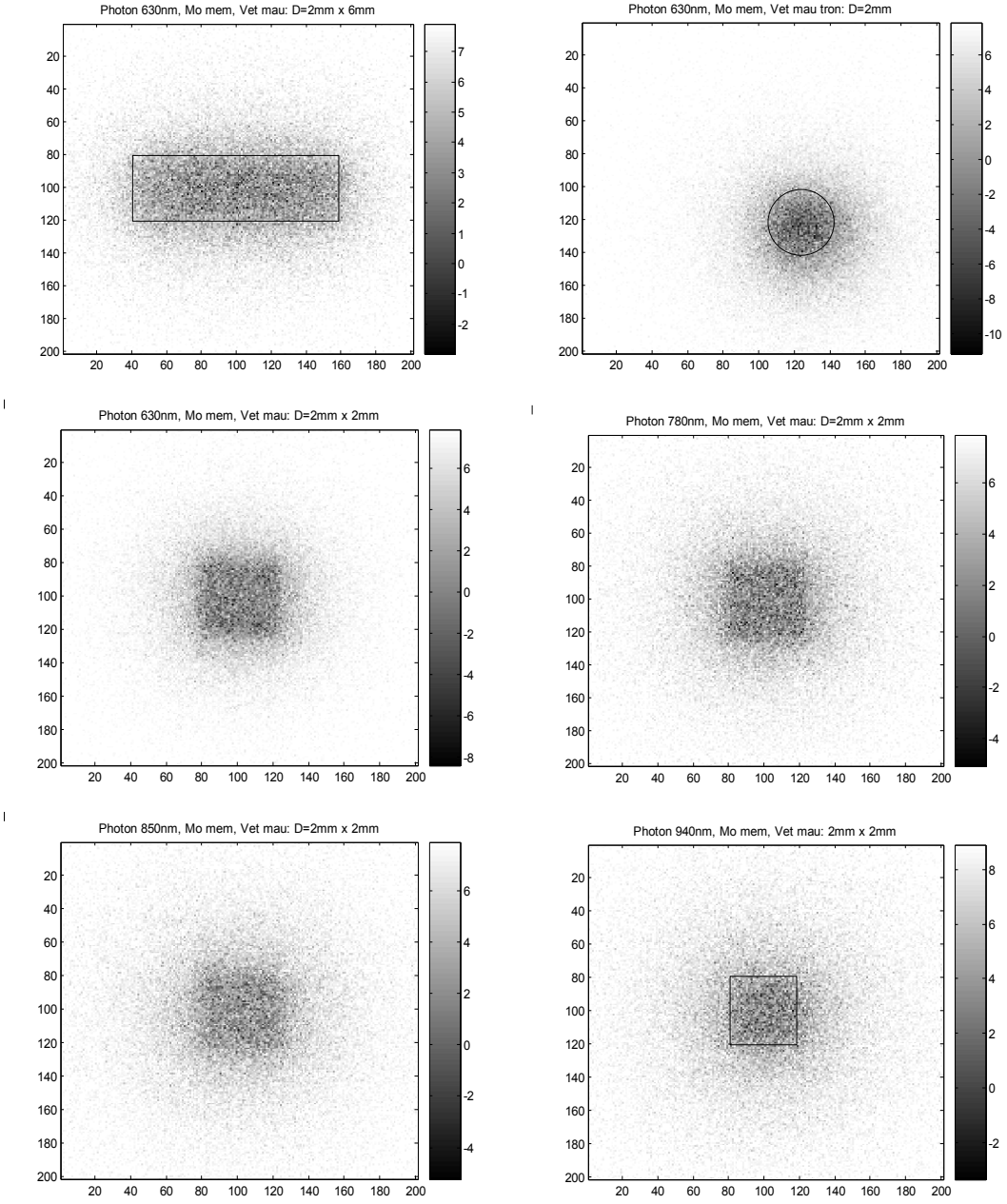
Hình 2. Phân bố năng lượng photon tán xạ ngược trong albedo của chùm photon (440, 630, 850, 1060nm)

3.2. Phân bố năng lượng của photon tán xạ ngược

Các đồ thị trên hình 2 biểu thị phân bố năng lượng các photon tán xạ ngược trong albedo của chùm photon (440, 630, 850, 1060nm) hình trụ bán kính 1,5mm chiếu thẳng góc lên mô đồng nhất dày vô hạn.

Nhận xét thấy rằng, khi bước sóng photon tới giảm, phân bố năng lượng càng bị phân tán nhiều, điều đó không có lợi cho việc nâng cao độ phân giải tái tạo hình ảnh vật thể bằng albedo. Mặt khác, sự "thuần nhất" về năng lượng trong albedo của photon bước sóng dài có ý nghĩa nhất định trong một số ứng dụng như đo độ dày bản mỏng…

3.3. Ảnh albedo một số mô hình mô – máu đơn giản



Hình 3. Ảnh tái tạo một số mô hình máu trong mô đơn giản dựa vào phổ albedo năng lượng của chùm photon (440, 630, 850, 1060nm)

Hình 3 tái tạo ảnh một số mô hình máu trong mô (ví dụ trường hợp xuất huyết, tụ máu) đơn giản dựa vào phổ albedo năng lượng của chùm photon (440, 630, 850, 1060nm) chiếu thẳng góc đối tượng. Kết quả cho thấy ảnh của photon bước sóng ngắn có độ phân giải tốt hơn, phù hợp với những nhận xét rút ra từ 3.1 và 3.2. Tuy nhiên đó chỉ mới là đánh giá định tính bước đầu đòi hỏi sự khảo sát kỹ lưỡng với việc mô phỏng các đối tượng gần thực tiễn hơn.

4. Kết luận

Các kết quả đã trình bày ở trên phù hợp với nhiều kết quả mô phỏng và thực nghiệm được công bố trong các tài liệu trích dẫn. Điều đó chứng tỏ sự đúng đắn của các mô hình và thuật toán được chọn lọc, cũng như thiết kế chương trình có độ tin cậy cao khi vận dụng để tiến hành tính toán cho các mô hình phức hợp gần với thực tế hơn. Kết quả mô phỏng ảnh albedo cho thấy triển vọng chế tạo các thiết bị hiển thị albedo quang học là có cơ sở. Mặt khác, chương trình đang được tiếp tục hoàn thiện như một công cụ cần thiết mô phỏng và khảo sát một cách cơ bản những yêu cầu đặt ra về nguồn sáng, chất lượng tín hiệu, độ tin cậy… khi thiết kế các thiết bị ứng dụng albedo quang học.

Tài liệu tham khảo

1. B. Murphy: *Optical Coherence Tomography,* http://obel.ee.uwa.edu.au/ research/oct/ index.htm, 2006
2. M.S. Jafry et al: *Optical coherence tomography in the diagnosis and treatment of neurological disorders*, Journal of Biomedical Optics 10(5), 051603, 2005.
3. V. Sarkar: *Seeing The Light: A brief introduction to Diffuse Optical Tomography*, RADI 6016 – Diagnostic Imaging II, Columbia University, 2004.
4. P.E. Andersen: *Introduction :Optical Coherence Tomography,* PPS lecture DTU course (10380), 2004.
5. M. Habibi: *Introduction to Optical Tomography*, Research paper EE890 Medical Imaging, Department of Electrical Engineering, University of Wisconsin – Milwaukee, 2005
6. S. A. Prahl, M. Keijzer, S. L. Jacques, and A. J. Welch: *A Monte Carlo model of light propagation in tissue*. In G. J. Müller and D. H. Sliney, editors, SPIE Proceedings of Dosimetry of Laser Radiation in Medicine and Biology, volume IS 5, 1989.
7. Wang, L-H, S.L. Jacques, L-Q Zheng: *MCML - Monte Carlo modeling of photon transport in multi-layered tissues.* Computer Methods and Programs in Biomedicine 47, 1995.
8. Tran Thi Ngoc Dung et al.: *Investigation of influence of melanosomes concentration on energy distribution and penetration depth of low power infrared laser beam in skin by method Monte Carlo*, Proceedings of 11th International Congress on Biological and Medical Engineering ICBME, 2002.
9. Tuan Vo-Dinh et al: Biomedical Photonics Handbook, CRC Press, 2002.

ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG MONTE CARLO ĐỂ XÁC ĐỊNH ĐẶC TÍNH QUANG CỦA MẪU NƯỚC

Nguyễn Tuấn Anh*, Đặng Xuân Cự

Trung tâm Quang điện tử, Viện Ứng dụng Công nghệ
25 Lê Thánh Tông, Hà Nội

Tóm tắt: Đánh giá chất lượng nguồn nước thông qua xác định thông số quang như hệ số hấp thụ, μ_a, hệ số tán xạ, μ_s, và độ bất đẳng hướng, g là một trong những hướng nghiên cứu của nhiều nước phát triển. Dựa trên thông số quang của mẫu đo, người ta có thể xác định được nhiều thông số vật lý ví dụ như mật độ hạt có trong mẫu, kích thước hạt...

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp đo thông số quang dựa trên kỹ thuật quả cầu đôi kết hợp mô phỏng Monte Carlo cho quá trình lan truyền ánh sáng trong môi trường nước bị vẩn đục.

1. Mở đầu

Để khảo sát quá trình truyền ánh sáng trong môi trường nước bị vẩn đục, người ta có thể áp dụng nhiều mô hình khác nhau: phương trình truyền Boltzmann, định luật Beer, Kubelka – Munk, phương pháp cộng kép, xấp sỉ khuếch tán, Monte Carlo [1]. Đối với bài toán xác định thông số quang của môi trường, nhiều mô hình trong đó có mô phỏng Monte Carlo đã cho kết quả phù hợp tốt với thực tế. Mô phỏng Monte Carlo có ưu điểm là tính đến các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình lan truyền ánh sáng bên trong mẫu, trong đó có thông số hình học của mẫu như hình dạng, kích thước…đã cho kết quả với độ chính xác cao [2].

Để xác định thông số quang của mẫu nước bị vẩn, chúng tôi đã áp dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo cho quá trình lan truyền ánh sáng khi chiếu một chùm laser vào mẫu đặt giữa hai quả cầu tích phân. Quá trình lan truyền ánh sáng và quá trình biến đổi thành nhiệt năng do hấp thụ photon chủ yếu bị tác động bởi hai yếu tố: hấp thụ và tán xạ. Hai yếu tố này được biểu diễn định lượng dưới dạng các đại lượng vật lý. Đó là những hàm phụ thuộc vào bước sóng: hệ số hấp thụ, $\mu_a(\lambda)$ và hệ số tán xạ, $\mu_s(\lambda)$. Theo định nghĩa về hệ số hấp thụ và hệ số tán xạ [3]: đó là những đại lượng sao cho khi một photon lan truyền trên một vi phân chiều dài ds thì xắc xuất bị hấp thụ hoặc tán xạ sẽ lần lượt là $\mu_a ds$ và $\mu_s ds$. Quãng đường tự do trung bình xảy ra hấp thụ và tán xạ sẽ lần lượt là $1/\mu_a$ và $1/\mu_s$.

Mức độ suy giảm cường độ sáng, I, khi chùm laser đi qua một quãng đường có chiều dài d, tuân theo quy luật Lambert Beer [4]:

$$I(d) = I_0 e^{-\mu_t d} \quad ; \mu_t(\lambda) = \mu_a(\lambda) + \mu_s(\lambda) \qquad (1)$$

* E-mail: nguyenmha@fpt.vn ; cfoc@hn.vnn.vn

μ_t được gọi là hệ số suy hao.

Quá trình lan truyền ánh sáng trong môi trường đồng nhất được mô tả một cách tổng quát bằng phương trình truyền bức xạ:

$$\frac{dL(r,\hat{s})}{ds} = -\mu_a L(r,\hat{s}) - \mu_s L(r,\hat{s}) + \mu_s \int_{4\pi} p(s,\hat{s}')L(r,\hat{s}')d\omega' + S(r,\hat{s}) \qquad (2)$$

trong đó L là độ bức xạ [W/m^2 .sr]; μ_a là hệ số hấp thụ [1/m]; μ_s là hệ tán xạ [1/m]; $P(s,\hat{s})$ là hàm pha tán xạ [1/sr]; $S(r,\hat{s})$ là nguồn công suất tại vị trí r theo hướng s [W/m^3 .sr]; dω' là vi phân góc đặc theo hướng s'. Hàm pha tán xạ mô tả sắc xuất để một photon bị tán xạ từ hướng s đến hướng s'. Trong số các hàm pha tán xạ, hàm Henyey – Greenstein thường được sử dụng vì nó có dạng đơn giản về mặt toán học nhưng cho kết quả phù hợp khá tốt với số liệu thực nghiệm. Với hàm pha cho trước, tán xạ có thể được mô tả bằng hệ số bất đẳng hướng, g. Trong trường hợp hoàn toàn chỉ có tán xạ xuôi thì g=1 và trong trường hợp tán xạ đẳng hướng thì g=0. Về phương diện toán học, g được định nghĩa như là xắc xuất của cosine góc tán xạ θ.

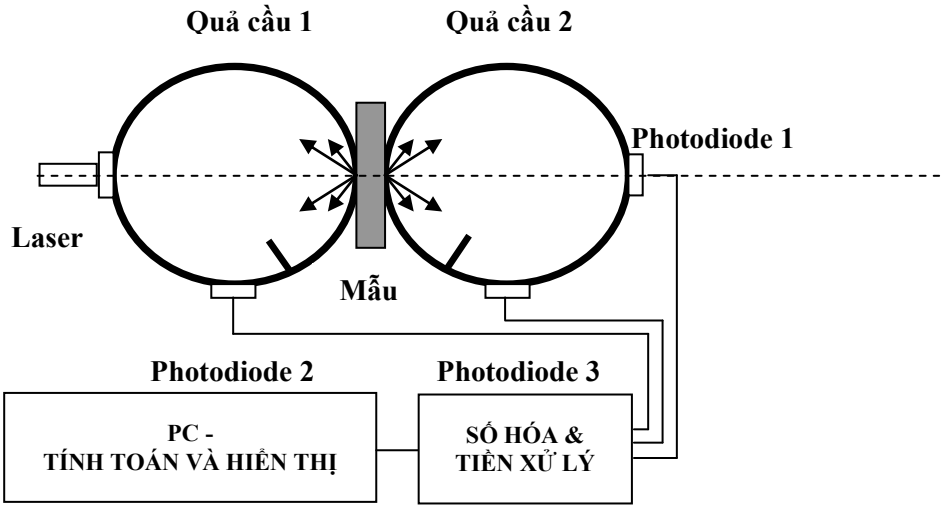
Hàm Henyey – Greenstein cho góc tán xạ θ có dạng:

$$P_{HG}(\theta) = \frac{1-g^2}{\left(1+g^2-2g\cos\theta\right)^{3/2}} \qquad (3)$$

$$g = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} p(\theta)\cos\theta \sin\theta d\theta \qquad (4)$$

2. Thực nghiệm

Phương pháp xác định đặc tính quang của môi trường nước bị vẩn đục dựa trên kỹ thuật quả cầu đôi và mô phỏng Monte Carlo được bố trí như trên hình 1.



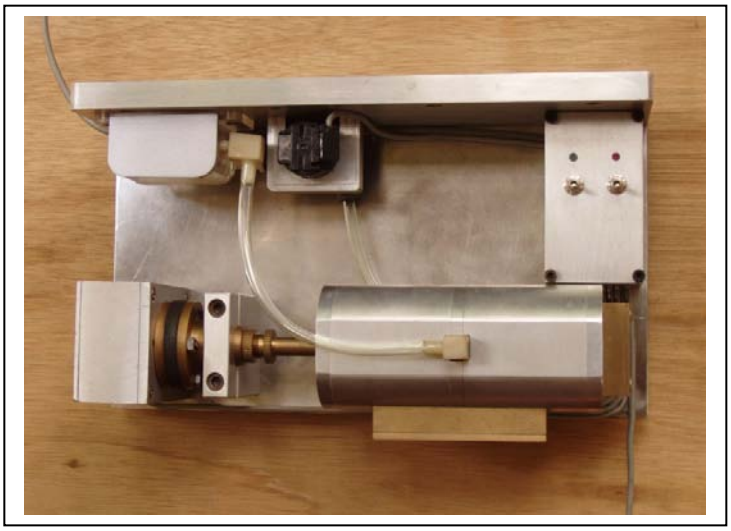
Hình 1. Cấu hình đo đặc tính quang dựa trên kỹ thuật quả cầu đôi

Hình ảnh bố trí thí nghiệm trên thực tế được thể hiện trên hình 2.

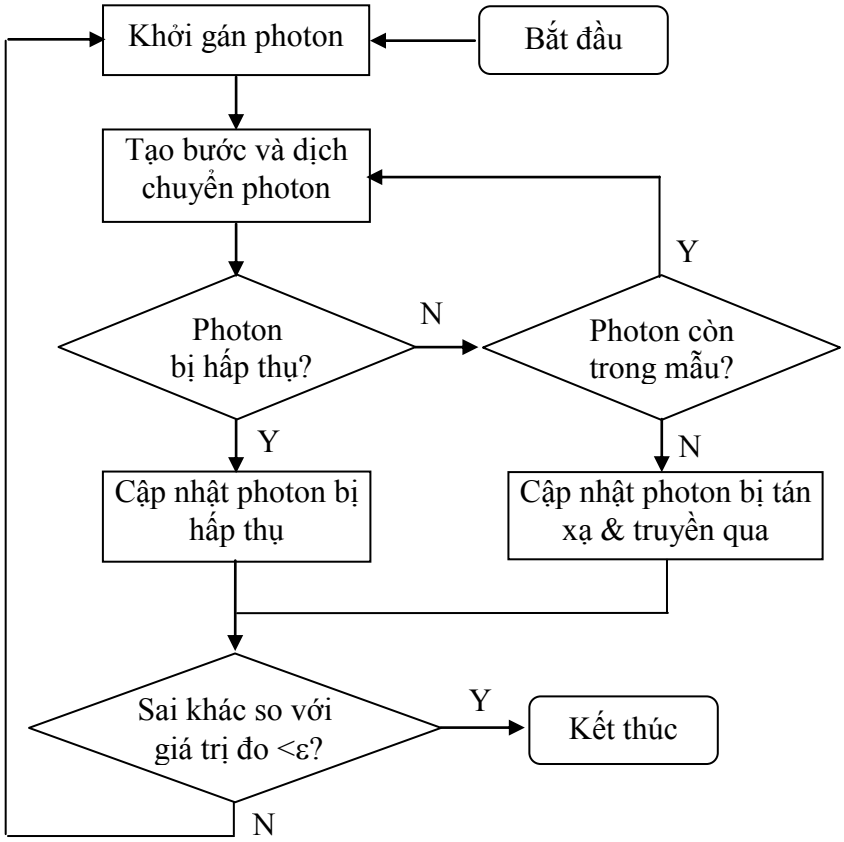
Chùm laser đơn sắc (bước sóng 820nm, công suất 10mW) được chiếu vào mẫu cần đo chứa trong Cuvette, đặt giữa hai quả cầu tích phân (đường kính mỗi quả 50mm). Mô phỏng Monte Carlo cho quá trình lan truyền ánh sáng được thực hiện dựa trên phép đo các thành phần tín hiệu truyền qua, tán xạ ngược, tán xạ xuôi, lần

lượt được nhận biết nhờ các đầu thu độ nhạy cao: photodiode 1, photodiode 2, photodiode 3. Những đầu thu này được gắn ngay trên thành các quả cầu tích phân.

Lưu đồ của mô phỏng Monte Carlo được mô tả trong hình 3.



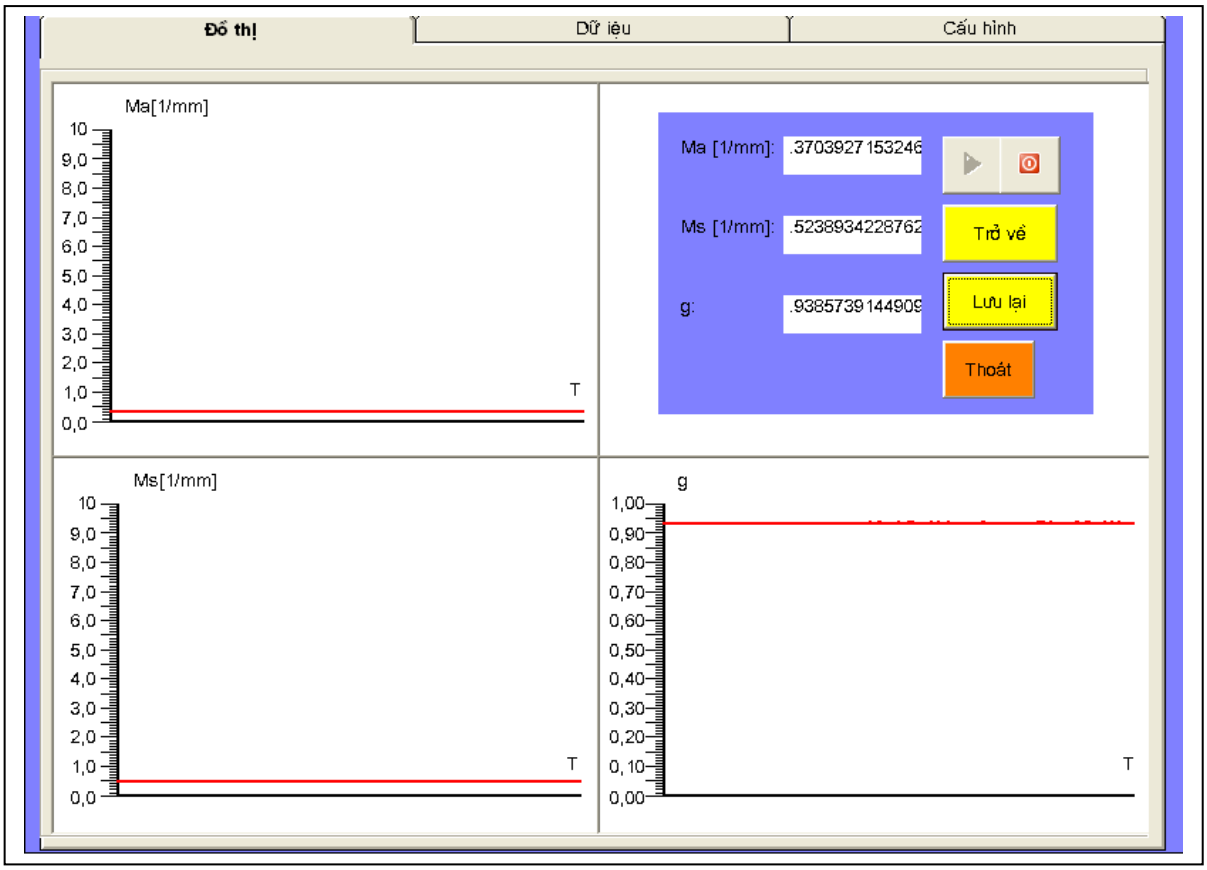
Hình 2. Bố trí thí nghiệm



Hình 3: Lưu đồ mô phỏng Monte Carlo

3. Kết quả và thảo luận

Chúng tôi đã tiến hành đo thông số quang của nhiều mẫu nước với nồng độ Formazin khác nhau (Formazin là chất chuẩn quốc tế về đơn vị độ đục [5]). Hình 4



Hình 4. Giao diện hiển thị kết quả đo thông số quang: μ_a, μ_s và g

là giao diện hiển thị kết quả đo của một trong số các mẫu như thế. Phép đo được tiến hành theo nhiều lần lấy mẫu (tốc độ lấy mẫu là 200Hz). Tại mỗi lần lấy mẫu, tín hiệu sau 3 đầu thu photodiode 1, photodiode 2, photodiode 3 được số hoá nhờ bộ biến đổi ADC 14 bít. Sau đó, chúng được xử lý theo mô phỏng Monte Carlo. Kết quả đo là giá trị trung bình của những lần lấy mẫu này.

Kỹ thuật quả cầu đôi xác định các thông số quang dựa trên phép đo thành phần hấp thụ, thành phần tán xạ và thành phần truyền qua khi chiếu một chùm laser qua mẫu. Đây là những yếu tố vật lý tác động trực tiếp đến quá trình lan truyền ánh sáng trong môi trường. Hay nói một cách khác, kỹ thuật quả cầu đôi xét một cách toàn diện hơn các yếu tố vật lý tham gia vào quá trình lan truyền ánh sáng so với các phương pháp chỉ dựa trên đánh giá ảnh hưởng hoặc của thành phần hấp thụ hoặc của thành phần tán xạ, hoặc của thành phần truyền qua. Ngoài ra, với mô phỏng Monte Carlo, những yếu tố vật lý liên qua đến hình dạng, kích thước của mẫu cũng đã được tính đến. Như vậy, về mặt nguyên tắc, phương pháp xác định thông số quang dựa trên kỹ thuật quả cầu đôi kết hợp mô phỏng Monte Carlo cho kết quả với độ chính xác cao. Tuy nhiên, phương pháp này cũng có hạn chế. Đó là tốn nhiều thời gian cho quá trình tính toán, xử lý dữ liệu (thường mất khoảng 45 phút khi sử dụng máy tính PC Pentium 486).

4. Kết luận

Phương pháp xác định thông số quang của mẫu nước dựa trên kỹ thuật quả cầu đôi kết hợp mô phỏng Monte Carlo đã được xây dựng. Ngoài ý nghĩa là phương

pháp này cho độ chính xác cao, từ các thông số quang, chúng ta có thể xác định được nhiều đại lượng vật lý nếu xây dựng được các đường cong công tác biểu diễn sự phụ thuộc của các thông số quang vào các đại lượng vật lý này.

Lời cảm ơn:

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ kinh phí cho những nghiên cứu trong khuôn khổ đề tài nghị định thư. Chúng tôi cũng xin được cảm ơn Viện Ứng dụng công nghệ và Trung tâm Quang điện tử đã tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình thực hiện công việc.

Tài liệu tham khảo

1. Olaf Minet, Dang Xuan Cu, Nguyen Tuan Anh, Gerhard J. Muller, Urszula Zabarylo, *Laboratory test of mobile laser equipment for monitoring of water quality,* Saratov Fall Meeting - SFM 05, September 27 – 30, 2005, Saratov, Russia.
2. Richard J. Crilly, Wai – Fung Cheong, Brian C. Wilson, J. Richard Spears, *Application of the adjoint method to Monte Carlo studies of fluorescent localization in turbid media,* R.R. Alfano, editor, Proc. SPIE Vol.2135, pp. 82-93, 1995.
3. Zaneveld JRV, Spinrad RW, Bartz R. *Optical properties of turbidity standard,* Proc. SPIE Vol. 208, pp. 159, 1979.
4. Ishimaru A., *Wave propagation and scattering in random media,* Academic Press, New York, 1978.
5. *American Society for testing and Materials Standard test methods for turbidity,* Annual book of ASTM standard, Part 31, p.250, Philadelphia, 1977

THIẾT BỊ LASER BÁN DẪN ĐA KÊNH BƯỚC SÓNG 650nm VÀ ỨNG DỤNG ĐIỀU TRỊ CHỮA LÀNH VẾT THƯƠNG TẠI BỆNH VIỆN TƯQĐ 108 HÀ NỘI

Lê Hiệp Tuyển[a], Lê Phước Lâm[a]
Nguyễn Trọng Lưu[b], Nguyễn Thị Phương Chi[b]

a) Công ty Lê Hiệp TP HCM; b) Bệnh viện TƯQĐ 108 Hà Nội

Tóm tắt: Trong nhóm các laser công suất thấp, laser He-Ne là loại được sử dụng rộng rãi nhất để điều trị vết thương. Công ty Lê Hiệp đã nghiên cứu chế tạo thành công thiết bị laser bán dẫn GaAlInP nhỏ gọn phát bức xạ trong phổ bước sóng 635-650nm với công suất cực đại 30mW và nhiều đầu phát để sử dụng tại các bệnh viện và trung tâm y tế với giá thành thấp. Bệnh viện TƯQĐ 108 đã đưa vào ứng dụng thử nghiệm điều trị một số loại bệnh lý và đã đạt được kết quả khả quan.

1. Mở đầu

Laser đã được ứng dụng trong y tế từ nhiều năm nay. Trong lĩnh vực Vật lý trị liệu-Phục hồi chức năng thường sử dụng các laser công suất thấp để tạo hiệu ứng "kích thích sinh học" chữa lành bệnh.

Thời gian gần đây, Công ty TNHH Lê Hiệp (Tp. HCM) đã chế tạo thành công thế hệ laser bán dẫn đa kênh công suất thấp, phát bước sóng 635nm và 650nm thuộc vùng ánh sáng đỏ. Trên cơ sở đó, Khoa VLTL-PHCN Bệnh viện TƯQĐ 108 đã đưa vào sử dụng thử nghiệm lâm sàng, điều trị một số loại bệnh lý như chống viêm, giảm đau, hồi phục chức năng thần kinh...

Báo cáo này nhằm đánh giá một số kết quả trong nghiên cứu chế tạo thiết bị laser và những ứng dụng bước đầu trong điều trị chữa lành vết thương bằng loại laser mới này.

2. Nghiên cứu chế tạo thiết bị laser

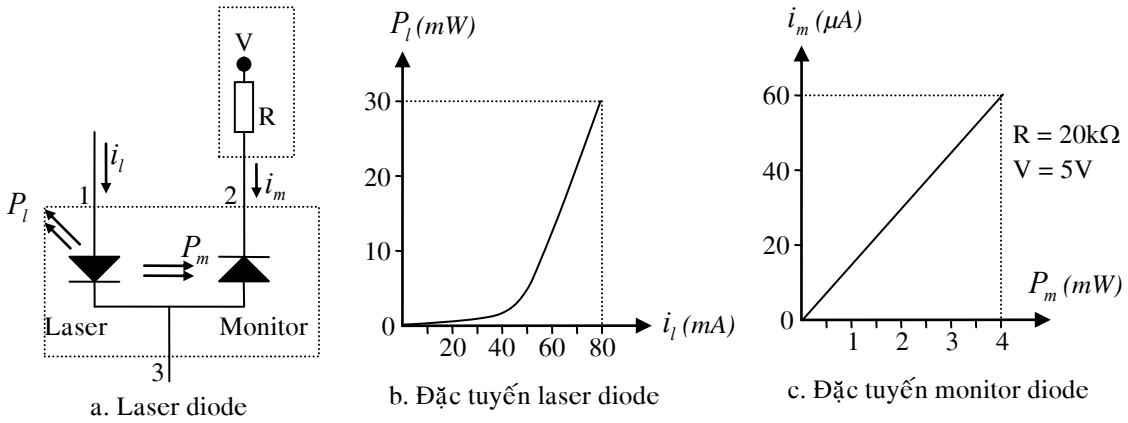
2.1. Laser diode LD6603

Đặc tính kỹ thuật:

- Bước sóng: 650nm.
- Công suất cực đại: 30mW.
- Áp ngược: 2.5V.
- Dòng ngưỡng phát: 50mA.
- Dòng giới hạn: 80mA.
- Góc phân kỳ: $< 10^0$.
- Dòng qua photodiode: $< 100\mu A$.
- Công suất photodiode nhận được gần bằng 1/10 công suất laserdiode.

- Nhiệt độ hoạt động: $< 70^0$C.
- Có photodiode để hiển thị và ổn định công suất phát.

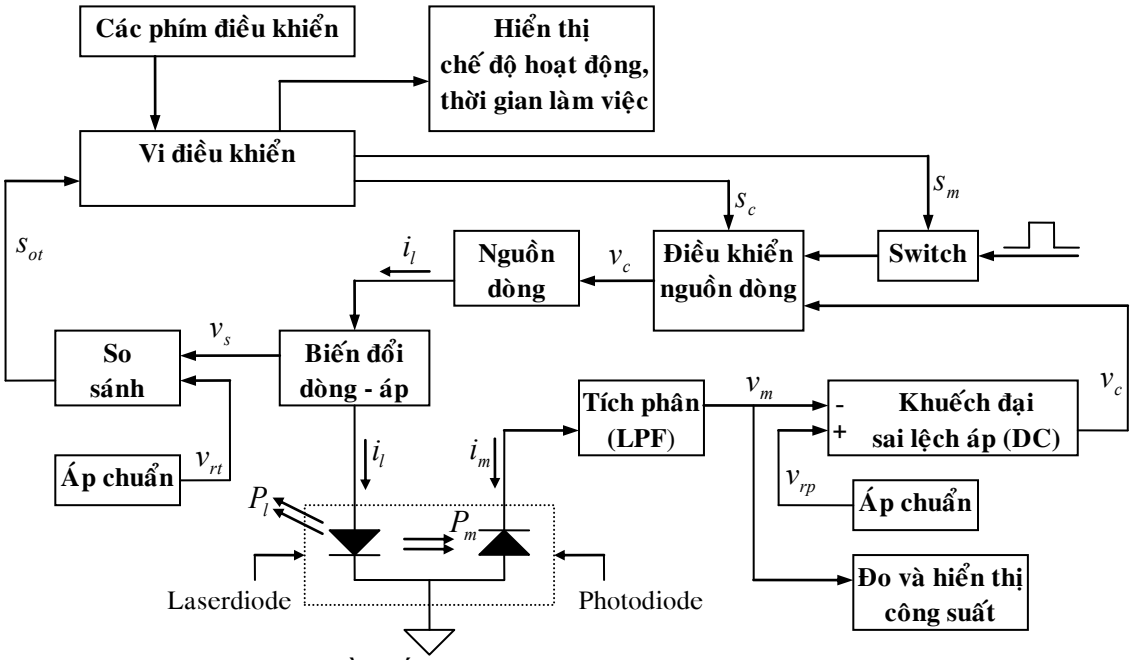
Hình 1a mô tả cấu trúc của laser diode, hình 1b và hình 1c cho đặc tuyến của các diode.



Hình 1. Cấu trúc laser diode và đặc tuyến P/I của các diode.

2.2. Sơ đồ khối thiết bị

Thiết bị có 4 kênh laser hoạt động độc lập nhau và được điều khiển bởi một mạch vi điều khiển (microcontroller). Hình 2 cho sơ đồ khối mô tả nguyên lý hoạt động của một kênh (tương tự cho các kênh còn lại).



Hình 2. Sơ đồ khối mô tả nguyên lý hoạt động của một kênh.

2.3. Nguyên lý hoạt động

Mạch vi điều khiển điều khiển hầu hết hoạt động của các kênh:

- Đọc trạng thái các phím ấn để thiết lập:
  - Chế độ hoạt động: liên tục hoặc xung được xác định bởi tín hiệu s_m.
  - Thời gian phát: định thời gian phát cho laser.
- Điều khiển hiển thị.

- Điều khiển tắt mở laser: xác định bởi tín hiệu s_c.
- Điều khiển bảo vệ laser: nhận tín hiệu s_{ot} và tắt laser bằng tín hiệu s_c.

Công suất phát của laser được điều chỉnh bằng cách thay đổi điện áp chuẩn v_{rp}. Mức ngưỡng bảo vệ laser được điều chỉnh bằng cách thay đổi điện áp chuẩn v_{rt}. Khi dòng qua laser vượt quá ngưỡng an toàn, điện áp v_s sẽ lớn hơn v_{rt}, mạch so sánh lập tức xuất mức tích cực về vi điều khiển để ngắt dòng, bảo vệ laser.

Nguyên lý ổn định công suất (APC)

Công suất phát của laser cần được ổn định trong quá trình hoạt động.

- Công suất laser: $P_l = \alpha i_l$ (1)
- Dòng qua laser i_l phụ thuộc áp v_c: $i_l = \beta v_c$ (2)
- Công suất monitor diode nhận được: $P_m = \gamma P_l$ (3)
- Dòng qua monitor diode: $i_m = \delta P_m$ (4)
- Áp ra của mạch LPF: $v_m = \eta i_m$ (5)
- Áp ra của mạch khuếch đại sai lệch áp: $v_c = k(v_{rp} - v_m)$ (6)
  - $\alpha\ \gamma\ \delta$ là các thông số của laser diode.
  - β là hệ số chuyển đổ áp sang dòng của nguồn dòng.
  - η là thông số của mạch LPF.
  - k là hệ số khuếch đại.

Từ các biểu thức trên suy ra: $P_l = \alpha\beta k(v_{rp} - \eta\delta\gamma P_l)$ hay $P_l = \dfrac{\alpha\beta k}{1+\alpha\beta\eta\delta\gamma k} v_{rp}$ (7)

Độ ổn định công suất phát chủ yếu phụ thuộc vào α và β, còn các thông số còn lại hầu như không thay đổi theo nhiệt độ. α là hệ số chuyển đổi dòng điện sang công suất của laser diode. α thay đổi khá lớn theo nhiệt độ, và do đặc tính phi tuyến của laser nên α cũng không phải là một hằng số. β cũng thay đổi nhiều theo nhiệt độ do đặc tính của các transistor. Một cách để ổn định công suất phát là thiết kế k thật lớn, bởi vì:

$$\lim_{k\to\infty} P_l = \frac{1}{\eta\delta\gamma} v_{rp} \quad (8)$$

Thực tế $k > 5\times10^5$ thì $P_l \approx \dfrac{1}{\eta\delta\gamma} v_{rp}$ với sai số nhỏ hơn 1% trong giới hạn nhiệt độ cho phép. Để chỉnh công suất phát, chỉ cần thay đổi áp chuẩn v_{rp}.

2.4. Chỉ tiêu kỹ thuật

- Nguồn cung cấp: 220V/AC ± 10%; 200mA
- Laser:
  - Số lượng đầu laser: 4
  - Bước sóng: 635nm, 650nm
  - Công suất (có thể điều chỉnh): ≤ 30mW
  - Độ biến động công suất: ≤ 1%
- Hiển thị công suất phát:
  - Đơn vị: mW
  - Độ chia nhỏ nhất: 0.1mW
- Định thời gian phát:

- Khoảng định thời: 1 phút đến 99 phút
- Bước định thời: 1 phút

- Hai chế độ hoạt động:
  - Phát liên tục.
  - Phát xung: 6.5µs phát, 3.5µs tắt
- Mức ngưỡng bảo vệ laser (có thể điều chỉnh): ≤ 80mA

2.5. Mô tả

Hình 3 mô tả hình dáng bên ngoài máy.

Hình 3. Máy laser y tế 4 kênh.

3. Ứng dụng trong điều trị vết thương

3.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

3.1.1. Bệnh nhân: 34 bệnh nhân được khám phân loại và có chỉ định điều trị tại Khoa VLTL-PHCN Bệnh viện TƯQĐ 108 trong thời gian từ tháng 5/2006 đến tháng 8/2006.

3.1.2. Thiết bị điều trị:

- Máy laser Lê Hiệp với các thông số cơ bản nhu trên.
- Kỹ thuật điều trị laser:
  + Chiếu quét: phủ chùm tia laser lên bề mặt vùng tổn thương.
  + Chiếu điểm: cố định đầu phát laser trên từng điểm đau.
  + Chiếu trên huyệt vị kinh lạc theo Đông y (laser châm).
- Liều chiếu: 1,2-1,8J/cm^2 bề mặt tổn thương (tương ứng 1 phút/cm^2).

3.1.2. Đánh giá kết quả:

- Khỏi: hết triệu chứng (hết đau, liền vết thương...).
- Đỡ nhiều: giảm trên 50% triệu chứng bệnh.
- Đỡ ít: giảm dưới 50% triệu chứng bệnh.
- Không đỡ: bệnh không thuyên chuyển.
- Tai biến, tai nạn: những sự cố không mong muốn trong điều trị.

3.2. Kết quả điều trị:

Bảng 2.1: đặc điểm nhóm đối tượng nghiên cứu theo tuổi-giới

Tuổi	**Nam**		**Nữ**		**Tổng cộng**	
	SL	%	SL	%	SL	%
<20	2	*5,9*	0	*0*	2	*5,9*
20-39	2	*5,9*	12	*35,3*	14	*41,2*
40-59	4	*11,8*	5	*14,7*	9	*26,5*
>60	5	*14,7*	4	*11,8*	9	*26,5*
Cộng	**13**	***38,2***	**21**	***61,8***	**34**	***100***

Nhận xét:

- Số lượng bệnh nhân: 34; nam chiếm 38,2%; nữ chiếm 61,8%.
- Tuổi cao nhất: 84 tuổi; tuổi thấp nhất: 7 tuổi; tuổi trung bình: 44,2 tuổi. Nhóm tuổi 20-39 tuổi chiếm tỷ lệ nhiều nhất (41,2%).

Bảng 2.2: đặc điểm cơ cấu bệnh lý

Mặt bệnh	**Nam**		**Nữ**		**Tổng cộng**	
	SL	%	SL	%	SL	%
Vết thương, vết loét	9	*26,5*	4	*11,8*	13	*38,2*
Đau xương, khớp	0	*0*	4	*11,8*	4	*11,8*
Liệt thần kinh VII	2	*5,9*	2	*5,9*	4	*11,8*
Viêm mô mềm	2	*5,9*	11	*32,3*	13	*38,2*
Cộng	**13**	***38,2***	**21**	***61,8***	**34**	***100***

Nhận xét:

- Bệnh lý do viêm nhiễm mô mềm, vết thương vết loét chiếm tỷ lệ cao (mỗi loại 38,2%; tổng cộng tới 76,4%).
- Đau xương khớp, liệt thần kinh số VII tỷ lệ còn thấp (mỗi loại 11,8%).

Bảng 2.3: kết quả điều trị chung

Kết quả điều trị	**SL**	**%**
Khỏi (hết triệu chứng)	11	*32,4*
Đỡ nhiều (triệu chứng giảm >50%)	8	*23,5*
Đỡ ít (triệu chứng giảm <50%)	3	*8,8*
Đang tiếp tục điều trị	12	*35,3*
Tai biến, biến chứng	0	*0*
Cộng	**34**	***100***

Nhận xét:

- Trong số 34 bệnh nhân, có 22 bệnh nhân đã kết thúc đợt điều trị (64,7%); 12 bệnh nhân (35,3%) còn đang tiếp tục trong liệu trình điều trị.
- 11/34 bệnh nhân (32,4%) khỏi hoàn toàn sau điều trị (hết hẳn triệu chứng bệnh lý); 8/34 bệnh nhân (23,5%) tiến triển tốt, đã giảm được trên 50% triệu chứng bệnh lý; chỉ có 3/34 bệnh nhân (8,8%) đỡ ít với các triệu chứng ít được cải thiện.
- Nếu so với số bệnh nhân đã hoàn thành đợt điều trị, tỷ lệ kết quả tốt (khỏi và đỡ nhiều) là 19/22 bệnh nhân, đạt 86,4%.

Bảng 2.4: phân tích kết quả theo nhóm bệnh lý

Cơ cấu bệnh	**SL**	**Khỏi**	**Đỡ nhiều**	**Đỡ ít**	**Đang điều trị**
VT, vết loét	13	4 (*30,8%)*	7 (*53,8%)*	1 (*7,7%)*	1 (*7,7%)*
Đau xương khớp	4	1 (*25%)*	1 (*25%)*	0 (*0%)*	2 (*50%)*
Viêm mô mềm	13	4 (*30,8%)*	0 (*0%)*	2 (*15,4%)*	7 (*53,8%)*
Liệt TK VII	4	2 (*50%)*	0 (*0%)*	0 (*0%)*	2 (*50%)*
Cộng	**34**	**11**	**8**	**3**	**12**

Nhận xét:

- Nhóm vết thương vết loét: tỷ lệ khỏi và đỡ nhiều đạt cao, tới 84,6%, trong đó liền sẹo hoàn toàn sau điều trị đạt 30,8%.
- Nhóm bệnh lý đau xương khớp: kết quả tốt đạt 50%, trong đó 25% hết hẳn đau. Tuy nhiên, số lượng còn ít.
- Nhóm viêm nhiễm mô mềm: 30,8% hết hẳn viêm nề, 15,4% chỉ có chuyển biến không rõ rệt (2 trường hợp trứng cá bọc).
- Nhóm liệt dây thần kinh số VII ngoại biên (liệt mặt): 50% khỏi hoàn toàn sau điều trị (laser châm), mặt hết lệch, mắt nhắm khít, sức nhai tốt, hết vãi cơm và chảy nước miếng khi ăn. Số còn lại đang tiếp tục điều trị.

Thời gian điều trị có kết quả: dài nhất: 20 ngày, ngắn nhất: 3 ngày, trung bình: 7,71 ngày.

3.3. Bàn luận.

Laser công suất thấp đã được sử dụng rất phổ biến trong nội khoa và vật lý trị liệu. Một số laser thông dụng là He-Ne, GaAs, Nitrogen... Hiệu ứng "kích thích sinh học" của laser khá phong phú, thể hiện trên một số khía cạnh miễn dịch, tái tạo và giảm đau của cơ thể, như tạo kháng thể, tăng hoạt động thực bào giết vi khuẩn, hoạt hoá phân chia tế bào (nguyên bào sợi, tế bào mầm...), phóng thích chất SOD (Super Oxide Dismutase) có tác dụng ức chế tiết Prostaglandin-E (là chất làm giảm ngưỡng đau) gây tác dụng giảm đau...

Trên lâm sàng, ứng dụng hệ thống laser đa kênh Lê Hiệp với bước sóng 650nm điều trị một số chứng bệnh, chúng tôi nhận thấy laser đã thể hiện được hiệu ứng "kích thích sinh học" khá rõ ràng, đặc biệt trong chống viêm, nhiễm trùng và làm liền vết thương vết loét. Một số trường hợp nhiễm trùng kéo dài trên một nền cơ địa diễn biến phức tạp (tiểu đường, chấn thương, suy kiệt...) cũng đã có kết quả điều trị tốt, vết thương liền sẹo hoàn toàn. Các mặt bệnh khác cũng cho kết quả khả quan, như giảm đau trong bệnh lý xương khớp, trong phục hồi liệt mặt do tổn thương thần kinh VII ngoại biên. Tuy nhiên, đây mới chỉ là những nghiên cứu bước đầu, số lượng bệnh nhân còn ít, mặt bệnh chưa phong phú, phương pháp nghiên cứu chưa sâu, nên cần phải được tiếp tục theo dõi đánh giá thêm.

Máy laser bán dẫn được Hall chế tạo từ năm 1962 với môi trường hoạt động là chất bán dẫn gồm hai phiến Gali-Asenua (GaAs) đặt tiếp xúc nhau có cấu tạo tương tự như diode tiếp mặt, vì vậy còn được gọi là laser diode. Ưu điểm của laser bán dẫn là kích thích đơn giản, biến trực tiếp năng lượng điện thành năng lượng tia laser vùng phổ mở rộng với hiệu suất cao, có thể hoạt động ở chế độ xung cũng như liên tục và

tạo ra được nhiều loại bước sóng khác nhau. Tuy nhiên, nhược điểm là độ đơn sắc kém laser chất rắn và laser chất khí.

Trong y học, thường sử dụng một số bước sóng như 780nm, 808nm, 830nm, 904nm... có khả năng xuyên sâu vào bên trong cơ thể (tới 10mm). Còn hệ laser Lê Hiệp lại phát bước sóng 635nm và 650nm, theo chúng tôi là phù hợp với các tổn thương ở trên bề mặt da như các viêm tấy nhiễm trùng, vết thương vết loét... Hệ laser đã được cải tiến với nhiều kênh ra giúp cho thực hành điều trị được dễ dàng, thuận tiện hơn cũng là ưu điểm của laser này. Trong hướng tới có thể nghiên cứu dẫn tia qua quang sợi để có thể mở rộng thêm ứng dụng trong y học như điều trị laser nội mạch...?

4. Kết luận chung

4.1. Laser bán dẫn GaAlInP do Công ty Lê Hiệp chế tạo đã đáp ứng được các yêu cầu và giải pháp kỹ thuật dự định đặt ra. Thiết bị đã qua sử dụng thử nghiệm hoạt động ổn định, các thông số đầu ra đảm bảo đúng yêu cầu dùng cho y tế.

4.2. Qua theo dõi điều trị thử nghiệm trên 34 bệnh nhân tại Khoa VLTL-PHCN, Bệnh viện TƯQĐ 108 Hà Nội đạt được một số kết quả bước đầu như sau:

- Có 4 nhóm bệnh lý được nghiên cứu: vết thương vết loét 38,2%; đau xương khớp 11,8%; liệt thần kinh VII 11,8% và viêm nhiễm mô mềm 38,2%.
- Kết quả điều trị chung là khả quan: 86,4% bệnh nhân đạt kết quả khỏi và đỡ nhiều sau điều trị. Ngày điều trị ngắn, trung bình chỉ có 7,71 ngày.
- Laser Lê Hiệp có hiệu ứng kích thích sinh học tốt, có tác dụng chống viêm, chống nhiễm trùng và làm liền vết thương vết loét một cách rõ rệt: 30,8% liền sẹo vết thương hoàn toàn, 53,8% vết thương thu nhỏ diện tích và cải thiện tình trạng bề mặt. Các đau xương khớp và liệt thần kinh VII ngoại biên cũng có kết quả khả quan.
- Với liều sử dụng, chưa thấy có tai biến tai nạn nào trong điều trị.

Lời cảm ơn

Đề tài này được thực hiện với sự giúp đỡ nhiệt tình và hiệu quả của Công ty TNHH Lê Hiệp Tp HCM, nơi cung cấp thiết bị điều trị laser. Xin trân thành cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

2. **Dương Xuân Phúc, Trần Ngọc Liêm, Trần Phan Đạt.** Tình hình ứng dụng laser y học ở Việt Nam. Báo cáo tại Hội nghị QHQP lần III (2002).
3. **LêHiep Co., Ltd.** Hướng dẫn kỹ thuật: thiết bị laser bán dẫn đa kênh với bước sóng 635-650nm, công suất 30mW (2006).
4. **Karu T.** Molecular mechanism of the therapeutic effect of low intensity laser radiation. Laser Life Sci. (1988); 2:53-74.
5. **Kendric C. Smith.** the photobiological basis of low level laser radiation therapy. J Laser Therapy (1991); 3(1):19-24.
6. **Frederic J. Kottke, F. Lehmann**. Laser therapy. Krusen's Handbook of Physical medicine and Rehabilitation, W.B. Saunders (1990):337-340.
7. **Andrei P. Sommer.** LLLT-laser therapy: Guest Editorial of the month. August

BUILDING A LASER PUMPED-FLUORESCENCE SPECTROMETRY SYSTEM BASED ON SPECTROGRAPH GDM-1000

Nguyen The Binh, Nguyen Anh Tuan, Nguyen Van Hao, Duong Vu Truong

Hanoi University of Science, VNU
334 Nguyen Trai Road, Thanh Xuan , Hanoi

Abstract: A fluorescence spectrometry system pumped by Argon laser and Nitrogen laser was developed successfully. Using a digital signal processor (DSP) lock-in amplifier (Model SR830, Stanford) we obtained fluorescence spectra excited by the 488nm wavelength radiation from CW ion Argon laser. To obtain fluorescence spectra in shorter wavelength region we studied to use Nitrogen laser as a pump source. We succeeded to set up a fluorescence spectrum measurement system pumped by 337nm wavelength radiation from Nitrogen laser in pulses with duration of 6ns and repetition rate of 10 Hz using an oscilloscope coupling with computer.
This spectrometry system is very useful for studying fluorescence spectra of semiconductor materials such as ZnO, ZnS…

1. Introduction

We studied to transform successfully an old Double Grating Spectrograph GDM-1000 (Carl Zeiss, Jena, Germany) into a spectrometry system coupling with computer using Lock-in amplification technique. A stepper motor with suitable design and construction was connected. The old photomultiplier M12FC was replaced by a side-on R-928 PMT (Hamamatsu) and PMT signals were detected by a digital signal processor (DSP) lock-in amplifier (Model SR830, Stanford). A compatible control and data- acquisition program was written for the new spectrometry system. We succeeded in obtaining Raman spectra by 30mW He-Ne laser excitation and fluorescence spectra pumped by Argon laser and Hg lamps. However, many semiconductors need light pump sources with shorter wavelengths and stronger power for fluorescence studies. Nitrogen laser is a suitable one but it operates in short pulse (6-8ns) and repetition rate of about 6-10 Hz. In this paper, we report our studies to construct a N_2 laser- pumped fluorescence spectrometry system.

2. Experimental set up

In the first step, we used a CW water-cooled ion- Argon laser as pump source for fluorescence and Raman spectra excitation. An Double Grating Spectrograph GDM-1000 (Carl Zeiss, Jena, Germany) was improved to construct a fluorescence

spectrometry system coupling with computer using Lock-in amplification technique. In order to get high sensitivity in wider range of wavelengths we replaced the M12FC PMT by a side-on R-928 PMT (Hamamatsu) and detected PMT signals by a digital signal processor (DSP) lock-in amplifier (Model SR830, Stanford). A stepper motor with suitable design and construction was connected. A compatible control and data- acquisition program was written for the new spectrometry system. The experimental arrangement was shown in Fig.1

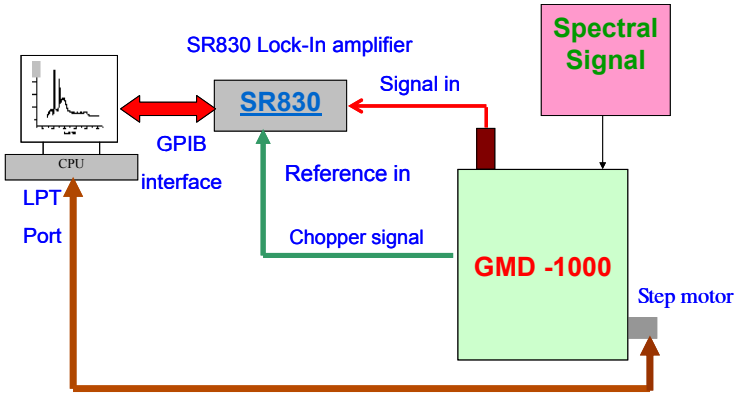


Fig.1: The fluorescence spectrometry system using Lock-in amplification technique for detection and CW ion- Argon laser as a pump source

We obtained fluorescence spectra and Raman spectra excited by the 488nm wavelength radiation from CW ion Argon laser. To obtain fluorescence spectra in shorter wavelength region we studied to use a Nitrogen laser (337nm wavelength) in pulses with duration of 6ns, repetition rate of 10Hz and peak power of 500kW as the pump source for fluorescence emission. The experimental set up was shown in Fig.2. The fluorescence spectra were analyzed by the monochromator GDM 1000 and detected by a photomultiplier R-928 .A thin slice of quartz has been used as a beam splitter. A little amount of incident laser light spitted goes into a Silicon photodiode and becomes the trigger signal. The trigger determines the moment

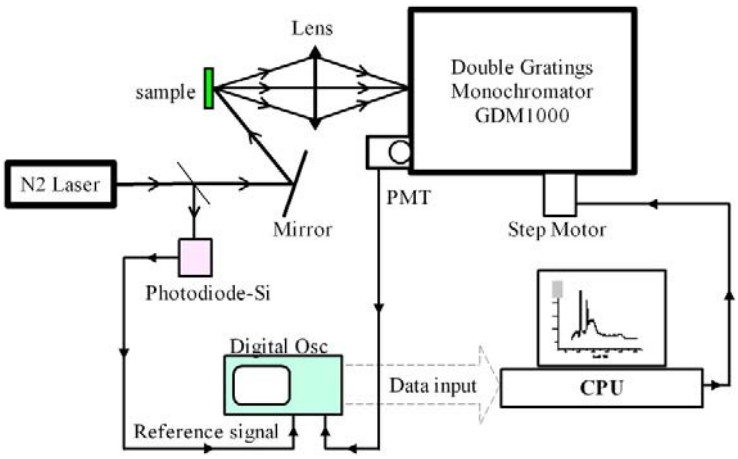


Fig. 2: Experiment setup for fluorescence measurement using Nitrogen laser as an excitation source.

when the oscilloscope starts to acquire data and display a waveform. When a trigger is set up properly, the oscilloscope converts unstable displays or blank screens into meaningful waveforms.

The monochromator GDM-1000 consisting of two 650lines/mm gratings can operate in spectrum region of 7500 – 16675 cm^{-1} (for the first order of the grating) and in the region of 16675 – 28700 cm^{-1} (for the second order of grating). We modified this monochromator with a step motor and coupled it with a computer to control and monitor wave-number. PMT Hamamatsu R928 (Extended red, high sensitivity, diameter of 28mm, 9 stages and side-on) has been used as an optical detector. The spectral response range of R928 PMT is 185 – 900 nm. Anode luminous sensitivity and gain characteristic of PMT R928 are shown in Fig.3a. The high voltage supply for R928 PMT is provided by a DP-type socket (C6270) incorporating a regulated high voltage power supply and an active voltage divider. It enables simple yet stable PMT operations with extended DC output linearity by only supplying +15Vdc and connecting to a potentiometer or a 0 to +5V for high voltage adjustments. In this experiment, high voltage supply has been adjusted at -1000V by tuning control voltage of 4V (Fig.3b). At high voltage supply of -1000V, PMT's corresponding gain is 10^7 and corresponding anode luminous sensitivity is about 10^3 A/lm .

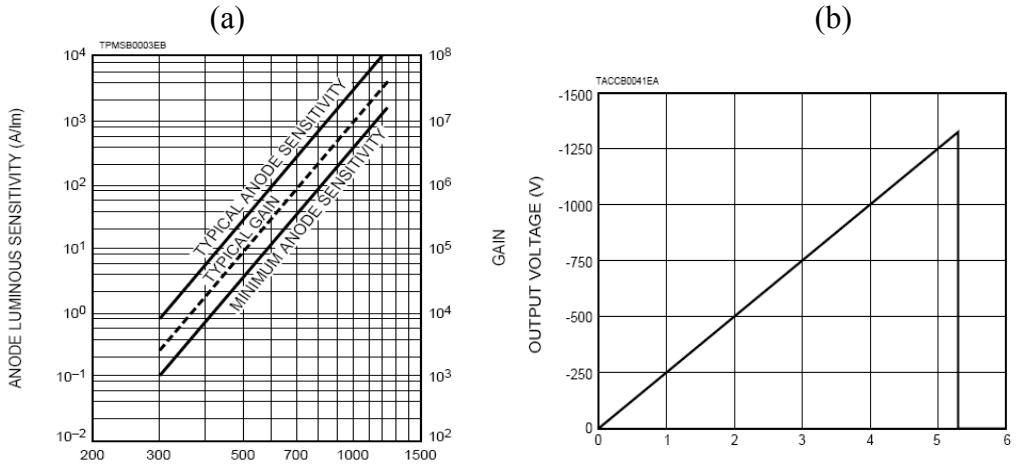


Fig. 3: a-Anode Luminous Sensitivity and Gain Characteristic of PMT R928
b-High Voltage Controlling Characteristics of socket C6270

We used a TDS2014 oscilloscope (Tektronix -USA) for electrical signal acquisition and time-based spectral regeneration. The TDS2014 is a digital storage oscilloscope with 4 channels, 100 MHz, 1.0 Giga-sample per second and LCD color display. This digital storage oscilloscope has three acquisition modes: Sample, Peak Detect, and Average and can capture a single-shot signal. When measuring the fluorescence spectrum excited by Nitrogen laser in pulses with duration of 6ns and repetition rate of 10Hz, the oscilloscope TDS2014 has been set in average mode of three samples in order to reduce experimental error. The other parameters also have been adjusted such as vertical scale of 90mV/div, horizontal scale of 50ns/div, and trigger settings at 2.4mV of rising edge

3. Experimental Results

Several measurements were carried out to determine the operation regime and calibration.

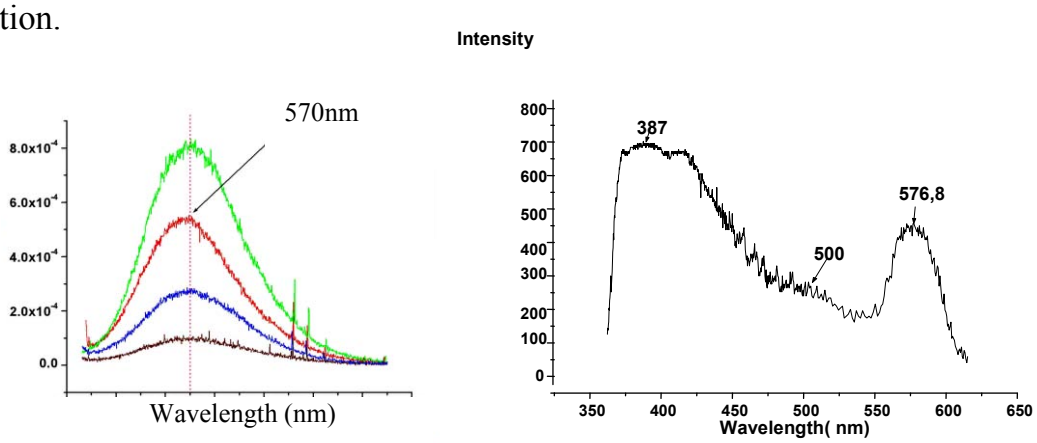


Fig 4: a) Fluorescence spectra of ZnS-Mn with different Mn-doped concentrations b)Fluorescence spectrum of ZnO powder excited by N_2 laser

Using Lock-in amplification technique we could measure Raman and Fluorescence spectra excited by Argon laser. As an example, we give the fluorescence spectra of ZnS-Mn with different Mn-doped concentrations in Fig 4a. By the N_2 laser- pumped fluorescence spectrometry system we could study fluorescence spectra of ZnO material and observe stimulated emission and lasing action from ZnO powder. The figure 3.b shows a fluorescence spectrum of ZnO powder (99.9% pure, Mers, Germany) pumped by Nitrogen laser. Furthermore, we could now obtain the time -resolution fluorescence spectra of ZnO. For illustration, we show in Fig. 4 the time-dependent fluorescence spectrum of ZnO in case of setting 390nm wavelength for the monochromator. We observed 3 fluorescence peaks separated. The second peak is about 150ns later than the first one and the last peak is about 100ns from the second one. These related to the spontaneous and stimulated emissions from optically pumped ZnO powder.

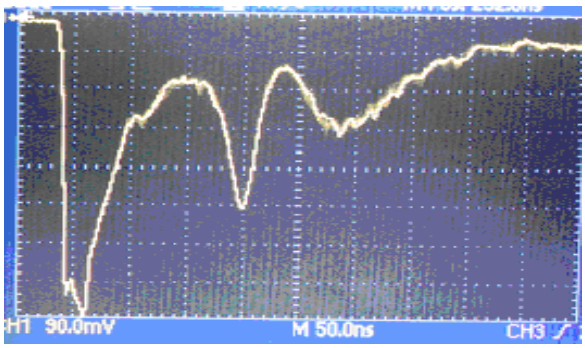


Fig. 4: A Time- resolution Fluorescence spectrum of ZnO bulk semiconductor

4. Conclusion

We succeeded in building a fluorescence spectrometry system pumped by Argon laser and Nitrogen laser. Using Lock-in amplification technique we could obtain Raman and Fluorescence spectra excited by CW-Argon laser. Our

experimental arrangement with a digital storage oscilloscope helped us to obtain fluorescence spectra excited by pulsed lasers. The experimental results showed our N_2 laser- pumped fluorescence spectrometry system has a high spectral sensitivity and stable operation. It is very suitable for fluorescence spectrum studies of semiconductor such as ZnO, ZnS…The time-resolution spectral measurement capacity of this fluorescence spectrometry system help us to separate spontaneous emission and stimulated emission and observe lasing action from ZnO powder.

Acknowledgements

This work was supported by the Key Natural Science Research Program (Project QG-TD 06-02) of Vietnam National University (VNU)

References

1. H.Cao and Y.G Zhao, Ramdom laser action in semiconductor powder, Phys. Review Letter. Vol. 82.N_o 11, page 2278-22810 (1999)
2. Bhaskar Gupta, Understanding various types of Stepper Motors And Controlling it through Parallel Port, Homepage: http://collection.sharewith.us (2004).
3. Stanford Research Systems, Model SR830 DSP Lock-in Amplifier, (1993), 5.1 - 5.34
4. Halina Baranska: *Laser Raman spectrometry,* John Wiley& sons Warsaw 1987.
5. TDS 1000/2000-series Digital Oscilloscope User Manual, www.Tektronix.com
6. RolfE.Hummel, P.Wibmann, Handbook of Optical Properties ,Volume II. CRC Pres.Inc Tokyo 1997
7. E.Roland Menzel, Laser Spectroscopy, Texas Tech University , Marcel Dekker, Inc 1995

XÁC ĐỊNH BƯỚC SÓNG LASER SỬ DỤNG CẤU HÌNH LITTROW

Đỗ Quang Hòa[*a], Vũ Dương[a], Đặng Đức Mạnh[a], Totaro Imasaka[b]

[a)] *Phòng Photonics phân tử, Viện Vật lý và Điện tử*
[b)] *Department of Applied Chemical, Kyushu University*

Tóm tắt: Một thiết bị đo bước sóng thực laser khi sử dụng cấu hình cách tử Littrow có độ tán sắc thấp đã được thiết kế và thử nghiệm. Khả năng sử dụng thiết bị này cho các laser liên tục có công suất khoảng 2 mW hoặc 2 kW xung đã được khẳng định. Khả năng phân giải của thiết bị được đánh giá là khoảng 2×10^{-2} cm^{-1} khi sử dụng cách tử có kích thước 1×1 cm. Độ ổn định theo thời gian của thiết bị cho thấy sự sai lệch về bước sóng là không đáng kể. Cấu hình này cung cấp một thiết bị đơn giản, rẻ tiền có thể sử dụng trong những ứng dụng của quang phổ laser.

Từ khóa: *Thiết bị đo, Littrow, laser.*

1. Giới thiệu

Laser băng hẹp, điều chỉnh liên tục bước sóng là một công cụ quan trọng trong các ứng dụng nghiên cứu phổ. Các kỹ thuật như phổ huỳnh quang cảm ứng (LIF), khối phổ kế ion/ thời gian bay (MPI/MS/TOF), huỳnh quang phun siêu âm (SSJ/FL) thường sử dụng các laser đơn sắc biến đổi bước sóng liên tục và khi đó chất lượng phổ ghi nhận phụ thuộc rất nhiều vào độ ổn định bước sóng của nguồn laser. Trong những năm gần đây, laser màu băng hẹp điều chỉnh bước sóng là một công cụ quan trọng trong việc xác định phổ có độ phân giải cao. Tuy nhiên, với các laser màu đơn sắc [5] mà chúng có thể thay đổi bước sóng với độ đơn sắc chỉ vượt qua độ rộng Doppler vài lần thì vấn đề xác định chính xác bước sóng là một vấn đề được quan tâm. Các thiết bị đo bước sóng dựa trên nguyên tắc giao thoa kế Fabri-Perot hoặc Michelson [1-3] có thể xác định được chính xác bước sóng. Trong cấu hình này, người ta sử dụng một laser có độ ổn định bước sóng cao làm bước sóng chuẩn. Chùm laser có bước sóng cần xác định và chùm laser chuẩn được đưa vào thiết bị trên cùng một quang lộ. Bước sóng của laser cần xác định được tính toán theo công thức biểu diễn mối tương quan khoảng cách giữa các vân giao thoa của hai nguồn laser. Trong trường hợp này, khả năng phân giải của các thiết bị phụ thuộc vào độ phân giải của photodiode array. Ngoài ra các cấu hình này là khá phức tạp, đắt tiền và thường không được đo đồng thời với ứng dụng.

Không giống như các máy đơn sắc hoặc máy đo bước sóng hiện nay, cấu hình máy đo bước sóng được trình bày trong báo cáo dựa trên cơ sở sử dụng cấu hình Littrow của một cách tử bậc thang ít vạch (300 vạch/mm). Trong nghiên cứu của chúng tôi, độ ổn định bước sóng của thiết bị theo thời gian được đo trong 10 phút là

[*] E-mail: hoado@iop.vast.ac.vn

nhỏ hơn 10^{-4}. Một đóng góp đáng kể của nghiên cứu này là có thể xác định bước sóng thực của bức xạ laser cùng với ứng dụng khác.

2. Nguyên lý hoạt động

Chức năng của một máy đo bước sóng là có thể xác định một vạch phổ đơn sắc trong một vùng phổ nhất định. Theo nguyên lý của cách tử, một chùm sáng đơn sắc rơi trên bề mặt cách tử nó sẽ bị nhiễu xạ theo các góc khác biệt phụ thuộc vào bậc nhiễu xạ. Sự nhiễu xạ được xác định bằng phương trình cách tử. Đặc biệt, trong điều kiện Littrow, tức là góc tới bằng góc nhiễu xạ, công thức này được biểu diễn như sau:

$$2dsin\alpha = k\lambda \qquad (1)$$

ở đây d: khoảng cách giữa các vạch cách tử (hằng số cách tử); k: là số nguyên chỉ bậc nhiễu xạ; α: góc tới và góc nhiễu xạ; λ: bước sóng.

Giả sử rằng góc của hai bậc nhiễu xạ của một bức xạ laser với bước sóng đã biết được ký hiệu bằng k_1 và k_2 sẽ là α và (α + Δα). Từ phương trình (1) ta có biểu thức sau:

$$\Delta\sin(\alpha) = \sin(\alpha + \Delta\alpha) - \sin\alpha = \frac{k_2 - k_1}{2d}\lambda \qquad (2)$$

Số gia của sinα tỷ lệ thuận với giá trị của bước sóng trong vế phải của biểu thức (2) và chỉ phụ thuộc vào bậc lựa chọn để khảo sát. Nếu ta chọn k_1 và k_2 là hai bậc liên tiếp nhau thì hệ số tỉ lệ này sẽ là 1/2d.

Tương tự như vậy, bước sóng cần khảo sát tới cách tử dưới góc θ, giá trị số gia Δsinθ được biểu diễn bằng phương trình sau

$$\Delta\sin(\theta) = \frac{k_2^{'} - k_1^{'}}{2d}\lambda_x \qquad (3)$$

Trong trường hợp cụ thể, bước sóng cần xác định có thể nội suy từ (2) và (3) như sau

$$\lambda_x = \frac{\Delta\sin(\theta)}{\Delta\sin(\alpha)}\lambda_R \qquad (4)$$

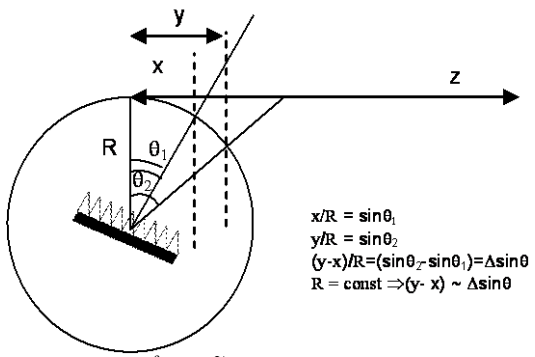
Ở đây λ_R là bước sóng của một laser dùng tham chiếu (ví dụ như 632,4 của laser He-Ne)

Vấn đề được đặt ra là phải thiết kế hệ chuyển động như thế nào để hệ số của λ_R là một hằng số cho mọi bậc nhiễu xạ, tức là biểu thức (4) là tuyến tính.

Như đã chỉ trên hình 1, giá trị của số gia sin góc nhiễu xạ (ví dụ như Δsinθ) có thể được biểu diễn bằng biểu thức sau

$$\frac{y-x}{R} = sin\theta_1 - sin\theta_2 = \Delta sin\theta$$

Trong trường hợp bán kính quay là hằng số, giá trị Δsinθ là tỷ lệ thuận với hiệu số khoảng chuyển động thẳng



Hình 1. Biểu diễn giá trị tương quan giữa độ dài và số gia sin góc nhiễu xạ.

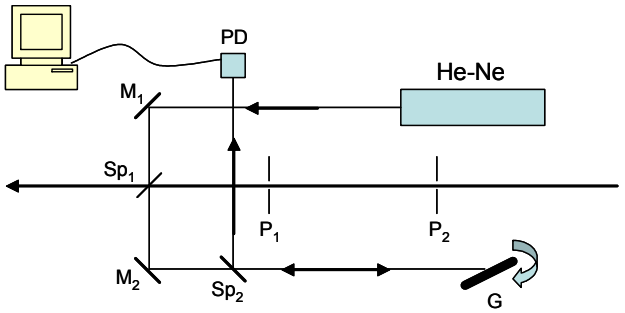
theo phương chuyển động Z. Bằng một phép biến đổi đơn giản bước sóng cần xác định được suy ra như sau:

$$\lambda_x = \frac{l_x}{l_R}\lambda_r \qquad (6)$$

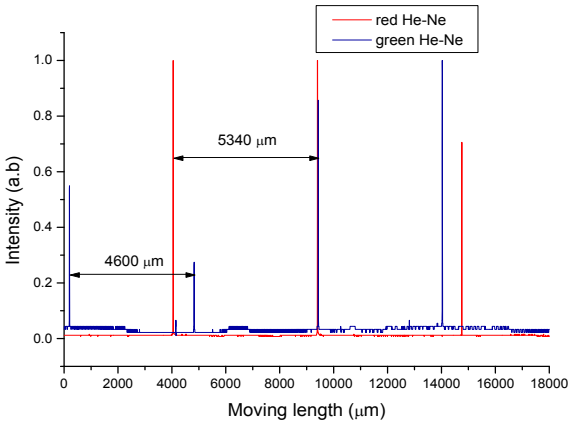
2. Thực nghiệm

2.1. Hệ quang học

Hệ thiết bị đo bước sóng được bố trí như trình bày trên hình 2. Chùm sáng cần xác định bước sóng được đi qua hai lỗ nhỏ có đường kính 3 mm nhằm mục đích loại trừ phần lớn bức xạ tự phát được khuếch đại có trong chùm. Một laser He-Ne (Melles Griot) có bước sóng ổn định đóng vai trò bước sóng chuẩn được bố trí cố định trên cùng một bàn nhỏ (kích thước 350×450 cm). Cả hai chùm laser đều được điều chỉnh sao cho quang lộ của chúng trùng nhau và được chuẩn trực lên cách tử kích thước 1×1 cm có độ tán sắc thấp (300 vạch/mm). Hai lăng kính được bố trí trên đường truyền của chùm sáng đóng vai trò là bộ giãn chùm nhằm mục đích đạt được sự tối ưu của độ phân giải. Cách tử làm việc theo chế độ Littrow được đặt trên một bàn quay. Góc quay cách tử được kiểm soát bằng một micro mô tơ (Sigma Koki Co. Omec 2) hoặc một mô tơ bước (1,8°/bước) được nối với máy tính và điều khiển bằng phần mềm chuyên dụng. Chùm nhiễu xạ được hội tụ lên khe kích thước 0,5 mm đặt trước đầu thu photodiode (Hamamatsu S8746) có độ nhậy đồng nhất trong vùng phổ nhìn thấy. Tín hiệu ghi nhân được trigger với bộ chuyển đổi A/D kết nối máy tính. Bức tranh chu kỳ nhiễu xạ được ghi nhận bằng việc quét liên tục các bậc. Một điều quan trọng cần chú ý là việc hiệu chỉnh điều kiện ban đầu để thỏa mãn biểu thức (5).



Hình 2. Sơ đồ nguyên lý bộ đo bước sóng laser. PD: photodiode; M_1, M_2: gương nhôm; Sp_1, Sp_2: bản chia chùm; P_1, P_2: pinhole; G: cách tử bậc thang 300 vạch/mm.



Hình 3. Kết quả khảo sát bước sóng của hai loại laser He-Ne

2.2. Kết quả thực nghiệm

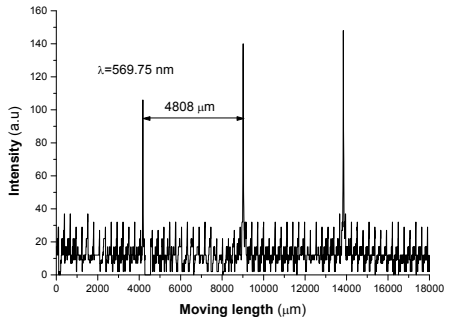
Chùm laser He-Ne đỏ (có bước sóng 632,817 nm) được dẫn vào cách tử theo hướng bậc nhiễu xạ âm.Về nguyên tắc, chúng ta có thể ghi nhận được tất cả các bậc nhiễu xạ khả dĩ theo

hướng này. Trong thí nghiệm của chúng tôi, chúng tôi chỉ sử dụng khoảng 3 – 4 bậc có cường độ nhiễu xạ cao trong cấu hình Littrow (bậc 7 – 10). Để thu nhận các dữ liệu chính xác, cần phải điều chỉnh cẩn thận vị trí chùm tia tới rơi trên cách tử một cách chính xác trùng với tâm quay cơ học của bộ thay đổi góc cách tử và trục của cách tử phải vuông góc với hướng chuyển động của bộ dịch chuyển. Trong thí nghiệm này, hiệu số giữa hai bậc liên tiếp là 5340±4 μm (hình 3). Kết quả này là giá trị trung bình được tính cho nhiều lần đo lặp lại.

Để kiểm tra độ chính xác của thiết bị, một laser He-Ne màu xanh (có bước sóng 543,559 nm) của Melles Griot được sử dụng như laser có bước sóng cần xác định. Khoảng cách trung bình giữa các bậc được ghi nhận là 4600±4 μm. Kết quả tính toán cho thấy bước sóng laser xanh đo được là 543,585±0,064 nm tức là khá gần với bước sóng chuẩn của nhà sản xuất. Các sai số hệ thống này có thể được đóng góp bởi một số nguyên nhân như: sự chưa hoàn chỉnh về các bộ phận cơ khí, sự tinh mịn của dịch chuyển, đường dẫn quang học…

Bằng cấu hình này, bước sóng của một laser màu xung phản hồi phân bố sử dụng chất màu rhodamine 6G đã được xác định như trên hình 4. Bước sóng laser 569,750 nm là phù hợp với kết quả ghi nhận qua máy quang phổ cách tử DFS 8-2 có độ tán sắc dài $5A^0$/mm (1200 vạch/mm) nhưng kết quả đo chi tiết và chính xác hơn.

Độ ổn định của thiết bị được kiểm tra thông qua sự dao động về cường độ của một bậc nhiễu xạ được lựa chọn trong phép đo. Cách xác định sử dụng hai chùm tia như sau: hai photodiode có tính năng tương đương nhau được bố trí để ghi nhận đồng thời năng lượng nhiễu xạ và bức xạ nguồn. Sự thăng giáng cường độ của bức xạ nguồn sẽ được loại trừ khi tính toán kết quả. Mỗi một sự bất ổn định của thiết bị sẽ gây nên sự dao động về vị trí không gian của chùm nhiễu xạ và dẫn đến sự thay đổi về cường độ nhiễu xạ tại bậc đã chọn. Các kết quả cho thấy không có sự dao động đáng kể về giá trị chỉ thị bước sóng qua 10 phút đo liên tục.



Hình 4. kết quả xác định bước sóng của laser DFDL (λ = 569.75 nm)

3. Kết luận

Lần đầu tiên, thiết bị đo bước sóng laser theo nguyên lý Littrow đã được giới thiệu. Nghiên cứu này đã mô tả thiết kế kỹ thuật một máy đo bước sóng laser mới. Nó có thể xác định một cách hiệu quả giá trị bước sóng của các laser liên tục hoặc laser xung. Khác với việc sử dụng sự phân giải Fourier của ảnh giao thoa, chúng tôi đã sử dụng phương pháp tính toán số học để đo chu kỳ không gian nhiễu xạ và từ đó xác định bước sóng bức xạ laser với độ chính xác cao bằng kết nối với môt máy tính cá nhân. Độ ổn định của phép đo theo thời gian là 10^{-6} thông qua sự dịch động của cường độ laser He-Ne đỏ. Thiết bị này có thể sử dụng hiệu quả trong nhiều ứng dụng hiện đại.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự hỗ trợ của chương trình nghiên cứu khoa học cơ bản KHCB 4032/2006. Các tác giả chân thành cảm ơn chương trình hợp tác nghiên cứu khoa học giữa Phòng thí nghiệm hóa ứng dụng (Trường Đại học tổng hợp Kyushu) và Trung tâm Điện tử học lượng tử (Viện Vật lý) để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. J. Koo, and I.Akamatsu. Meas. Sci. Technol. 2 (1991) 54-58
2. P. J. Fox, R. E. Scholten, and M. R. Walkiewicz, R. E. Drullinger. Am. J. Phys. **67 (**7), July 1999
3. D. Steers, W. Sibbett, M.J. Padgett. Appl. Opt. vol. 37 (24), 1998.
4. J.-P. Monchalin et al. Appl. Opt. Vol. 20 (5), 1981.
5. D.Q.Hoa, N.Takeysu, T. Imasaka, N.D. Hung. RSI, 74 (1), 2003.

PHASE-SPACE TOMOGRAPHY: PHƯƠNG PHÁP DÙNG ĐỂ THU NHẬN THÔNG TIN TỪ TRƯỜNG SÓNG KẾT HỢP MỘT PHẦN

Võ Trọng Nghĩa[a], C.Q. Trần[b], Trần Quang Trung[a], K.A. Nugent[b]

a) Khoa Vật Lý, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên
227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, Tp Hồ Chí Minh, Việt Nam
[b)] Khoa Vật Lý, Trường Đại Học Melbourne, 3010 Bang Victoria, Úc

Báo cáo trình bày về cơ sở của Phương pháp Phase-space Tomography (PST) và ứng dụng trong thu nhận thông tin của trường sóng kết hợp một phần. Phương pháp này đã cho những kết quả rất quan trọng khi áp dụng để phục hồi cho trường một chiều. Tuy nhiên để áp dụng được cho trường hai chiều thì còn rất nhiều khó khăn cần phải giải quyết, báo cáo cũng đề xuất hướng giải quyết cho một số trường hai chiều có dạng đặc biệt.

Từ khoá: *kết hợp, phục hồi hàm sóng, Phase-Space Tomography*

1. Giới thiệu

Bài toán xác định thông tin đặc trưng của trường đóng vai trò rất quan trọng trong nhiều lĩnh vực. Lấy ví dụ trong lĩnh vực ảnh 3 chiều đòi hỏi cần phải xác định được thông tin đặc trưng của trường dùng chụp mẫu để có thể phục hồi lại được trường này và từ đó thu lại được ảnh 3 chiều của vật. Holography là một kĩ thuật như vậy, tuy nhiên nó chỉ ứng dụng được cho trường kết hợp hoàn toàn (totally coherent wavefields). Trường kết hợp hoàn toàn có hạn chế là nó không có khả năng mang đầy đủ tất cả thông tin 3 chiều của đối tượng và do vậy ta cần phải sử dụng đến trường kết hợp một phần (partially coherent wavefields) . Để thu nhận được thông tin đặc trưng từ trường kết hợp một phần, K.A Nugent [1] đã đề xuất phương pháp Phase Space Tomography, được coi là phương pháp duy nhất hiện nay để giải quyết bài toán này.

2. Cơ sở lý thuyết

Thông tin đặc trưng của trường được biểu diễn qua hàm kết hợp tương giao (MCF: Mutual Coherence Function)

$$\Gamma(\mathbf{r_1},\mathbf{r_2},\tau) = \left\langle E(\mathbf{r_1},t)E^*(\mathbf{r_2},t+\tau)\right\rangle \qquad (1)$$

hàm này thể hiện đặc tính liên hợp giữa hai điểm bất kì của trường. Trong đó E(r,t) là biểu diễn phức của tín hiệu mô tả trường thăng giáng theo khoảng cách và thời gian. Tuy nhiên để đơn giản hoá bài toán, ta chỉ xét cho trường hợp chuẩn đơn sắc, khi đó (1) được viết lại dưới dạng:

$$\Gamma(\mathbf{r_1},\mathbf{r_2},\tau) = J(\mathbf{r_1},\mathbf{r_2})e^{-2\pi i\bar{\nu}\tau} \qquad (2)$$

$J(\mathbf{r_1},\mathbf{r_2})$ được gọi là hàm cường độ tương giao (MIF: Mutual Intensity Function)

Cơ sở của phương pháp PST dựa trên sự phân tích hàm phân bố không gian pha (Phase-Space Distribution:PSD), hàm này liên hệ với đại lượng MIF thông qua hệ thức:

$$B(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}) = \frac{1}{k^2}\int J\left(\boldsymbol{r}+\frac{\boldsymbol{x}}{2},\boldsymbol{r}-\frac{\boldsymbol{x}}{2}\right)e^{-2\pi ik\boldsymbol{u}\boldsymbol{x}}d\boldsymbol{x} \qquad (3)$$

Trong đó $\boldsymbol{r}=\frac{\boldsymbol{r_1}+\boldsymbol{r_2}}{2}, \boldsymbol{x}=\boldsymbol{r_1}-\boldsymbol{r_2}$ (**r** là vector 2 chiều **r**(x,y)), $\boldsymbol{u}=\frac{\boldsymbol{k}}{k}$ mang ý nghĩa là vector chỉ hướng truyền của trường. Khái niệm PSD được Wigner định nghĩa lần đầu tiên vào năm 1932 nhằm mục đích biểu diễn một cách đồng thời toạ độ và xung lượng của một đối tượng cơ học, Wather đã áp dụng hàm phân bố này vào trong quang học (1968) dựa trên ý tưởng cơ bản là nhằm biểu diễn vị trí và hướng của tia sáng một cách đồng thời. Những ứng dụng trong quang học của PSD đã được nghiên cứu rất mạnh mẽ bởi các tác giả M.J Bastiaans, M.A.Alonso… Tuy nhiên ta chỉ sử dụng một vài kết quả quan trọng cho lý thuyết của phương pháp PST.

Khi truyền trong không gian dọc theo trục z hàm PSD thay đổi [2]

$$B(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},z) = B(\boldsymbol{r}-z\boldsymbol{u},\boldsymbol{u},0) \qquad (4)$$

như vậy hàm PSD ở mặt phẳng z sẽ là biến dạng (shearing) của hàm PSD ở mặt phẳng z=0

Cũng từ [2] ta có cường độ của trường tại mặt phẳng z là tổng tất cả các giá trị của PSD theo mỗi phương xác định:

$$I(\boldsymbol{r},z) = \int B(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},z)d\boldsymbol{u} \qquad (5)$$

Từ (4) và (5) biến đổi một cách thích hợp ta thu được mối liên hệ quan trọng, cho phép tính toán được các giá trị của PSD từ phép đo cường độ:

$$\hat{I}(\boldsymbol{p},z) = \hat{B}(\boldsymbol{p},z\boldsymbol{p}) \qquad (6)$$

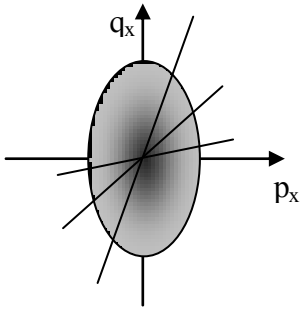
trong đó $\hat{I}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{z})$ là biến đổi Fourier của cường độ I(**r**,z), $\hat{B}$ là biến đổi Fourier của B(**r**,**u**,z)

$$\hat{B}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},z) = \int B(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},z)e^{2\pi i(\boldsymbol{p}\boldsymbol{r}+\boldsymbol{q}\boldsymbol{u})}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{u} \qquad (7)$$

Đối với trường hợp một chiều ta có

$$\hat{I}(p_x,z) = \hat{B}(p_x,zp_x)$$

Như vậy ứng với mỗi phép đo cường độ theo phương x tại mặt phẳng z ta sẽ thu được giá trị của $\hat{B}$ trong không gian 2 chiều tương ứng



Hình 1: Các giá trị có thể đo được của B trong không gian 2 chiều

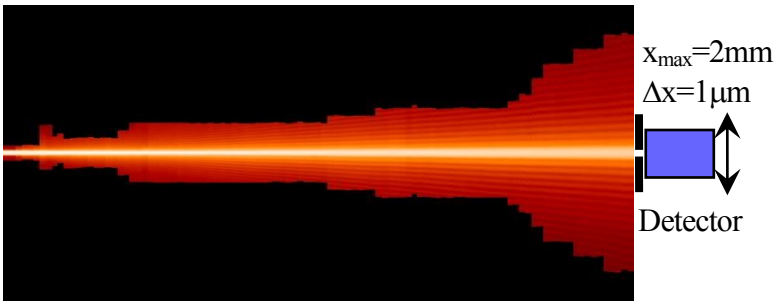
Nếu tiến hành đo cường độ trong toàn bộ không gian z thì ta sẽ thu được tất cả các giá trị của $\hat{B}$ từ đó xác định được B. Sử dụng mối liên hệ (3) cũng là một phép biến đổi Fourier và thay đổi hệ trục toạ độ một cách thích hợp ta sẽ tính được J, ý nghĩa của việc xác định được J sẽ được trong phần III của báo cáo.

Cũng từ mối liên hệ (6) ta thấy rằng trong trường hợp 2 chiều thì mối liên hệ này không cho phép xác định được tất cả các giá trị của $\hat{B}(p,q)$ trong không gian 4 chiều. Mỗi phép đo cường độ trong không gian 3 chiều chỉ cho phép xác định được giá trị tại một mặt cắt 3 chiều trong không gian 4 chiều của hàm B. Đây là khó khăn lớn nhất hiện nay của phương pháp PST.

3.Kết quả và thảo luận

3.1 Áp dụng cho trường hợp một chiều.

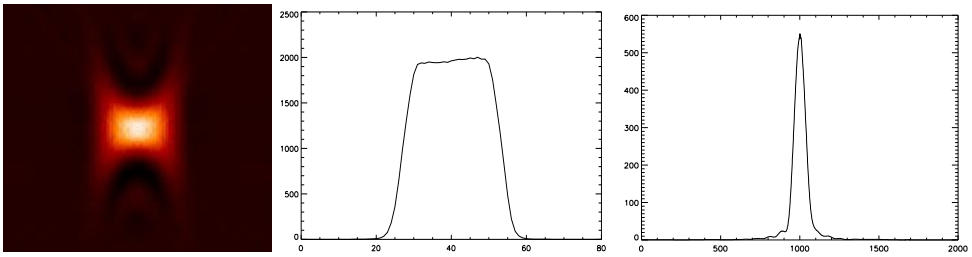
Phương pháp PST được sử dụng để khảo sát đặc tính kết hợp của chùm tia X phát ra từ máy gia tốc synchrotron với electron có năng lượng 1,5 keV. Khe ra của chùm tia X có bề rộng 5 μm theo chiều x và rất dài theo chiều y để tạo ra trường một chiều. Detector được quét theo trục x ở 100 vị trí của z. Kết quả phép đo cường độ thu được có dạng phân bố như hình dưới.



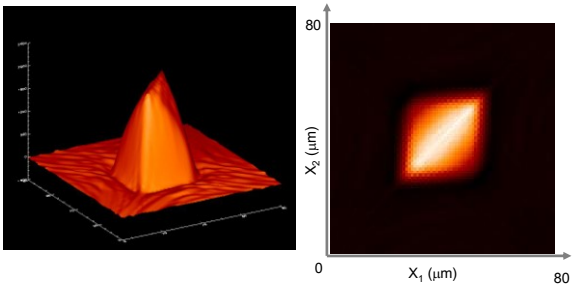
n_z=100, z_{max}=1.688

Hình 2: Kết quả phép đo cường độ

Từ phép đo cường độ này hàm B(x,u) được xác định với kết quả thể hiện như hình, kết quả kiểm tra mối liên hệ (5) phù hợp rất tốt với phân bố cường độ của chùm tại ví trí z=0 và ở vùng trường xa (far-field)

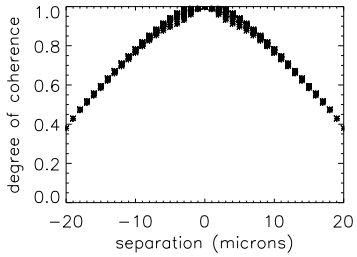


Hình 3: Kết quả tính toán của hàm B(x,u) và phân bố cường độ ở vị trí z=0 và z->∞

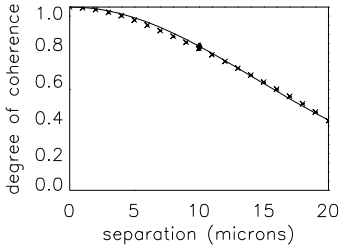


Hình 4: Kết quả tính toán của hàm J, cho phép xác định độ kết hợp giữa hai điểm có khoảng cách $|x_2-x_1|$

Sử dụng mối liên hệ (3) ta xác định được hàm J.



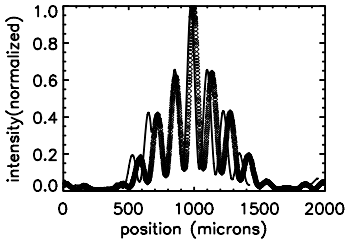
Hình 5: Kết quả tính toán từ thực nghiệm



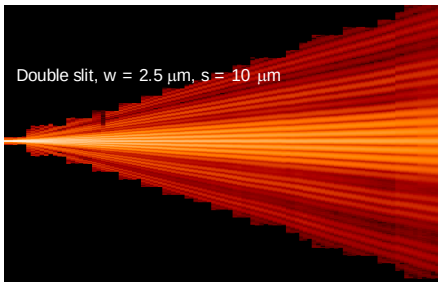
Hình 6: Sự phù hợp rất tốt giữa tính toán thực nghiệm và lý thuyết

Từ kết quả xác định J ta tính được độ kết hợp (degree of coherence) có dạng phân bố gauss. Kết quả này phù hợp cực kì tốt với tính toán bằng lý thuyết cho chùm Synchrotron phát ra có dạng phân bố Gauss.

Với J tính được ta có thể dự đoán được kết quả của thí nghiệm Young giữa hai điểm có độ kết hợp được xác định từ hình (4) thông qua các hệ thức trong [3]. Kết quả dự đoán cũng phù hợp rất tốt với thực nghiệm.

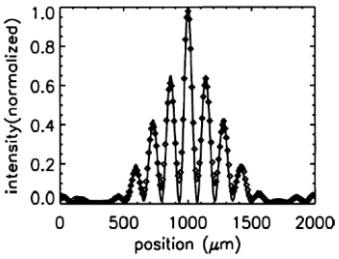


Hình 7: Kết quả thí nghiệm Young tính toán



Hình 8: Kết quả thí nghiệm Young đo được

Kết quả quan trọng nhất mà phương pháp này mang lại đó là khả năng dự đoán được kết quả của thí nghiệm ở các trạng thái có độ kết hợp khác. Hình dưới là kết quả dự đoán cho thí nghiệm Young trong điều kiện là trường có độ kết hợp hoàn toàn.



Hình 9: Kết quả thí nghiệm Young tính toán ở trạng thái có độ kết hợp hoàn

Khả năng này cho phép sử dụng được chùm tia kết hợp một phần cho các thí nghiệm đòi hỏi phải sử dụng chùm tia hoàn toàn kết hợp. Ví dụ như trong lĩnh vực chụp ảnh bằng tia X, do ta chưa có thể tạo ra được chùm tia X có độ kết hợp hoàn toàn nên những ứng dụng holography để chụp ảnh 3 chiều ở dải bước sóng này chưa thực hiện được. Do vậy những kết quả đạt được từ phương pháp PST có ý nghĩa hết sức quan trọng, mở ra hướng phát triển mới, đầy tiềm năng trong lĩnh vực ảnh tia X.

3.2 Trường hợp 2 chiều.

Như đã trình bày ở trên, khó khăn lớn nhất khi áp dụng phương pháp này cho trường hợp 2 chiều là từ kết quả đo cường độ 3 chiều ta không đủ thông tin để phục hồi được

hàm 4 chiều. Cho đến thời điểm hiện tại thì chưa có một lời giải tổng quát cho trường hợp này. Do vậy, hướng giải quyết bài toán này hiện nay là khảo sát các trường có tính chất đặc biệt như trường chuẩn đồng nhất (quasi-homogeneous wavefields), đối xứng tròn (rotationally symmetric wavefields) hoặc trường có dạng mô hình Schell (Schell-model). Báo cáo chỉ trình bày kết quả đạt được gần đây nhất cho trường hợp trường có dạng mô hình Schell.

Trường mô hình Schell được biểu diễn:

$$J(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\psi(\boldsymbol{r}_1)\psi^*(\boldsymbol{r}_2)g(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2) \tag{8}$$

g là hàm đặc trưng cho tính chất kết hợp của trường

Đổi biến như trong phương trình (3) ta được:

$$J\left(\boldsymbol{r}+\frac{\boldsymbol{x}}{2},\boldsymbol{r}-\frac{\boldsymbol{x}}{2}\right)=\psi\left(\boldsymbol{r}+\frac{\boldsymbol{x}}{2}\right)\psi^*\left(\boldsymbol{r}-\frac{\boldsymbol{x}}{2}\right)g(\boldsymbol{x}) \tag{9}$$

Thay vào (3) ta được (để tiện cho việc tính toán ta bỏ qua hệ số k)

$$B_{schell}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})=\int\psi\left(\boldsymbol{r}+\frac{\boldsymbol{x}}{2}\right)\psi^*\left(\boldsymbol{r}-\frac{\boldsymbol{x}}{2}\right)g(\boldsymbol{x})e^{-2\pi i\boldsymbol{u}\boldsymbol{x}}d\boldsymbol{x} \tag{10}$$

Biểu thức trên có thể được viết lại như sau:

$$B_{schell}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})=\int B_\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u}-\boldsymbol{u}')G(\boldsymbol{u}')d\boldsymbol{u}' \tag{11}$$

Trong đó $B_\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})=\int\psi\left(\boldsymbol{r}+\frac{\boldsymbol{x}}{2}\right)\psi^*\left(\boldsymbol{r}-\frac{\boldsymbol{x}}{2}\right)e^{-2\pi i\boldsymbol{u}\boldsymbol{x}}d\boldsymbol{x}$ (12)

$$G(\boldsymbol{u})=\int g(\boldsymbol{x})e^{-2\pi i\boldsymbol{u}\boldsymbol{x}}d\boldsymbol{x} \tag{13}$$

Từ (11) ta thấy B_ψ chính là PSD của trường kết hợp hoàn toàn. Biến đổi Fourier hai vế của (11) ta được:

$$\hat{B}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})=\hat{B}_\psi(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q})\hat{G}(\boldsymbol{q}) \tag{14}$$

Thay (6) vào:

$$\hat{I}(\boldsymbol{p},z)=\hat{B}(\boldsymbol{p},z\boldsymbol{p})=\hat{B}_\psi(\boldsymbol{p},z\boldsymbol{p})\hat{G}(z\boldsymbol{p}) \tag{15}$$

Để xác định được $\hat{G}$ ta cần xác định $\hat{B}_\psi$, $\hat{B}_\psi$ được xác định như sau:

Xuất phát từ [4]

$$\frac{\partial I(\boldsymbol{r})}{\partial z}=-\int\boldsymbol{u}B(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})d\boldsymbol{u} \tag{16}$$

Bằng các phép biến đổi thích hợp ta thu được

$$\frac{\partial I(\boldsymbol{r})}{\partial z}=-\frac{1}{k}\nabla\bullet\left[|\psi(\boldsymbol{r})|^2\nabla\phi(\boldsymbol{r})\right] \tag{17}$$

Trong đó $\psi(\boldsymbol{r})=|\psi(\boldsymbol{r})|exp\left[i\phi(\boldsymbol{r})\right]$

Từ (17) ta xác định được $\psi(\boldsymbol{r})$, từ đó cho phép ta tính được $\hat{B}_\psi$ và cuối cùng xác định được hệ số kết hợp g.

Như vậy từ kết quả tính toán trên đã cho thấy với các phép đo cường độ 3 chiều ta có thể xác định được tính chất kết hợp của trường 2 chiều có dạng mô hình Schell, việc kiểm tra các kết quả tính toán này với thực nghiệm sẽ được tiến hành trong những bước phát triển tiếp theo của nhóm nghiên cứu.

4. Kết luận

Những kết quả thu được cực kì tốt của phương pháp PST cho trường hợp một chiều cho thấy tiềm năng ứng dụng rất lớn của phương pháp này vào trong thực tiễn. Tuy nhiên để đạt được mục đích đó, vấn đề cần phải giải quyết với trường hợp 2 chiều vẫn còn đang bỏ ngỏ và đây hứa hẹn là một lĩnh vực nghiên cứu sẽ được đầu tư mãnh mẽ trong thời gian sắp tới.

Lời cảm ơn

Xin chân thành cảm ơn sự hợp tác và hỗ trợ của nhóm nghiên cứu về Quang học thuộc khoa Vật lý, trường Đại học Melbourne, Úc.

Tài liệu tham khảo

1. K.A Nugent, Phys.Rev.Lett. **68**, (1992), 2261-2264.
2. M.J.Bastiaans, J.Opt.Soc.Am. A **3**, (1986), 1227-1238.
3. J.W. Goodman, Statistical Optics, (2000),157-226.
4. T. E Gureyev, A. Roberts, and K. A Nugent, J.Opt.Soc.Am. A **12**,(1995)1942 .
5. C.Q Tran et al, J.Opt.Soc.Am. A **22**, (2005)

VẤN ĐỀ DẠY- HỌC MÔN QUANG PHỔ ĐỐI VỚI SINH VIÊN NGÀNH SƯ PHẠM VẬT LÝ Ở ĐỒNG BẰNG SÔNG CỬU LONG

Nguyễn thị Thu Thủy[a], Nguyễn Hồng Nhung[a], Lê Thanh Bình[b]

[a)] Khoa Sư phạm, Đại học Cần Thơ
[b)] Trường Phổ thông Trung học Quốc Thái, Tỉnh An giang

Tóm tắt: Trong bài báo cáo này chúng tôi trình bày một vài vấn đề về việc dạy- học môn Quang phổ đối với sinh viên năm thứ tư ngành Sư phạm Vật lý: nội dung cơ bản của chương trình đào tạo, phương pháp dạy học, kết quả. Ngoài ra, chúng tôi còn giới thiệu thiết bị, điều kiện nghiên cứu về Quang phổ ở Đại học Cần Thơ và ứng dụng trong giáo dục môi trường

1. Mục đích dạy học môn quang phổ

Với mục đích chuẩn bị kiến thức chuyên ngành để sinh viên có thể tiếp tục học ở bậc Sau đại học, chương trình năm thứ tư chuyên ngành Sư phạm Vật Lý của khoa Sư phạm Đại học Cần Thơ đã có nhiều môn trong đó có môn Quang phổ. Mặc dù chỉ có 3 đơn vị học trình, nhưng hiệu quả khá lớn: kiến thức chuyên ngành này giúp sinh viên tham gia nghiên cứu khoa học, học tập Sau đại học với chuyên ngành có liên quan thuận lợi hơn, tham gia lực lượng giáo dục môi trường ở các Trường Phổ thôngTrung học. Ngoài ra, sinh viên còn được rèn luyện về phương pháp học tập: phát huy tính tích cực, năng lực tự học, tự nghiên cứu và cách tổ chức làm việc tập thể.

2. Vấn đề dạy học môn quang phổ

2.1. Chương trình đào tạo môn học Quang phổ

a)Vị trí môn học trong chương trình:

- Đối với sinh viên chính qui tại Trường: Là môn học tự chọn ở học kỳ VII
- Đối với sinh viên chính qui ngoài trường: Là môn học tự chọn theo hướng dẫn ở học kỳ VII

b). Giới thiệu về nội dung cơ bản của môn học:

Tên môn học : QUANG PHỔ (Spectroscopy)
Mã số môn học: TL390
Cấu trúc môn học: Tổng số tiết của môn học: 45 tiết
Số tiết lý thuyết : 30
Số tiết bài tập, thảo luận và seminar của môn học: 15

Tóm tắt nội dung môn học: Những kiến thức cơ sở của chuyên ngành Quang phổ: Quang phổ nguyên tử, Quang phổ phân tử và ứng dụng: các phương pháp Quang phổ nguyên tử và phân tử

Chương 1: Quang phổ nguyên tử : Sự bức xạ và hấp thụ năng lượng; Sự kích thích các vạch phổ; Sự mở rộng các vạch phổ; Các số hạng quang phổ

Chương 2: Quang phổ phân tử: Tương tác giữa ánh sáng và môi trường vật chất; Phổ quay; Phổ dao động

Chương 3: Quang phổ ứng dụng; Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử và hấp thu nguyên tử; Các phương pháp quang phổ phân tử

2.2. Phương pháp dạy- học môn Quang phổ: dạy học gắn liền thực tiễn, nêu vấn đề, báo cáo seminar, viết tiểu luận

a) Dạy học Quang phổ gắn liền thực tiễn: Môn Quang phổ là môn học được ứng dụng trong nhiều ngành khác nhau, cần gắn liền nội dung dạy, học với thực tiễn, với ứng dụng của các ngành khoa học kỹ thuật, môi trường của đất nước.

+ Cung cấp các dẫn chứng cụ thể về phổ nguyên tử, phân tử trong các ngành khoa học nghiên cứu và ứng dụng- có kèm hình ảnh và tư liệu khoa học, chỉ dẫn các địa chỉ có máy móc, thiết bị ở Việt Nam kèm theo giá phân tích mẫu ở các cơ sở phân tích hiện nay với phương pháp phân tích khác nhau.

+ Trong phần cấu trúc phổ nguyên tử, phân tử giảng viên cho ví dụ đơn giản, gắn với thực tế công nghệ, đời sống và sinh viên tự chia nhóm làm bài tập từ đơn giản đến phức tạp. Sinh viên tự sửa chữa bài tập, giảng viên góp ý nếu cần.

Các hoạt động dạy, học có tính thực tiễn giúp cho sinh viên cập nhật các thông tin, đăc biệt thông tin địa phương, biết cách nghiên cứu, có định hướng nghiên cứu trong tương lai. Mặt khác, hiểu biết thực tế giúp sinh viên yêu thích, say mê môn học, biết được sự hữu ích, sự cần thiết của môn học, nảy sinh nhu cầu tự tìm hiểu thêm tài liệu liên quan đến môn học và địa phương, trở thành lực lượng tích cực, sáng tạo trong giáo dục môi trường.

b) Phát huy tính tích cực hoạt động nhận thức thông qua dạy, học nêu vấn đề báo cáo seminar, viết tiểu luận

Tích cực hoạt động nhận thức là một trạng thái hoạt động học tập có sự nổ lực cao về mặt trí tuệ, nghị lực, giúp người học tự tìm tòi, tự nghiên cứu, phát hiện các kiến thức cần nắm trong quá trình làm việc với các nguồn tri thức khác nhau. Tích cực hoạt động nhận thức có thể giúp người học sáng tạo, ứng dụng có hiệu quả cao. Mặt khác theo tâm lý học thì hoạt động sinh ra tâm lý, ý thức, nhân cách. Người học chỉ thực sự nắm vững và vận dụng những gì mà chính mình có được bằng hoạt động tích cực, tự giác của bản thân.

Dạy học bằng phương pháp nêu vấn đề: báo cáo seminar, viết tiểu luận góp phần phát huy tích cực hoạt động nhận thức, khả năng nghiên cứu, rèn luyện kỹ năng Sư phạm, sử dụng thiết bị dạy học,ứng dụng công nghệ thông tin, kinh nghiệm làm việc tập thể.nâng cao chất lượng giảng dạy và học tập

- Lợi ích của việc dạy, học bằng thực hiện báo cáo seminar, viết tiểu luận

Đối với giáo viên: giúp dạy lý luận đi đôi với thực tiễn, không ngừng cũng cố, nâng cao kiến thức, nắm rõ tình hình học tập của sinh viên .

Đối với sinh viên: đây là hình thức vui học, có điều kiện tốt cho việc rèn luyện ý thức và kinh nghiệm làm việc tập thể, học được cách nghiên cứu trình bày vấn đề, tiếp cận với việc nghiên cứu khoa học, tự rèn luyện kỹ năng Sư phạm trong trình bày và sử dụng các thiết bị dạy học và kỹ năng ứng dụng công nghệ thông tin.

+ Tự trình bày là tình huống có vấn đề, đặt sinh viên vào bối cảnh cần phải tìm hiểu nội dung vấn đề: có những kiến thức nào có liên quan, đã được nghe, song còn mơ hồ, chưa rõ ràng, hoặc cần đọc thêm ở phần nào, chương nào hoặc tài liệu nào, hiện có ở đâu để hiểu rõ vấn đề mới ? Có hiểu rõ vấn đề thì phần trình bày của sinh viên mới được thực hiện một cách có chất lượng, logic, lôi cuốn các sinh viên khác lắng nghe và đặt câu hỏi thảo luận.

+Tự trình bày seminar nâng cao kỹ năng tự nghiên cứu cứu, tóm tắt tài liệu và trình bày các vấn đề mới, có liên quan đến kiến thức đã học của sinh viên.

+ Rèn luyện phong cách một giáo viên, báo cáo viên đứng trước đám đông, tập trình bày bảng tốt, diễn đạt lưu loát nêu bật trọng tâm vấn đề, nâng cao trình độ nghiệp vụ sư phạm.

+ Rèn luyện cho sinh viên làm quen với việc đi dự các báo cáo chuyên đề, các hội nghị khoa học: thu thập thông tin cơ bản, cốt lõi qua việc lắng nghe, ghi chép và nêu ý kiến thảo luận và làm quen với thực nghiệm các phương pháp quang phổ.

- *Tổ chức thực hiện:*

Phần lý thuyết chung và các vấn đề cơ bản: Giáo viên giảng và giới thiệu kiến thức, tài liệu có liên quan, cách đánh giá.

Phần nội dung ứng dụng cụ thể: giao nhiệm vụ thực hiện cho sinh viên.

Bước chuẩn bị báo cáo: chia mỗi nhóm từ 2-5 sinh viên tùy sĩ số lớp học; đại diện các nhóm bốc thăm, chọn đề tài; giáo viên thông báo cho toàn lớp biết về đề tài (mục đích yêu cầu, nội dung, nhóm sinh viên thực hiện, địa điểm, thời gian báo cáo; các nhóm sinh viên tự phân công và tìm tư liệu có liên quan đến đề tài (có ở thư viện hoặc trên internet hoặc của cá nhân sinh viên hoặc các giảng viên); tập hợp tư liệu, viết đề cương báo cáo, thảo luận với giảng viên; chuẩn bị nội dung báo cáo (có trao đổi, thảo luận với giáo viên, chỉnh sữa, thu thập thêm thông tin nếu cần); phân công rõ ràng; gửi tóm tắt nội dung cho giáo viên và sinh viên khác.

Phần báo cáo: nhóm sinh viên (hoặc đại diện nhóm) báo cáo; nhóm sinh viên cùng nhau giải đáp thắc mắc, thảo luận, giáo viên có thể hỗ trợ giải đáp hoặc mở rộng thêm kiến thức.

- *Đánh giá:* Điểm đánh giá tối đa 3/10.

Yêu cầu: nâng chất lượng, kích thích tinh thần học tập, đảm bảo công bằng.

Những công việc hỗ trợ đánh giá: sau báo cáo, toàn thể sinh viên tham gia nhận xét, góp ý kiến về việc chuẩn bị, hình thức, nội dung, sự hợp tác của nhóm, kết quả. Mỗi cá nhân bất kỳ trong nhóm có thể được chỉ định trả lời câu hỏi thảo luận để đánh giá chất lượng công việc toàn nhóm.

- *Khó khăn khi thực hiện- hạn chế:* hiệu quả sẽ rất cao nếu chú ý vấn đề bổ sung nguồn tư liệu ở thư viện đầy đủ, tạo điều kiện thuận lợi cho việc truy cập internet, đặc biệt là đối với sinh viên ở các tỉnh

2.3. Dạy học Quang phổ gắn liền với vấn đề giáo dục bảo vệ môi trường

Theo PGS. Lê Phước Lộc, Đại học Cần Thơ [1]: Một con người tốt, ngoài những quan niệm về đạo đức, chất lượng hoàn thành công việc còn phải là người biết sống cho mai sau. Con người có tri thức phải càng là người biết giữ gìn môi trường… mỗi giáo viên đều suy nghĩ và lồng ghép giáo dục môi trường vào bài giảng thì nhà trường có tác dụng hơn bất cứ một cơ quan tuyên truyền nào về chất lượng cuộc sống.

Mối quan hệ giữa môi trường và phát triển bền vững ngày càng có liên hệ chặt chẽ. Hoạt động con người gây nhiều hậu quả cho môi trường và tham gia giáo dục môi trường không những cần thiết, hữu ích cho hiện tại mà còn cho tương lai.

-*Cách thức giáo dục môi trường*

Những cơ hội thực hiện: một số nội dung môn học, bài giảng có sự trùng hợp với nội dung giáo dục môi trường; một số nội dung môn học, bài giảng có liên quan trực tiếp với nội dung giáo dục môi trường; một số nội dung môn học, bài giảng được xem là một dạng vật liệu có thể khai thác, làm vật liệu cho vấn đề giáo dục môi trường.

Những nguyên tắc cần đảm bảo: không làm thay đổi tính đặc trưng môn học, không biến bài học bộ môn thành bài giáo dục môi trường; khai thác nội dung giáo dục môi trường có chọn lọc, có tập trung vào chương mục nhất định, không tràn lan tùy tiện; phát huy cao độ các hạt động nhận thức của người học và kinh nghiệm thực tế đã có, tận dụng tối đa mọi khả năng để người học tiếp xúc trực tiếp với môi trường

Ví dụ trong giảng dạy phần Quang phổ phân tử của polymer có lồng ghép giáo dục môi trường. Một số kiến thức liên quan Nhựa polyvinyl clorua được bổ sung:

- Chất dẻo chứa nhiều Clo, khi đốt cháy gây ô nhiễm môi trường
- Clo là tác nhân làm suy giảm tầng ozon: Một nguyên tử Clo có thể phá hủy hàng nghìn phân tử ozon trước khi Clo hóa hợp thành chất khác
- Khí Clo rất độc đối với người và động vật, một lượng nhỏ cũng gây ra sự kích thích mạnh đường hô hấp,viêm niêm mạc: hít nhiều Clo sẽ bị ngạt và có thể chết. Khí Clo làm cây xanh phát triển chậm, hoặc chết với nồng độ cao.

Và các hoạt động khác có liên quan được đề nghị:

- Thi tìm hiểu về polymer và những ảnh hưởng đối với môi trường
- Thi sưu tập hình ảnh về chất thải rắn
- Thi thuyết trình "Giải pháp giảm tiêu thụ, tái sử dụng và tái chế chất thải rắn"- Thi biểu diễn thời trangVật lý tái sử dụng chất thải
- Giải đoán ô chữ trong hoạt động ngoạikhóa

Hình1: Sinh viên Vật lý thi biểu diễn thời trang Vật lý trong sinh hoạt Câu lạc bộ Vật lý

2.4. Giới thiệu thiết bị phục vụ nghiên cứu có liên quan môn học ở Đại học Cần Thơ

Một số thiết bị Phòng Thí nghiệm chuyên sâu- Đại học Cần Thơ

Hình 2. Kính hiển vi điện tử quét

Hình 3 Máy hấp thu nguyên tử với đầu đốt graphic

Hình 4. Máy cực phổ

Hình 5. Hệ thống sắc ký khí

Hình 6. Máy tia X định lượng

Hình 7. Máy phân tích C, H, O, S

Hình 8. Hệ thống HPLC với 4 loại đầu dò (UV, huỳnh quang, RI, phodiode array)

Hình 9. Sắc ký ion

3. Kết luận

Dạy, học môn học Quang phổ đối với sinh viên ngành Sư phạm Vật lý ở Đồng bằng Sông Cửu long góp phần đào tạo nguồn nhân lực, truyền bá, thực hiện bảo vệ môi trường, phát triển bền vững và cần được quan tâm tạo điều kiện tốt hơn nữa .

Tài liệu tham khảo

1. Lê Phước Lộc, Bùi Đức Thắng., Bùi QuốcBảo, Trần Quốc Tuấn, *Lý luận dạy học Vật lý. Các nhiệm vụ cơ bản của người giáo viên Vật lý,* Đại học Cần Thơ, năm1999.
2. Nguyễn Thị Thu Thủy – Bước đầu nâng cao tính thực tiễn và đưa tình huống có vấn đề vào giảng dạy môn Quang phổ ngành Sư phạm Vật lý - Kỷ yếu Hội nghị Cải tiến phương pháp dạy học ở Đại học– Khoa Sư phạm, Đại học Cần Thơ, 2000
3. Nguyễn Thị Thu Thủy - *Giảng dạy kiến thức chuyên ngành cho sinh viên Vật lý bằng viêc tổ chức seminar* - Kỷ yếu Hội nghị khoa học và tổng kết chương trình Linkage Grant – Khoa Sư phạm, Đại học Cần Thơ, 2006

PROBLEM IN TEACHING - LEARNING SPECTROSCOPY FOR THE PHYSICS STUDENTS OF EDUCATIONAL SCHOOL IN MEKONG DELTA

Nguyen thi Thu Thuy[a], Nguyen Hong Nhung[a], Le Thanh Binh[b]

[a] *Educational School, Can Tho University*
[b] *High school Quoc Thai, An Giang Province*

Abstract: In this paper, we will report some problem in teaching- learning sppectroscopy for the fourth students of Educational School. It contents basic curriculumn, teaching and learning method and some results. Besides, we will introduce some abilities of equipments, conditions in studying spectroscopy in Can Tho University and apply in environmental education.

ỨNG DỤNG MÔ HÌNH KUBELKA-MUNK TRONG IN OFFSET

Đinh Sơn Thạch[a], Nuyễn Trọng Khoa[b]

[a)] Phòng Thí Nghiệm Công Nghệ Nano Đại Học Quốc Gia Tp. Hồ Chí Minh
[b)] Trường THPT Bùi Thị Xuân, Quận 1, Tp. Hồ Chí Minh

1. Mở đầu

Hiện nay, ngành công nghiệp in màu với kĩ thuật in Offset, cho chất lượng màu rất cao, đã bắt đầu phát triển như vũ bão trên toàn thế giới và ngay cả ở nước ta. Thế nhưng, vấn đề tái tạo màu sắc lại chưa được quan tâm đúng mức ở Việt Nam.

Trong qui trình in, chúng ta có hai phương án để in ra một màu mong muốn. Thứ nhất, chúng ta sẽ in tuần tự các màu như cyan, magenta, yellow, black…chồng chập lên nhau. Thứ hai, chúng ta sẽ pha các màu này theo một tỉ lệ nhất định sau đó in một lớp duy nhất. Phương án thứ nhất rất tiện lợi cho việc in ảnh màu, tuy nhiên khi in những ấn phẩm đặt biệt với số lượng lớn thì thường xuyên gặp khó khăn, do có nhiều hiệu ứng xảy ra khi có sự chồng chập của các điểm tram mực in(hiện tượng dot gain) thì tất cả các mẫu in không thể đồng nhất. Kết quả là, màu pha sẽ được ưu tiên, nhưng chúng ta phải pha bằng các loại mực gì và với tỉ lệ như thế nào là một trong những bài toán được các nhà khoa học quan tâm hiện nay.

Qua tìm hiểu chúng tôi nhận thấy có bốn mô hình vật lý được sử dụng để dự đoán màu. Phương trình Murray-Davies tính toán màu cho mực in nguyên gốc[1]. Phương trình Neugebauer[1], tổng quát hoá phương trình Murray-Davies, tính toán màu khi có sự chồng chập mực in nguyên gốc trên một bản in. Mô hình Clapper-Yule[8] và mô hình Kubelka-Munk[2,3] là hai mô hình dự đoán màu có tính đến hiện tượng tán xạ ánh sáng của các hạt mực màu và giấy. Tất cả các mô hình này đều đã được vận dụng tính toán màu sắc tạo ra cho máy in phun văn phòng và máy in phun khổ lớn. Tuy nhiên, các kết quả của in phun vẫn có thể hiệu chỉnh nhằm ứng dụng cho in Offset nhưng chỉ với phương pháp in chồng màu. Do đó, bài toán phục chế màu với mực pha, xuất hiện gần đây, chưa được khảo sát.

Việc phục chế màu với mực pha ứng dụng trong tranh vẽ đã được nghiên cứu thành công với mô hình Kubelka-Munk[7]. Và cũng với mô hình này, tiến sĩ Liyang thuộc Đại học Fédérale de Launsanne, Thụy Điển đã nghiên cứu thành công khả năng tính toán màu trong các máy in phun văn phòng[4].

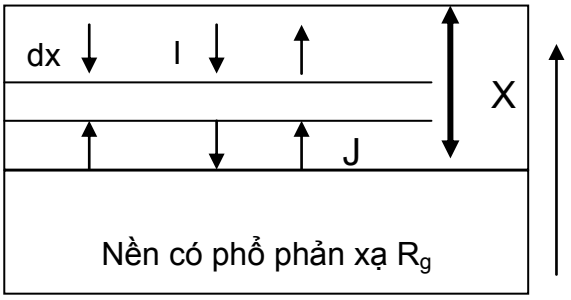
Vận dụng các ý tưởng của hai nghiên cứu trên, chúng tôi cho rằng mô hình Kubelka-Munk hoàn toàn có thể vận dụng trong in Offset. Phương án tính được hệ số hấp thụ K và tán xạ S của mực in Bestack được thiết lập. Với một số màu pha, chúng tôi đã đạt được một số kết quả ban đầu rất khả quan, nằm trong khoảng có ý nghĩa đối với công nghiệp in màu. Trong quá trình thực nghiệm, chúng tôi sử dụng máy đo quang phổ loại cầm tay spectro-densitometer7-1(Xrite-530) và các mẫu in

được in bằng máy in Offset một màu-Komori SII-26 của Nhật Bản tại Khoa Kỹ Thuật In trường Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật Tp.HCM.

2. Mô hình Kubelka-Munk(K-M)[2,3]

Lý thuyết K-M, một sự gần đúng của lý thuyết dịch chuyển bức xạ (radiation transfer theory) của Chandrasekhar[9], được phát triển cho trường hợp ánh sáng truyền vào mặt phẳng nền có một lớp vật liệu màu.

Mô hình KM dự đoán màu của một lớp mực được in có bề dày X trên nền giấy, hệ số phản xạ R_g, với một số điều kiện giả sử: mẫu là phẳng, bề dày nhỏ hơn rất nhiều so với kích thước mẫu in, phải đồng nhất quang học, sự phản xạ tán xạ chỉ xảy ra trên hai hướng lên và xuống vuông góc với mẫu in. Ta có thể đơn giản hoá một mẫu in như hình bên.



Hình 1: Mô hình lớp mực in trên nền giấy

Gọi I , J lần lượt là cường độ của dòng ánh sáng hướng xuống và hướng lên tại vị trí x.

Xét một lớp mực rất nhỏ dx tai một vị trí x bất kỳ , cường độ ánh sáng bị giảm đi của dòng ánh sáng hướng xuống sẽ là: $\left(K+S\right)Idx$ (1)

và của dòng hướng lên sẽ là: $\left(K+S\right)Jdx$ (2)

Với K, S lần lượt là hệ số hấp thụ và tán xạ ánh sáng của mực in.

Tuy nhiên, vì có tính đến hiện tượng tán xạ nên ta phải cộng thêm lượng ánh sáng bị hất ngược trở lên từ I vào thành phần hướng lên và ngược lại, khi đó ta có hai phương trình vi phân sau:

$$\begin{aligned} -dI &= -\left(K+S\right)Idx + SJdx \\ dJ &= \left(K+S\right)Jdx - SIdx \end{aligned} \qquad (3)$$

Dấu trừ của "dI" là do ta chọn chiều dương hướng lên trên.

Đặt $r=\frac{J}{I}$ và $a=1+\frac{K}{S}$ thì ta thu được phương trình vi phân sau:

$$\frac{dr}{1+r^2-2ar} = S.dx \qquad (4)$$

Lấy tích phân hai vế ta có:

$$\int_{R_g}^{R} \frac{dr}{1+r^2-2ar} = \int_{0}^{X} S.dx \qquad (5)$$

Đặt $b=\sqrt{a^2-1}$ (6), ta tính được:

$$R = \frac{1-R_g\left(a-b.\coth\left(bSX\right)\right)}{a-R_g+b.\coth\left(bSX\right)} \qquad (7)$$

Như vậy ứng với mỗi bước sóng λ, hệ số phản xạ được xác định theo công thức sau:

$$R_\lambda = \frac{1 - R_{\lambda,giay}\left(a_\lambda - b_\lambda.\coth\left(b_\lambda S_\lambda X\right)\right)}{a_\lambda - R_{\lambda,giay} + b_\lambda.\coth\left(b_\lambda S_\lambda X\right)} \quad (8)$$

Các trường hợp đặc biệt.

- $X \to \infty : R \to R_\infty$ với $R_\infty = a - b$ (9)
- $S \to 0$ thì $R = R_g.e^{-2KX}$ (10)

3. Vận dụng và kết quả

Từ phương trình 7, ta nhận xét, khi dự đoán màu mực pha thì phải biết tính chất hấp thụ và tán xạ của loại mực pha này. Giả sử khi pha, các mực không tương tác hoá học với nhau như vậy ta sẽ có:

$$K_{pha} = \sum_{i=1}^{n} a_i K_i \quad (11)$$

$$S_{pha} = \sum_{i=1}^{n} a_i S_i \quad (12)$$

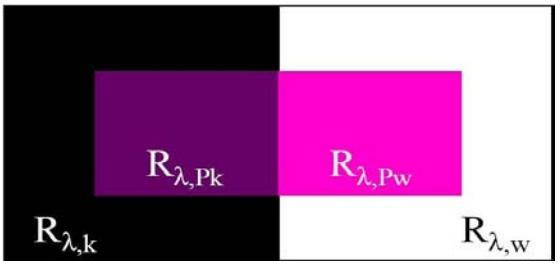
với $K_i; S_i$ là hệ số hấp thụ và tán xạ của mực in loại i, a_i là tỉ lệ mực.

Từ đó, tính được hệ số hấp thụ và tán xạ của từng loại mực in nguyên gốc là một công việc cần thiết trước tiên. Vận dụng ý tưởng của Okumura trên mực màu vẽ[7], ta in lớp mực lên cùng một tờ giấy có hai nền đen trắng đối lập với nhau (hình 2). Khi đó ta sẽ lần lượt có hai phương trình với ba ẩn số $K' = KX$, $S' = SX$ như sau:

$$R_{\lambda,Pk} = \frac{1 - R_{\lambda,k}\left(a_{\lambda,P}' - b_{\lambda,P}'.\coth\left(b_{\lambda,P}' S_{\lambda,P}'\right)\right)}{a_{\lambda,P}' - R_{\lambda,k} + b_{\lambda,P}'.\coth\left(b_{\lambda,P}' S_{\lambda,p}'\right)} \quad (13)$$

$$R_{\lambda,Pw} = \frac{1 - R_{\lambda,w}\left(a_{\lambda,P}' - b_{\lambda,P}'.\coth\left(b_{\lambda,P}' S_{\lambda,P}'\right)\right)}{a_{\lambda,P}' - R_{\lambda,w} + b_{\lambda,w}'.\coth\left(b_{\lambda,P}' S_{\lambda,p}'\right)} \quad (14)$$

Với $R_{\lambda,Pk}$, $R_{\lambda,k}$, $R_{\lambda,Pw}$, $R_{\lambda,w}$ là các giá trị phổ phản xạ được đo trực tiếp từ máy quang phổ và $a' = 1 + \frac{K'}{S'}$, $b' = \sqrt{(a')^2 - 1}$.



Hình 2: Phương án in để xác định K và S

Hai phương trình 13và 14 có thể cho nhiều hơn một nghiệm nên ta sẽ sử dụng phương pháp số để giải. Cụ thể ở đây chúng tôi dùng phương pháp bình phương cực tiểu trong hàm "fmincon" của phần mềm Matlab7.0.

Trong quá trình đo phổ thực nghiệm, chúng ta phải hiệu chỉnh giá trị đo được theo phương trình do Saunderson đề nghị như sau[6]:

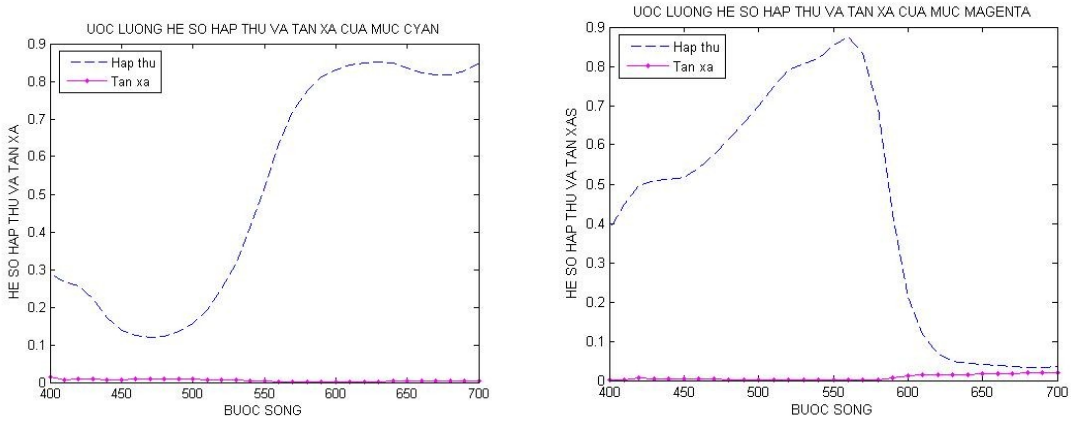
$R_{doduoc} = r_0 + \frac{(1 - r_0)(1 - r_1)R}{1 - r_1 R}$, r_0, r_1 là hệ số phản xạ gương khi ánh sáng từ không khí vào lớp mực và từ mực ra ngoài không khí tại lớp giao tiếp mực-không khí. Tuy

nhiên, khi đo với loại phổ cầm tay 45/0 thì hệ số r_0 đứng tự do bị loại bỏ vì không đi vào bộ phận cảm biến của máy đo, lúc này giá trị đo được thực sự sẽ là:

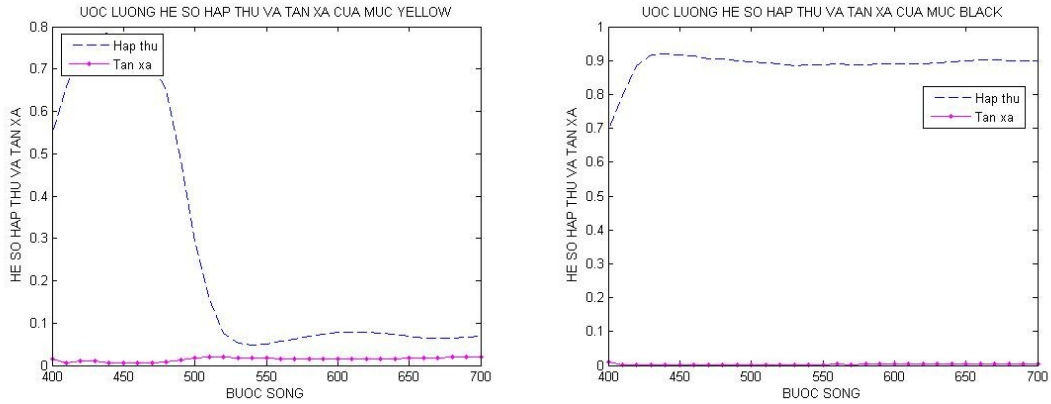
$$R_{doduoc} = \frac{(1-r_0)(1-r_1)R}{1-r_1R} \qquad (15)$$

Nếu ta giả sử chiết suất tỉ đối của mực in với không khí là *n=1.5* thì $r_0 = 0.04$, $r_1 = 0.5963$ [10].

Chúng tôi đã thực hiện phương án này cụ thể trên mực in cyan, magenta, yellow, và black của hãng Bestack.Kết quả tính toán được cho trên đồ thị sau:



Hình 3. Đồ thị biểu diễn hệ số K'(trên) và S'(dưới) của mực cyan(trái) và magenta(phải)



Hình 4. Đồ thị biểu diễn hệ số K'(trên) và S'(dưới) của mực yelow(trái) và black(phải)

Một nhận xét rất đáng lưu ý là, hệ số hấp thụ của cả bốn loại mực nguyên gốc này rất nhỏ, và có thể bỏ qua sự tán xạ của chúng. Từ đó ta có thể đưa ra phương án tái tạo màu dựa trên màu pha. Đầu tiên, chúng ta thấy khi *S=0* thì

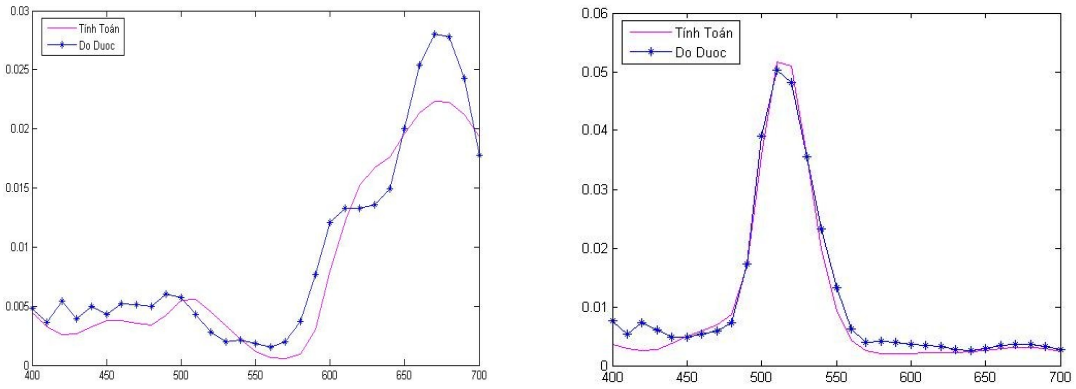
$$R_{PHA} = R_g.e^{-2(KX)_{PHA}} \rightarrow (KX)_{PHA} = -0.5Log\left(\frac{R_{PHA}}{R_g}\right). \quad (17)$$

Do đó, khi chúng ta có được phổ màu cần tái tạo là R_{pha} thì ta có thể tính được: $(KX)_{PHA}$. Và nếu màu pha được pha từ ba loại mực cyan, magenta, yellow thì từ phương trình 11 chúng ta sẽ có một hệ 31 phương trình (do ta lấy 31 điểm phổ với bậc tăng là 10nm trong khoảng 400-700nm) với ba ẩn số là a_{cyan}, $a_{magenta}$, a_{yellow}. Cũng với việc sử dụng phương pháp số viết trong phần mềm Matlab, ta có thể tính

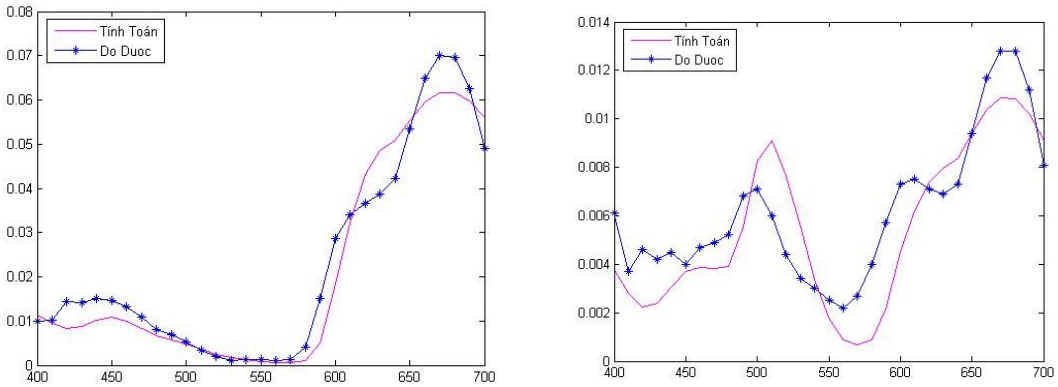
được ba giá trị này. Thực hiện kiểm tra điều này qua 6 mẫu pha màu cyan, magenta, yellow với các tỉ lệ như sau:

	C(g)	M(g)	Y(g)
mau so 1	3.041	0.467	2.283
mau so 2	1.353	2.976	0.419
mau so 3	2.305	1.885	1.652
mau so 4	1.850	1.879	0.153
mau so 5	1.933	1.598	1.511
mau so 6	1.890	2.357	1.393

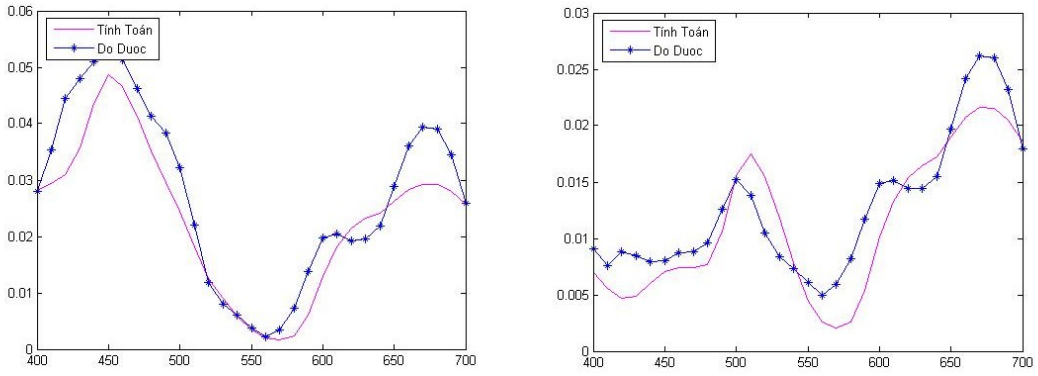
Kết quả được biểu thị bởi đồ thị giữa đường cong thực nghiệm và tính toán:



Hình 5. Phổ tính toán và phổ đo được của mẫu 1,2.



Hình 6. Phổ tính toán và phổ đo được của mẫu 3,4.



Hình 7. Phổ tính toán và phổ đo được của mẫu 5,6

Qua các đồ thị thực nghiệm trên, chúng ta nhận thấy đường cong phổ tái tạo có hình dạng của đường cong thực nghiệm, nghĩa là các giá trị tông màu và độ bão hoà màu đã được tái tạo, sự sai lệch trên đồ thị chứng tỏ giá trị độ sáng là chưa tái tạo được hoàn toàn. Sai lệch này là do sự thẩm thấu của mực in vào giấy, và các hạt mực thành phần không hoàn toàn phân bố đều trên giấy in. Tuy nhiên, người thợ in có thể điều chỉnh được trực tiếp trên máy in. Nếu tính ra giá trị sai lệch màu giữa hai phổ này trong không gian màu CIEL*a*b* được đề nghị bởi tổ chức CIE dành riêng cho ngành in, thì ta nhận được kết quả rất có ý nghĩa trong công nghiệp in màu thể hiện trong bảng dưới đây[11]:

	mẫu số 1	mẫu số 2	mẫu số 3	mẫu số 4	mẫu số 5	mẫu số 6
ΔE	2.1402	2.8879	2.8349	3.5568	1.5991	4.803

Các giá trị sai biệt màu đều nhỏ hơn 5, nghĩa là người bình thường không chuyên nghiệp về màu sắc thì khó nhận ra được sự sai lệch về màu.

4. Kết luận

Hệ số hấp thụ và tán xạ của một loại mực in nguyên gốc bất kỳ có thể được xác định gần như là chính xác đã mở ra một hướng mới trong công nghệ in với màu pha. Kết quả của các mẫu thử đã khẳng định mô hình Kubelka-Munk là hoàn toàn có thể vận dụng cho in Offset với màu pha, tuy nhiên cần phải khảo sát thêm sự thẩm thấu của mực in vào giấy. Nếu một thư viện màu pha được xây dựng thì ta sẽ tiết kiệm rất nhiều thời gian và mực khi in với màu pha.

Lời cảm ơn: *Xin chân thành gửi lời cảm ơn đến Ths. Ngô Anh Tuấn, Trưởng Khoa Kỹ Thuật In, trường Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật Tp.Hồ Chí Minh đã tạo điều kiện thuận lợi tốt nhất cho chúng tôi trong quá trình thực nghiệm tại phòng thí nghiệm và xưởng in của Khoa.*

Tài liệu tham khảo

1. Gary G. Field, Colors and Its Production, Graphic Arts Technical Foundation, 1992
2. [2] P. Kubelka and F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche", *Z. Tech. Phys.* 12, 593-601 (1931).
3. P. Kubelka, New contribution to the optics of intensity light-scattering materials. Part I", *J.Opt. Soc. Am.* 38, 448-457 (1948).
4. L. Yang, Characterization of inks and ink application for inkjet printing: model and simulation", *J. Opt. Soc. Am. A* 20, 1149-1154 (2003).
5. Allen E., and P. Hoffenberg, Color Matching of Printed Ink Films," *AIC Color'73*, 429-430 (1973).
6. Saunderson J. L., Calculation of the color of pigmented plastics, *J. Opt. Soc. of Am*. 32, 727-736 (1942).
7. Yoshio Okumura, Developing a Spectral and Colorimetric Database of Artist Paint Materials, MS Thesis, Rochester Institute of Technology, September, 2005.
8. R.Hersch et al, " Spectral reflection and dot surface prediction models for color halftone prints", Journal of Elwctronic Imaging 14(3), 033011.
9. S. Chandrasekhar,Radiative Transfer, Dover Publications, New York, 1960.
10. P.Emmel,"Physical models for color prediction" in Digital Color Imaging, G,Sharma, Edi..,pp.173-238,CRC press, Boca Raton, Fl(2003)

THIẾT KẾ CHẾ TẠO MỘT SỐ BỘ THÍ NGHIỆM QUANG HÌNH VÀ CƠ HỌC CỦA CHƯƠNG TRÌNH VẬT LÝ THPT

Nguyễn Mạnh Thảo, Ngô Mai Thanh, Phạm Hồng Hưng, Đặng Thị Thuỳ Nga

Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà nội
136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

1. Mở đầu

Việc nghiên cứu, thiết kế, chế tạo các bài thí nghiệm cơ học và quang hình chương trình Vật lý Phổ Thông phù hợp với chương trình phổ thông hiện nay là điều rất cần thiết. Đối với các thí nghiệm Cơ học cần có đồng hồ đo thời gian chính xác vật chuyển động. Đối với các thí nghiệm Quang hình, cần có những vật liệu chế tạo màn chắn cho thấy rõ đường di của tia sáng qua các quang cụ ở điều kiện ánh sáng bình thường trong lớp học, với những nguồn sáng đơn giản dễ chế tạo.

2. Màn chắn

Đối với các bộ thí nghiệm Quang hình phải sử dụng ánh sáng đèn sợi đốt, học sinh rất khó quan sát được đường đi của các tia sáng trong điều kiện ánh sáng ban ngày. Để khắc phục, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo màn chắn sơn tráng có pha trộn bột thuỷ tinh bề mặt.

Sử dụng màn chắn này chúng tôi đã chế tạo bộ thí nghiệm thí nghiệm Quang hình, nghiên cứu đường đi của tia sáng qua thấu kính hội tụ, thấu kính phân kỳ trong các mặt phẳng khác nhau quanh quang tâm (nhờ một trục quay trùng với quang tâm, có gắn màn chắn cho ta các mặt phẳng đi qua quang tâm).

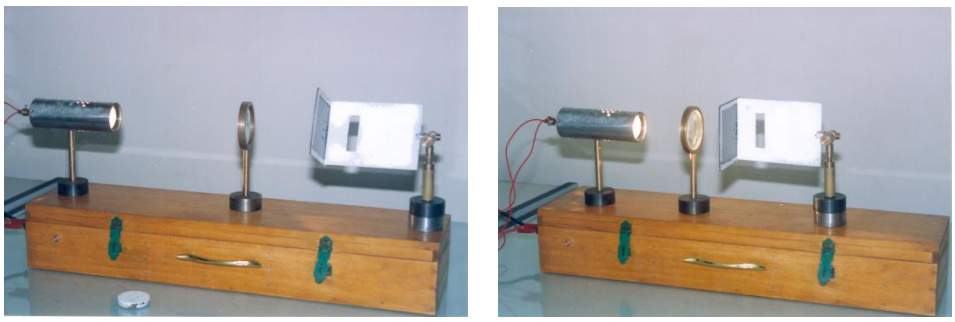
2.1. Chế tạo bộ thí nghiệm quang hình

Màn chắn phủ sơn pha bột thủy tinh.
Nguồn sáng từ đèn xe máy 12v- 25W

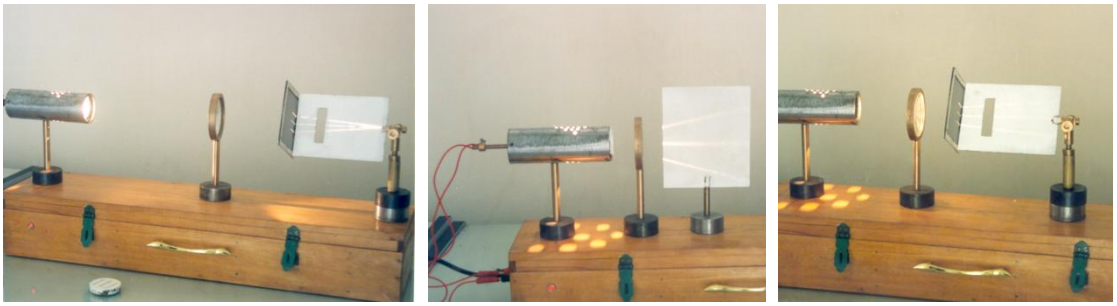
Hệ thống giá đỡ của nguồn sáng, các thấu kính hội tụ, phân kì, bản mặt song song sao cho có cùng quang tâm. Nhờ cấu tạo như vậy, mà khi dạy học tổ chức nhận thức đã làm tăng sự sáng tạo, độc lập tự chủ và kỹ năng thí nghiệm của học sinh. Bộ thí nghiệm tiến hành 3 thí nghiệm biểu diễn về tính chất của tia sáng qua thấu kính hội tụ, thấu kính phân kỳ và bản mặt song song.

Hình 1 biểu diễn tia sáng đi qua các quang cụ trên màn chắn sáng không có sơn pha bột thuỷ tinh, (không nhìn thấy tia sáng)

Hình 2 Thí nghiệm biểu diễn các tia sáng đi qua thấu kính hội tụ, phân kỳ và bản mặt song song. Trên mằn chắn có sơn pha bột thuỷ tinh đã thể hiện rõ những tia sáng với môi trường ánh sáng ban ngày trong lớp học.



Hình 1. Màn chắn chưa phủ sơn pha bột thủy tinh



Hình 2. Bộ thí nghiệm quang hình màn chắn phủ sơn pha bột thủy tinh

2.2. Kết quả

Đã chế tạo được bộ thí nghiệm quang hình, tiến hành được ba thí nghiệm biểu diễn tính chất của tia sáng đi qua thấu kính hội tụ, phân kỳ và bản mặt song song, trong việc dạy học tổ chức hoạt động nhận thức.

3. Đồng hồ đo thời gian

Qua nghiên cứu các bộ thí nghiệm Cơ học hiện hành cho thấy:
Đồng hồ điện tử hiện số, sử dụng cổng quang điện. Loại đồng hồ này cho kết quả đo rất chính xác, nhưng nó có hạn chế, là khi nghiên cứu một chuyển động, thì phải tiến hành nhiều chuyển động tương tự, làm nẩy sinh câu hỏi phải giải đáp không cần thiết. Về mặt kinh tế thì giá thành các bộ TN này còn cao, khó sửa chữa khi hỏng hóc, đòi hỏi khắt khe điều kiện bảo quản.

Đồng hồ cần rung, chỉ tiến hành một lần thí nghiệm đã cho ta kết quả của quỹ đạo chuyển động cần nghiên cứu, không cần phải tiến hành nhiều chuyển động tương tự. Qua thời gian sử dụng loại loại đồng hồ này trong việc dạy học, chúng tôi đã thấy một số hạn chế cần nghiên cứu khắc phục, để đáp ứng trong việc dạy học tổ chức hoạt động nhận thức cho học sinh :

+ Khi nghiên cứu chuyển động thẳng dều (S = v. t) và chuyển động biến đổi đều (?S = a.?2), thì kết quả đo quãng đường còn chưa được chính xác, bởi các nét chấm của bút dạ còn to và không đồng đều. tính bền vững và độ nhậy chưa được cao.

+ Trước khi tiến hành thí nghiệm cần phải chỉnh sửa khoảng cách giữa bút dạ và quả lô, đồng thời dùng tay bơm mực vào bút dạ. Việc này cũng mất không ít thời gian và phiền toái cho người sử dụng.

+ Không thể sử dụng đồng hồ để tiến hành thí nghiệm Định luật III Newton sãu khi va chạm, bởi kích kỡ của nó không đủ nhỏ.

Những khó khăn trên ảnh hưởng đến việc tiến hành các thí nghiệm nghiên cứu các quy luật chuyển động thẳng, đặc biệt trong việc tổ chức hoạt động nhận thức của học sinh.

3.1 . Những yêu cầu thiết kế, chế tạo

Để tăng tính bền vững, độ nhậy, chúng tôi thiết kế chế tạo theo kiểu piston chuyển động trong một xilanh dẫn hướng. Nhờ có hai lò xo đàn hồi và một nam châm vĩnh cửu dạng viên thuốc (đường kính 8 mm), dưới sự tương tác lẫn nhãu với một nam châm điện (220 V, 50 Hz) được lấy từ một rơn le điện từ piston có thể giao động đều đặn với chu kỳ 0,02s (Hình 1-2)

Chúng tôi đã thiết kế chế tạo một ống rỗng trong piston đường kính 5 mm sâu 20 mm, dễ dàng cắm ruột bút bi nước để có những chấm nhỏ đều đặn đánh dấu trên băng giấy, đồng thời không phải nhỏ mực,

Tránh không làm hỏng ngòi bút bi và giảm ma sát do quả lô gây ra, chúng tôi đã chế tạo quả lô bằng nhựa mềm, có ổ bi ở tâm quay.

Ngoài ra, để đảm bảo dễ dàng tháo lắp cân chỉnh độ nhậy của đồng hồ và khoảng cách giữa đầu bút bi với quả lô, chúng tôi đã chế tạo hệ thống nối gép đơn giản bằng hệ thống vít định vị.

3.2. Kết quả

* Đã chế tạo đồng hồ đo thời gian dựa trên nguyên tắc tương tác từ, chu kỳ 0,02s đáp ứng với những yêu cầu đã đề ra, khắc phục được những hạn chế của đồng hồ cần rung.

* ứng dụng, chế tạo các bộ thí nghiệm sử dụng đồng hồ này để nghiên cứu:

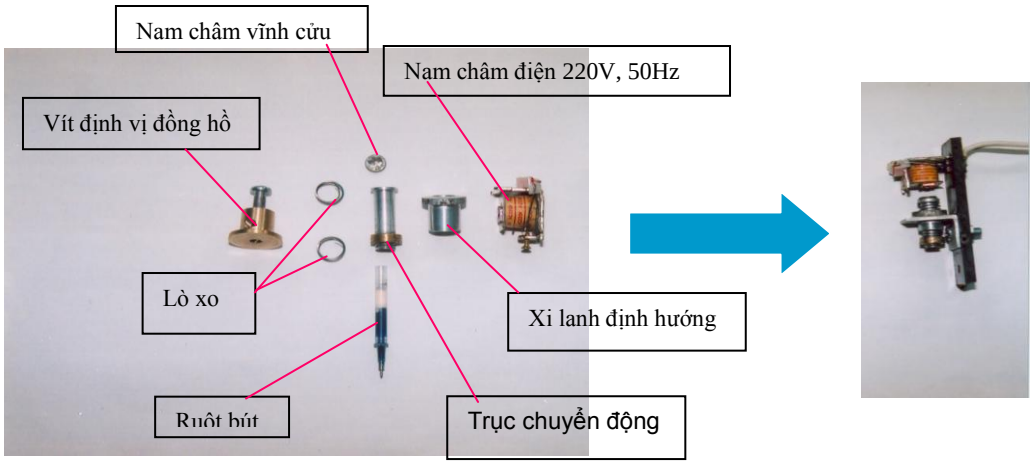
1- Định luật I, II, III Newton;

2- Khảo sát sự rơi tự do;

3- Chuyển động thẳng đều (hai phương án)

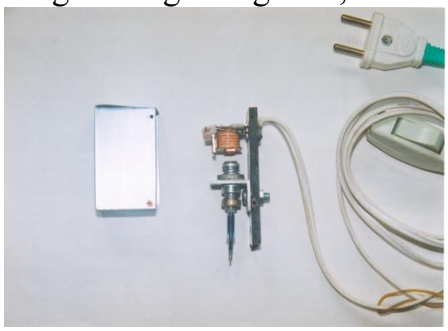
4- Chuyển động nhanh dần đều (hai phương án)

5- Xác định vận tốc tức thời, vận tốc trung bình của chuyển động thẳng (hai phương án).



Hình 1. Cấu tạo chi tiết của đồng hồ đo thời gian

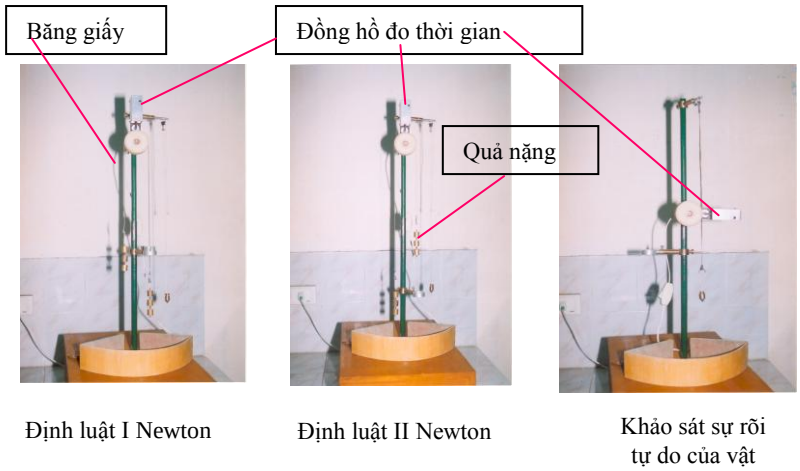
Hình 3, 4, 5, 6, 7, 8 – Hình ảnh các bài thí nghiệm đã nêu trên, của bộ thí nghiệm đã chế tạo, dùng đồng hồ tương tác từ 0,02s, cùng các kết quả đánh dấu quãng đường vật đi được trong những khoảng thời gian 0,02s trên băng giấy.



Hình 2. Đồng hồ đã hoàn thiện

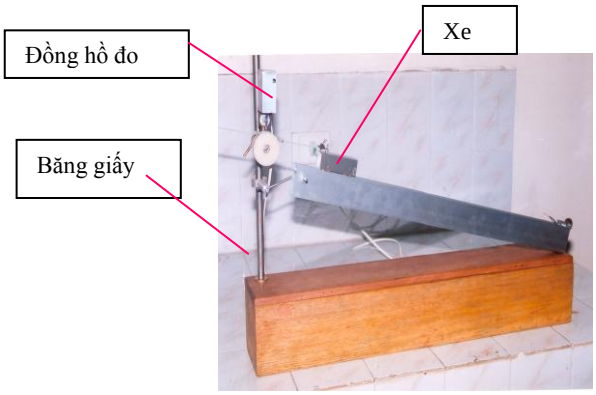
3.1.1. Bộ thí nghiệm nghiên cứu các định luật Newton và sự rơi tự do

Những bộ thí nghiệm nghiên cứu chuyển động thẳng trong chương trình lớp 10 THPT đã sử dụng đồng hồ chế tạo được để thay thế cho đồng hồ điện tử dùng cổng quang điện (bộ thí nghiệm Atwood), đồng hồ cần dung và thì kế điện.



Hình 3. Bộ thí nghiệm nghiên cứu định luật I, II Newton và sự rơi tự do

3.1.2. Bộ thí nghiệm nghiên cứu chuyển động của vật trên máng nghiêng



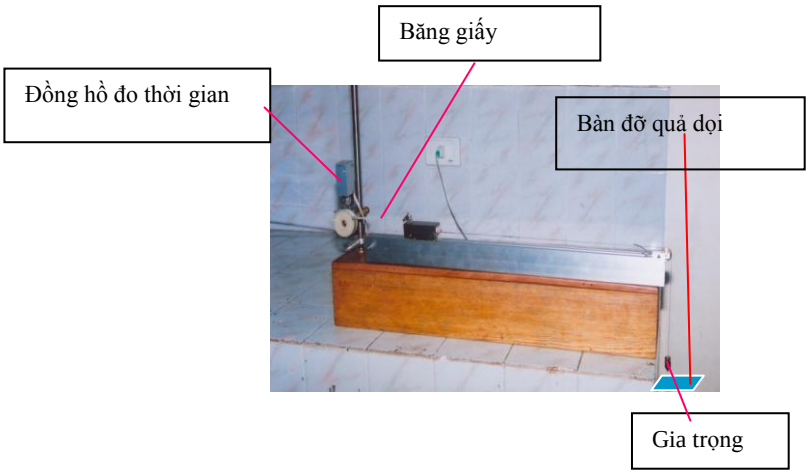
Hình 4. Thí nghiệm nghiên cứu chuyển động của vật trên máng nghiêng

Mục đích của thí nghiệm:

1. Khảo sát dạng chuyển động của vật trên máng nghiêng
2. Tìm gia tốc của vật dựa theo công thức $\Delta S = a\tau^2$ (với $\tau = 0{,}02s$)

Hình 5. Kết quả thí nghiệm được ghi trên băng giấy

3.1.3 Bộ thí nghiệm nghiên cứu chuyển động thẳng đều, đo vận tốc tức thời



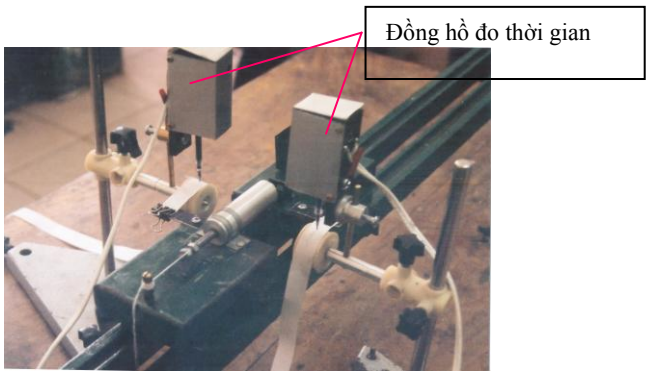
Hình 6. Thí nghiệm nghiên cứu chuyển động thẳng đều, đo vật tốc tức thời

Mục đích của thí nghiệm:

1. Nghiên tính chất của chuyển động thẳng đều
2. Xác định vận tốc tức thời của vật theo công thức $v = \frac{s}{\tau}$ (với $\tau = 0{,}02s$)

Hình 6. kết quả thí nghiệm được ghi trên băng giấy

3.1.4 Bộ thí nghiệm nghiên cứu định luật III Newton



Hình 8. Thí nghiệm nghiên cứu định luật III Newton

Mục đích thí nghiệm: Tính gia tốc của 2 vật sau khi tương tác để nghiệm lại định luật III Newton.

3.4. Kết quả

+ Chế tạo thành công đồng hồ đo thời gian chu kỳ 0,02 s với độ chính xác cao, chế tạo đơn giản, chi phí thấp, gọn nhẹ dễ sử dụng.
+ ứng dụng đồng hồ vào việc chế tạo các bài thí nghiệm phần cơ học lớp 10 THPT.
+ Các bộ thí nghiệm trên đ• dược đưa vào sử dụng có hiệu quả trong việc dào tạo giáo viên vật lý tại khoa vật lý trường ĐHSP Hà Nội.
+ Các bài thí nghiệm trên có thể chế tạo hàng loạt để sử dụng trong giảng dạy vật lý ở trường THPT.

Tài liệu tham khảo

1. Phạm Hữu Tòng. Lí luận dạy học vật lý ở trường trung học.NXBGD.2001
2. Nguyễn Đức Thâm. Nguyễn Ngọc Hưng. Phạm Xuân Quế. Phương pháp dạy học vật lý ở trường phổ thông. NXB Đại học sư phạm Hà Nội.2002
3. Nguyễn Thế Khôi. Lê Trọng Tường (đồng chủ biên). Vật lý 10 sách giáo khoa thí điểm ban KHTN bộ sách thứ nhất. NXBGD. 2003
4. David Halliday. Robert Resnick. Jearrl Walker. Cơ sở vật lý tập II. Cơ học 2. NXBGD.2001.

MỘT BỘ KIT LASER RẮN PHỤC VỤ CHO ĐÀO TẠO VÀ NGHIÊN CỨU QUANG TỬ VÀ LASER Ở TRƯỜNG ĐẠI HỌC

Đỗ Quốc Khánh[a], Nguyễn Trọng Nghĩa[a], Trịnh Đình Huy[a], Phạm Long[a], Philippe Brechignac[b], Nguyễn Thế Bình[c], Nguyễn Đại Hưng[a]

[a)] Trung tâm Điện tử học, Viện Vật lý và Điện tử (Viện KH&CN Việt Nam)
[b)] Đại học Paris-11. 91405 Orsay cedex, France
[c)] Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội

Tóm tắt: Một bộ KIT laser rắn đã được nghiên cứu, thiết kế và phát triển cho việc đào tạo và nghiên cứu về quang tử và laser ở các trường đại học. Nó bao gồm một laser bán dẫn công suất (2W), một laser rắn Nd: YVO_4 được bơm bằng laser bán dẫn và 10 yếu tố cơ-quang và điện tử riêng rẽ, tất cả cùng bố trí trên một bàn quang học (120 x 40 x 25 cm). Khi kết hợp với một số thiết bị thông thường của một phòng thí nghiệm, bộ laser rắn cho phép thực hiện một loạt các bài nghiên cứu thực nghiệm hiện đại về quang tử và laser. Bộ KIT laser dễ sử dụng và an toàn, thích hợp tốt với các yêu cầu đào tạo và nghiên cứu về quang tử và laser ở các trường đại học. Hơn nữa, kinh phí để phát triển bộ thiết bị laser này so với kiểu laser Nd:YAG Q-switching chỉ là 20 %.

1. Mở đầu

Việc giảng dạy và nghiên cứu về quang tử và laser ở các trường đại học đang ngày càng có yêu cầu lớn để đáp ứng cho sự phát triển và hội nhập của KH-CN và nền kinh tế trong giai đoạn mới. Tuy nhiên, hàng chục năm qua, cơ sở vật chất cho việc giảng dạy và nghiên cứu trong lĩnh vực này ở các trường đại học còn gặp rất nhiều khó khăn, chủ yếu vẫn là dạy và học "chay". Tình trạng này, tất yếu dẫn đến nhiều hạn chế trực tiếp và gián tiếp cho sự phát triển chung của ngành vật lý và lĩnh vực quang học, quang phổ và laser nói riêng của nước ta. Cụ thể đó là chất lượng đào tạo và nghiên cứu - còn thấp, nội dung xa rời thực tế… làm suy giảm đáng kể sự hưng thú và say mê của người dạy, người học và nghiên cứu. Quả thực, trang thiết bị và cơ sở vật chất nói chung cho giảng dạy và nghiên cứu về quang tử và laser còn rất đắt. Ví dụ, một hệ thống laser rắn Nd:YAG, biến điệu độ phẩm chất, phát xung nanô-giây, có thể tiến hành được các nghiên cứu thực nghiệm cơ bản - có giá thành lên đến 30 000 -35 000 U$D. Rõ ràng, chỉ có các trường đại học và phòng thí nghiệm lớn mới có thể có khả năng mua được một hệ. Hiện nay, số lượng của các hệ laser này ở tất cả các cơ sở nghiên cứu, đào tạo và ứng dụng của Việt Nam cũng chưa đếm hết trên đầu ngón tay! Hơn nữa, một hệ thống laser như vậy khá cồng kềnh, tiêu thụ năng lượng cao, không dễ dàng sử dụng và kém an toàn cho đối tượng sử dụng là các sinh viên.

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày về việc nghiên cứu, thiết kế và phát triển một bộ KIT laser toàn rắn cho giảng dạy và nghiên cứu về quang tử và laser ở các trường đại học. Bộ laser rắn này bao gồm một laser bán dẫn công suất cao (2 W), một laser rắn Nd:YVO4 được bơm bằng laser bán dẫn và 10 yếu tố cơ-quang và điện tử riêng rẽ, tất cả cùng bố trí trên một bàn quang học (120 x 40 x 25 cm) dễ dàng di chuyển. Khi kết hợp với một số thiết bị thông thường của một phòng thí nghiệm như một dao động ký hoặc máy quang phổ, bộ laser rắn cho phép thực hiện mở rộng một loạt các bài nghiên cứu thực nghiệm về quang tử và laser sau đây:

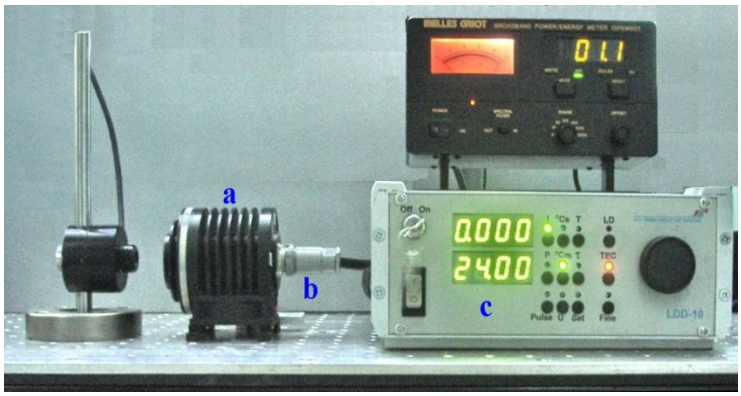
- Các nghiên cứu thực nghiệm về những đặc trưng và thông số vật lý của một nguồn laser bán dẫn (hoạt động ở cả chế độ liên tục và chế độ xung).
- Ứng dụng của laser bán dẫn như là nguồn bơm quang học.
- Laser rắn phát liên tục hay phát xung dài bơm bằng laser bán dẫn.
- Nghiên cứu về buồng cộng hưởng laser và các mode.
- Laser rắn bơm bằng laser bán dẫn phát xung nanô-giây, tần số lặp lại cao - sử dụng kỹ thuật biến điệu độ phẩm chất.
- Nghiên cứu sự phát hoạ ba bậc hai ở trong và ngoài buồng cộng hưởng với các tinh thể quang phi tuyến.
- Các chú ý về an toàn laser.

Đây là bộ thiết bị laser hiện đại, dễ dàng di chuyển, dễ sử dụng và an toàn, thích hợp tốt với các yêu cầu đào tạo và nghiên cứu về quang tử và laser ở trường đại học. Kinh phí để phát triển bộ thiết bị laser này so với kiểu laser Nd:YAG Q-switching chỉ là 20 %.

2. Các nghiên cứu thực nghiệm trên bộ KIT laser rắn

2.1. Các nghiên cứu thực nghiệm về laser bán dẫn (chế độ liên tục và xung)

Việc nghiên cứu và tìm hiểu về một nguồn sáng kết hợp – laser, bắt đầu với laser bán dẫn sẽ có nhiều thuận lợi cho việc cả việc dạy và học. Bộ KIT này sử dụng một laser dán dẫn thương mại (ATC) có 03 thành phần kết cấu rõ ràng: a) đầu laser bán dẫn, b) bộ làm nguội laser và c) nguồn nuôi laser và bộ điều khiển nhiệt độ (Hình 1). Sinh viên đo và kiểm tra các đặc trưng và thông số vật lý của laser bán dẫn (Bảng 1). Việc thay đổi thành phần phổ của laser bán dẫn theo dòng bơm và nhiệt độ là những đặc điểm quan trọng và lý thú về vật lý của phần thực tập này.



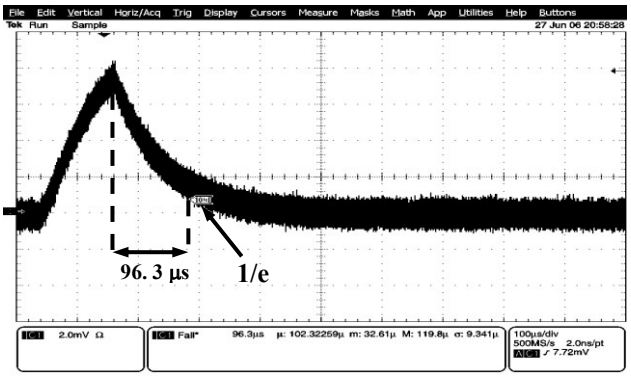
Hình 1: Laser bán dẫn công suất ATC phát ở 808 nm với ba thành phần: a) đầu laser, b) bộ phận làm nguội đầu laser, c) nguồn nuôi - điều khiển nhiệt độ.

Bảng 1: Các đặc trưng và thông số chính của laser bán dẫn ATC.

Thông số (TOP = 25⁰ C)	**Ký hiệu**	**Các giá trị**			**Đơn vị**
		Min	Type	Max	
Công suất ra (liên tục)	P_{CW}	---	2,0	---	W
Bước sóng phát xạ	λ	805	808	811	nm
Độ rộng phổ (FWHM)	$\lambda\Delta$	---	3	---	nm
Tiết diện phát xạ	WxH	---	200x1.0	---	μm
Dòng ngưỡng	I_{TH}	0.3	0.5	0.75	A
Độ phân kỳ chùm (FWHM)	$\Theta_{\|\|}x\Theta_{\perp}$	---	10x40	12x45	độ
Dịch chuyển bước sóng theo nhiệt độ	$\Delta\lambda/\Delta T$	---	0.27	0.3	nm/K
Dải thay đổi của thời gian xung		0.008		9.998	ms
Dải thay đổi của tần số lặp lại xung		0.1		9.999	ms

2.2. Ứng dụng của laser bán dẫn như là nguồn bơm quang học

Một ứng dụng trực tiếp của laser bán dẫn như là một nguồn bơm quang học đã được thực hiện với bộ KIT laser. Sinh viên có thể đánh giá được thời gian sống trên trạng thái kích thích $^4F_{3/2}$ của ion Nd $^{3+}$ trong tinh thể laser Nd:YVO4 - nhờ đo thời gian tắt huỳnh quang (Hình 2) của nó, khi bơm bởi xung laser bán dẫn (808 nm). Thực nghiệm này sử dụng chế độ phát xung của laser bán dẫn (10 μs), một đầu thu quang điện photodiode và một dao động kí.

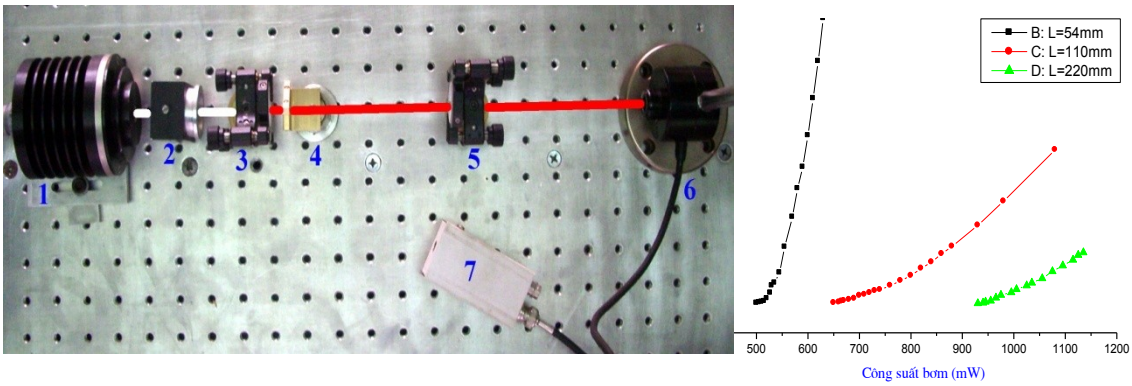


Hình 2: Đường tắt huỳnh quang của Nd^{3+} /YVO_4 , bơm bởi xung laser bán dẫn 808 nm và được ghi trên dao động kí.

2.3. Laser rắn phát liên tục hay phát xung dài bơm bằng laser bán dẫn

Hiện nay, công nghệ laser rắn bơm bằng laser bán dẫn đang chiếm ưu thế trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng. Chính vì vậy, việc giảng dạy và nghiên cứu thực nghiệm về laser rắn phát liên tục hay phát xung dài bơm bằng laser bán dẫn đang được quan tâm. Bộ KIT laser rắn cho phép thực hiện các thí nghiệm về laser rắn phát liên tục hay phát xung dài bơm bằng laser bán dẫn. Môi trường laser rắn

bơm bằng laser bán dẫn ở 808 nm là tinh thể Nd:YVO_4. Kết cấu của laser trong thực nghiệm được trình bày trên hình 3.

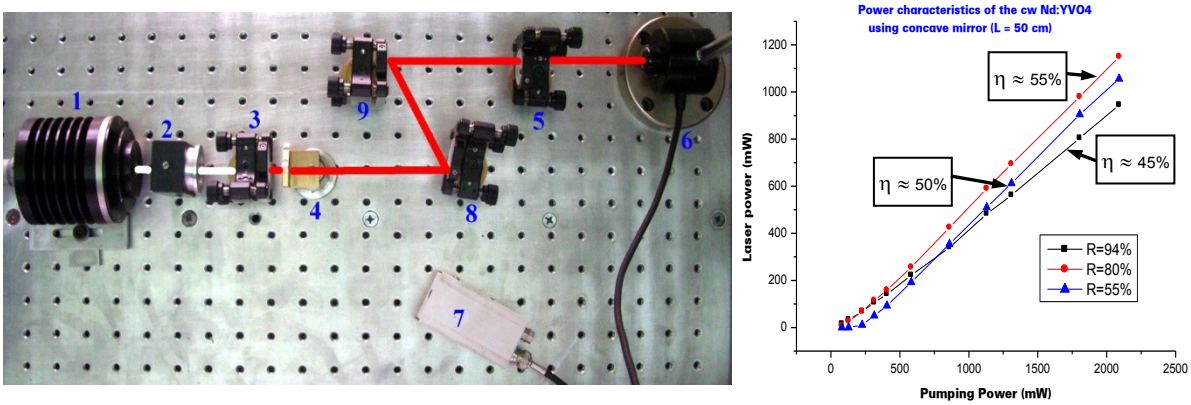


(a) **(b)**

Hình 3: (a) Cấu hình laser rắn Nd:YVO_4 bơm bằng laser bán dẫn ở 808 nm. 1) laser bán dẫn; 2) thấu kính bơm có f = 7,5 cm; 3) Gương laser cuối phản xạ cao ở 1064 nm và truyền qua cao ở 808 nm; 4) tinh thể laser Nd:YVO_4; 5) Gương laser ra; 6) Đầu thu năng lượng laser; 7) Photodiode. (b) Đặc trưng công suất của laser Nd:YVO_4.

2.4. Nghiên cứu về buồng cộng hưởng laser và các mode

Tiếp theo việc xây dựng các laser rắn phát liên tục hay phát xung dài được bơm bằng laser bán dẫn, sinh viên có điều kiện nghiên cứu về buồng cộng hưởng laser và các mode của buồng cộng hưởng (BCH), kiểm định các vùng hoạt động ổn định và không ổn định của BCH laser cũng như các mất mát của một số cấu hình BCH.



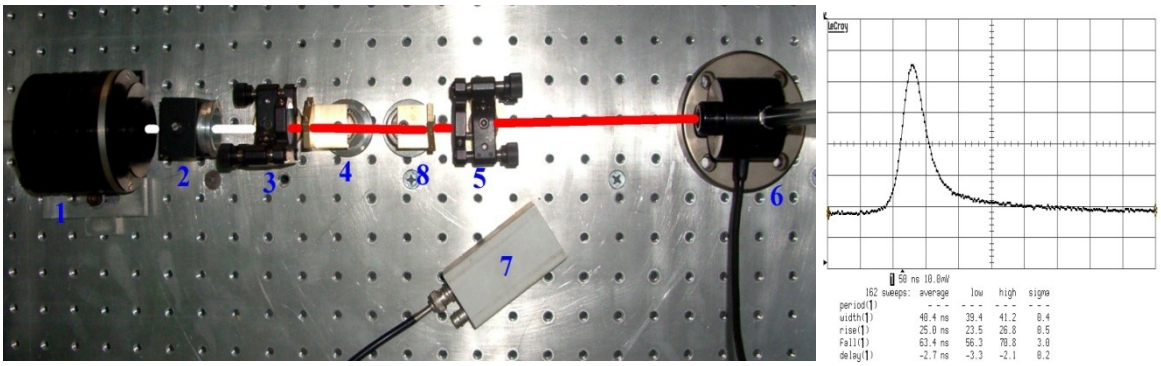
(a) **(b)**

Hình 4: (a) Cấu hình BCH thẳng của laser rắn Nd:YVO_4 với các gương phẳng, bơm bằng laser bán dẫn ở 808 nm. 1-7) chú thích trên hình 3; 8) gương cầu gấp khúc BCH; 9) gương phẳng. (b) Đặc trưng công suất của laser Nd:YVO_4 có BCH gấp khúc.

2.5. Laser rắn bơm bằng laser bán dẫn phát xung nanô-giây, tần số lặp lại cao, sử dụng kỹ thuật biến điệu độ phẩm chất

Bộ KIT laser rắn cũng cho phép thực hiện nghiên cứu các đặc trưng và thông số cũng như kỹ thuật của một laser rắn biến điệu thụ động độ phẩm chất BCH nhờ sử dụng môi trường hấp thụ bão hòa rắn. Ở đây, laser rắn Nd:YVO_4 bơm liên tục bằng laser bán dẫn, đã phát các xung nanô-giây, tần số lặp lại cao, sử dụng kỹ thuật biến

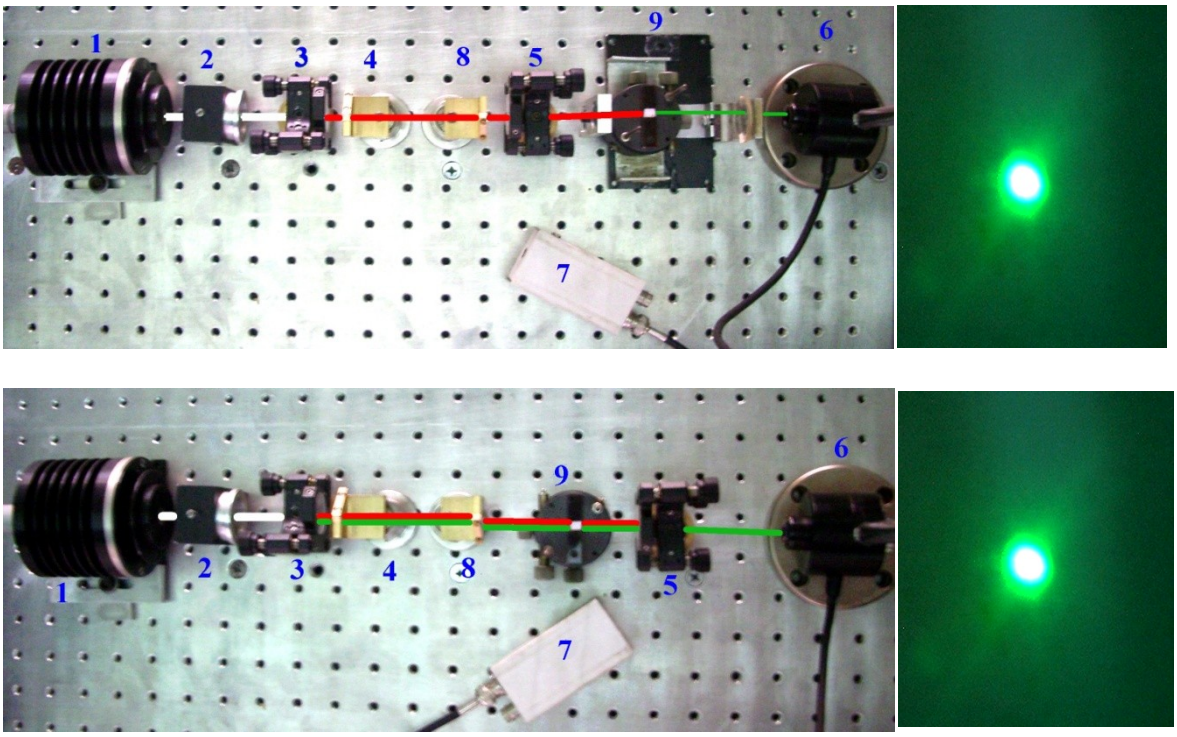
điệu độ phẩm chất BCH bằng hấp thụ bão hòa của tinh thể Cr^{4+}:YAG. Kết cấu laser được trình bày trên hình 5.



(a) **(b)**

Hình 5: (a) Cấu hình của laser rắn bơm bằng laser bán dẫn phát xung nanô-giây, sử dụng kỹ thuật biến điệu độ phẩm chất. 1-7) như trên hình 3; 8) Tinh thể hấp thụ bão hòa Cr:YAG trong BCH. (b) Dạng xung phát từ laser Nd:YVO_4 Q-switching, 18 KHz.

2.6. Nghiên cứu sự phát họa ba bậc hai ở trong và ngoài buồng công hưởng với các tinh thể quang phi tuyến



Hình 6: Sự phát họa ba bậc hai ở ngoài (a) và ở trong (b) buồng cộng hưởng với tinh thể quang phi tuyến KTP. 1-8) như trên hình 3; 9) tinh thể phi tuyến KTP. Các vết laser đã nhân tần số ở 532 nm.

Hiệu ứng quang học phi tuyến phát họa ba bậc hai trong và ngoài BCH được sử dụng như một kỹ thuật phổ biến để biến đổi tần số laser cũng được thực hiện với bộ laser rắn Nd:YVO4 được bơm bằng laser bán dẫn. Đặc biệt, hiện tượng quang học

phi tuyến này có thể được nghiên cứu và quan sát cả ở bên trong và bên ngoài BCH khi sử dụng một tinh thể phi tuyến KTP. Các bố trí thực nghiệm như vậy được trình bày trên hình 5 và hình 6.

Làm việc và quan sát trực tiếp các hiệu ứng quang điện, quang nhiệt, quang hóa của các loại laser nguồn laser khác nhau: laser công suất cao, laser hồng ngoại, laser nhìn thấy và các hiệu ứng phi tuyến - trong các bài thực nghiệm và nghiên cứu ở trên – giúp cho việc truyền đạt và giảng dạy các nguyên tắc an toàn laser trở nên thực sự sống động và hiệu quả nhất với các sinh viên lần đầu tiên sử dụng laser.

Kết luận, đây là bộ KIT laser rắn hiện đại, dễ dàng sử dụng và an toàn, thích hợp tốt với các yêu cầu đào tạo và nghiên cứu về quang tử và laser ở trường đại học. Chúng tôi rất mong hợp tác với các cơ sở đào tạo và nghiên cứu để triển khai ứng dụng bộ KIT laser này. Hiện nay, có thể cung cấp các bộ KIT laser rắn hoạt động ở các cặp bước sóng: 808 nm và 1064 nm (808 nm - độ dài bước sóng laser bán dẫn và 1064 /532 nm - các độ dài bước sóng laser rắn) hoặc 670 nm và 860 nm.

Lời cám ơn

Các tác giả trân trọng cám ơn sự hỗ trợ tài chính của Chương trình NCCB (Vật lý, N. 4 033 06) và Đề tài Laser của Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Ing. Dickmann. *Experiments. Diode laser pumped Nd: YAG laser*, Physical Faculty, Munster University (Germany)
2. *Travaux practiques d'optique*, Universite de Paris-11, France (2001-2002)
3. Đỗ Quốc Khánh, Luận văn Thạc sĩ Vật lý (Viện vật lý và Điện tử 2005)
4. Lê Thị Thanh Nga, Luận văn Thạc sĩ Điện tử (Đại học Công Nghệ Hà Nội, 2006)

AN ALL SOLID LASER KIT FOR EDUCATION AND TRAINING ON PHOTONICS AND LASERS IN UNIVERSITIES

Do Quoc Khanh, Nguyen Trong Nghia, Pham Long, Trinh Dinh Huy, Philippe Brechignac, Nguyen The Binh, Nguyen Dai Hung

Centre for Quantum Electronics, Institute of Physics and Electronics (VAST)
10 Dao Tan Str., Ba Dinh, Hanoi

Abstract: An all-solid laser Kit has been designed and developed for the education and training of photonics and lasers in universities. The all-solid laser Kit consists of a powerful diode laser (2W), a diode-pumped solid-state Nd:YVO_4 laser and opto-mechanic separable components, all they were put on an optic table (120 x 40 x 25 cm). In combination with conventional laboratory equipments, the all-solid laser Kit offers the possibilities to make some important experiments of photonics and lasers. The all-solid laser Kit is a highly safe, useful and cheap device for education, training and research on photonics and lasers.

THIẾT LẬP PHÒNG THÍ NGHIỆM QUANG - PHẢN XẠ ẢO

Nguyễn Thị Ngọc Hà, Trương Kim Hiếu, Trần Duy Hoà

[a)] *Đại học KHTN, 227 Nguyễn Văn Cừ Q.5,Tp.HCM*

1. Mở Đầu

Xu hướng ngày nay là điện tử hoá bài giảng nhằm nâng cao chất lượng giảng dạy. Nằm trong xu hướng đó, để hỗ trợ tốt cho việc giảng dạy môn Quang - điện tử bán dẫn, chúng tôi đã tiến hành xây dựng phòng thí nghiệm (PTN) quang phản xạ ảo, giúp sinh viên chuyên ngành có thể áp dụng ngay kiến thức vừa học vào thực nghiệm trong điều kiện trang thiết bị phòng thí nghiệm thực tế còn hạn chế.

PTN ảo được bố trí với giao diện đơn giản, dễ sử dụng, bao gồm ba phần chính. Đó là một kho thiết bị với đầy đủ các thiết bị thí nghiệm như các loại nguồn sáng, máy đơn sắc, detector, các mẫu bán dẫn. Người sử dụng có thể trực tiếp lựa chọn dụng cụ phù hợp đưa vào phòng bố trí thí nghiệm để xây dựng hệ thí nghiệm đo đạc. Muốn tra cứu thêm thông tin về các dụng cụ kể trên và các bài thí nghiệm, người sử dụng có thể vào thư viện liên kết trực tiếp với phòng thí nghiệm. Ở thư viện này, chúng tôi cố gắng cập nhật tốt nhất các thông tin về các vấn đề liên quan về các vấn đề đã nêu trên.Bên cạnh đó chúng tôi cũng mô phỏng các hiện tượng vật lý là cơ sở cho nguyên lý hoạt động của các dụng cụ, để giúp sinh viên thêm hiểu kỹ dụng cụ.

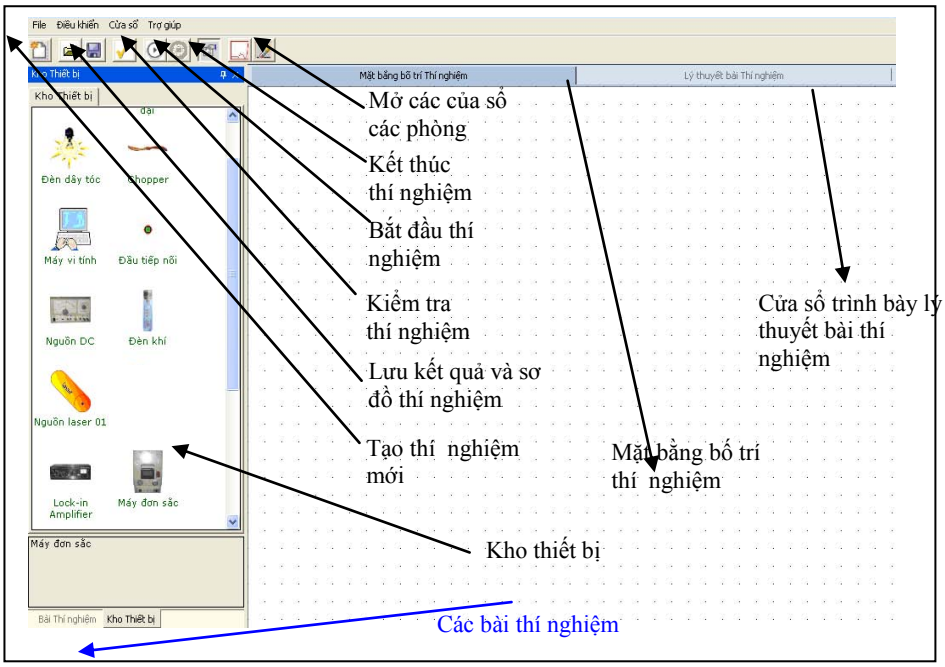
Mục đích đầu tiên khi chúng tôi xây dựng phòng thí nghiệm này là giúp việc giảng dạy tốt hơn. Tiếp theo chúng tôi mong muốn hướng tới việc có thể dự đoán được các kết quả về mặt lý thuyết trong nghiên cứu.

2. Nội dung

2.1. Cấu trúc Phòng thí nghiệm.

Phòng thí nghiệm ảo bao gồm nhiều hạng mục liên thông xuyên suốt, tạo cho người sử dụng có cảm giác kiến tập hoặc trực tiếp thực hiện các phép đo. PTN ảo được bố trí với giao diện đơn giản, dễ sử dụng, bao gồm ba phần chính và các nút điều khiển trên thanh công cụ (Hình 1).

Đó là một "Kho thiết bị, vật tư" với đầy đủ các thiết bị thí nghiệm như các loại nguồn sáng, máy đơn sắc, detector, các mẫu bán dẫn. Người sử dụng có thể trực tiếp lựa chọn dụng cụ phù hợp đưa vào "Mặt bằng bố trí thí nghiệm" để xây dựng hệ thí nghiệm đo đạc. Muốn tra cứu thêm thông tin về các dụng cụ kể trên và các bài thí nghiệm, người sử dụng có thể vào "Thư viện" liên kết trực tiếp với phòng thí nghiệm. Ở thư viện này, được cập nhật tốt nhất các thông tin về các vấn đề liên quan đã nêu trên. Để tạo sự thuận tiện cho người sử dụng và để hạn chế việc mất mát thời gian tìm kiếm thông tin, thư viện thông tin của riêng từng dụng cụ được



Hình 1: Giao diện Phòng thí nghiệm Quang phản xạ ảo

trình bày bằng một cửa sổ nối kết trực tiếp với từng dụng cụ. Bên cạnh đó chúng tôi cũng mô phỏng các hiện tượng vật lý là cơ sở cho nguyên lý hoạt động của các dụng cụ, để giúp sinh viên hiểu kỹ hơn về dụng cụ. Ngoài ra, chúng tôi cũng có xây dựng thêm phần "Lý thuyết bài thí nghiệm" để giúp người sử dụng hiểu hơn về bài thí ngiệm mình xây dựng.

Sau đây là mô tả chi tiết cấu trúc PTN ảo. Người sử dụng có thể vào từng hạng mục nhờ các nút điều khiển được trình bày trên thanh công cụ.

2.1.1. Kho thiết bị, vật tư và thư viện

PTN được trang bị sẵn "Kho thiết bị, vật tư" gồm có : Một số loại Nguồn sáng, Máy đơn sắc, Detector thích hợp với 3 vùng phổ c ủa bức xạ quang (UV-VIS-IR) ; Một số mẫu bán dẫn thông dụng trong OPTO trên cơ sở GaAs và InP (kể cả cấu trúc đa lớp dị thể ví dụ AlGaAs/GaAs,InGaAsP…) kèm các thông số kỹ thuật (giả định).

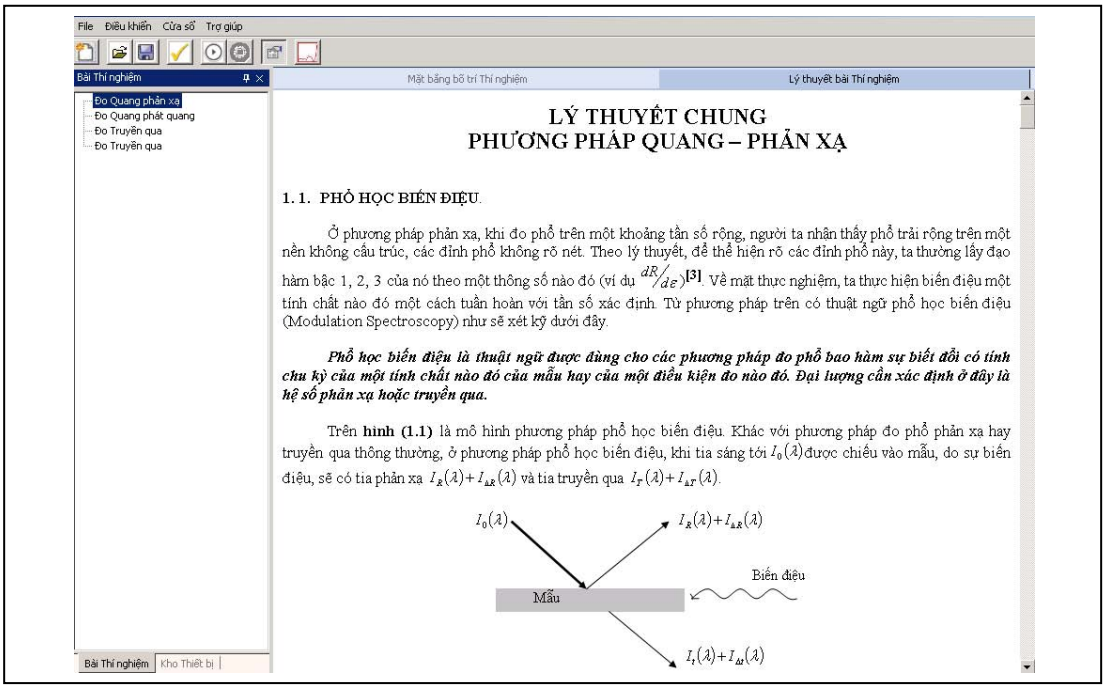
2.1.2. Các bài thí nghiệm

Phòng thí nghiệm được xây dựng để có thể thực hiện được các bài thí nghiệm quang bán dẫn. Người sử dụng có thể lựa chọn bài thí nghiệm tại đây để được hướng dẫn lựa chọn dụng cụ phù hợp, xem sơ đồ bố trí thí nghiệm chính xác, xem lý thuyết về bài thí nghiệm tương ứng ở cửa sổ bên cạnh (Hình 2). Nhưng trong khuôn khổ báo cáo này, chúng tôi trình bày thí nghiệm về Quang phản xạ.

2.1.3. Mặt bằng bố trí thí nghiệm

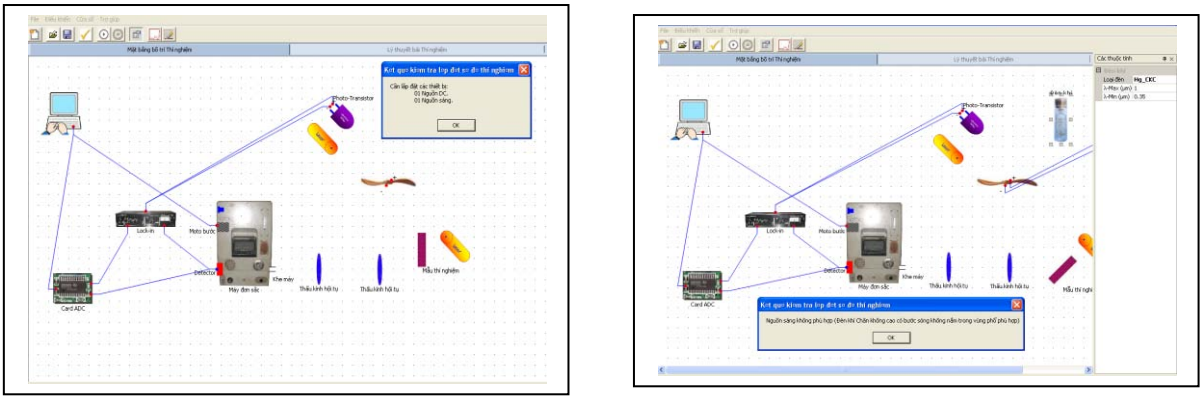
Sau khi nắm được sơ đồ bố trí thí nghiệm, người sử dụng sẽ trực tiếp vào kho thiết bị lựa chọn dụng cụ, mang qua mặt bằng để bố trí thí nghiệm. Tại đây, người sử dụng có thể bố trí dụng cụ bằng cách dùng chuột kéo thả.

Muốn kiểm tra việc lựa chọn dụng cụ có đầy đủ và bố trí thí nghiệm đúng hay không, có thể kiểm tra nhờ nút "Kiểm tra" trên thanh công cụ.



Hình 2 : Cửa sổ trình bày Lý thuyết về bài thí nghiệm Quang phản xạ

Việc kiểm tra bao gồm : kiểm tra số lượng và loại dụng cụ cần thiết để xây dựng bài thí nghiệm; kiểm tra sự kết nối của các dụng cụ với nhau. (Hình 3)



Hình 3 : Kiểm tra khi xây dựng hệ thí nghiệm

2.2. Chuẩn bị thực nghiệm

Các thao tác được thực hiện theo trình tự sau:

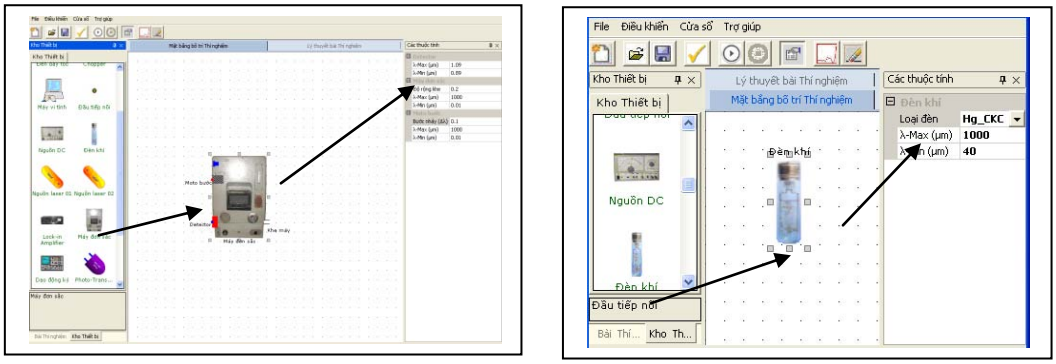
- Vào kho thiết bị lấy thiết bị, dụng cụ và mẫu cần thiết.
- Lựa chọn thuộc tính (thông số) của dụng cụ phù hợp *(Xem mô phỏng nguyên lý hoạt động của dụng cụ).*
- Lắp ráp tại mặt bằng.
- Bấm nút điều khiển để tiến hành thí nghiệm.

2.3. Thao tác thực nghiệm

2.3.1. Chọn các thông số dụng cụ :

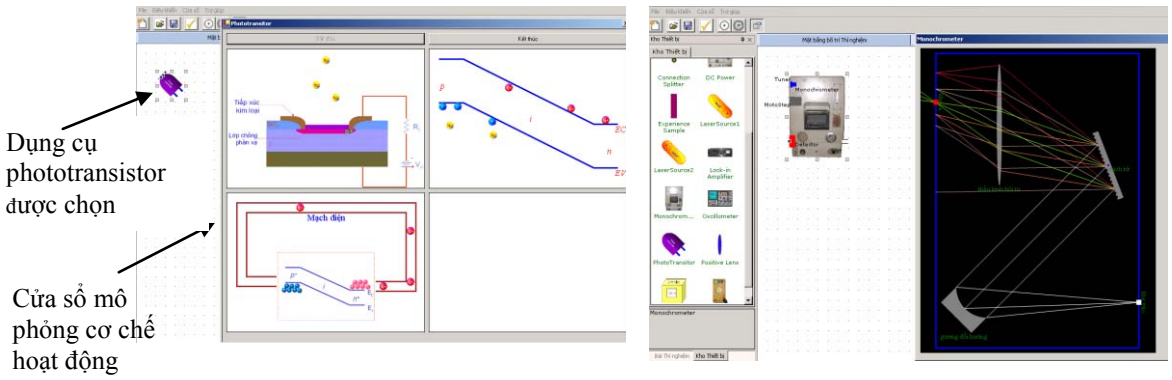
Bằng cách nhấp chuột vào từng dụng cụ, sẽ xuất hiện của sổ bên cạnh cho phép người sử dụng có thể thay đổi các thông số liên quan của từng dụng cụ (Hình 4), cụ thể như sau:

- Chopper : chọn tần số f.
- Nguồn sáng : chọn công suất.
- Máy đơn sắc : Chọn độ rộng khe, vùng phổ.
- Moto bước : Chọn bước nhảy.
- Lock-in : Chọn thời hằng, hệ số khuếch đại.
- Mẫu : chọn loại mẫu, các thông số khác liên quan đến mẫu ,….



Hình 4 : Giao diện để lựa chọn thiết bị vật tư và các thông số tương ứng

Khi người sử dụng nhấp chuột hai lần lên dụng cụ mình chọn, người sử dụng có thể xem mô phỏng nguyên lý hoạt động, các hiệu ứng xảy ra,... Ví dụ mô phỏng cơ chế hoạt động của phototransistor hoặc của máy đơn sắc như trên hình 5:



(a) (b)

Hình 5: Mô phỏng cơ chế hoạt động của phototransistor(a) và máy đơn sắc(b)

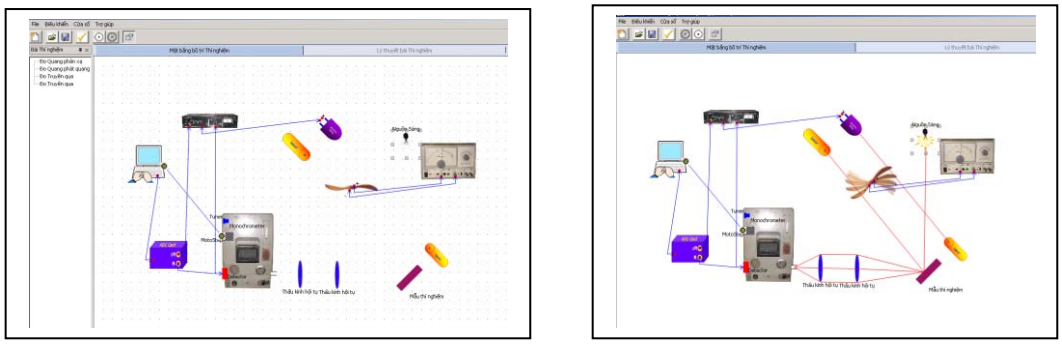
2.3.2. Thao tác đo

Sau khi xây dựng được mô hình của một thí nghiệm, người sử dụng điều khiển thí nghiệm bằng các nút điều khiển trên thanh công cụ (đã trình bày trên) như sau:

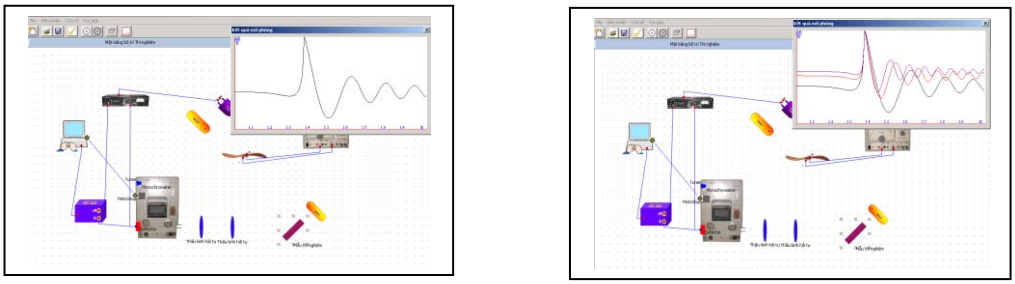
- Bấm "Bắt đầu" : quan sát hình ảnh mô phỏng động
- Bấm "Kết thúc": lập tức sẽ xuất hiện cửa sổ bên cạnh trình bày kết quả thí nghiệm.

Người sử dụng có thể thay đổi các thông số khác nhau để thu được các kết quả khác nhau. Ở đây chúng tôi chọn thay đổi điện trường bề mặt, tần số chopper, thông số giãn nở.

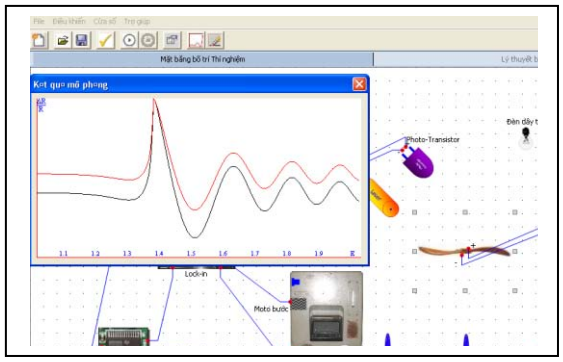
Các phổ thực nghiệm ảo (và kết quả xử lý cuối cùng) đều được lựa chọn từ các kết quả thực nghiệm hoặc xây dựng qua mô phỏng.



Hình6: a. X ây dựng hệ thí nghiệm Quang phản xạ b. Hệ thí nghiệm(a) đang hoạt động



Hình 7: Hiển thị phổ Quang phản xạ (a) và sự thay đổi chu kỳ phổ với điện trường bề mặt khác nhau



Hình 8: Hiển thị phổ Quang phản xạ và sự thay đổi biên độ phổ với tần số chopper khác nhau

3. Kết luận và phương hướng phát triển

PTN Quang phản xạ ảo được xây dựng nhằm giúp sinh viên chuyên ngành và học viên cao học có thể áp dụng ngay kiến thức vừa học vào thực nghiệm trong điều kiện trang thiết bị phòng thí nghiệm thực tế còn hạn chế. Mục đích trước tiên khi chúng tôi xây dựng phòng thí nghiệm này là góp phần nâng cao chất lượng dạy và học. Tiếp theo, chúng tôi mong muốn hướng tới việc có thể dự đoán được các kết quả về mặt lý thuyết trong nghiên cứu nhờ các hệ thí nghiệm ảo.

Tài liệu tham khảo

1. Trương Kim Hiếu, Nguyễn Thị Ngọc Hà, "Bài giảng Quang điện tử Bán dẫn" (Giáo án điện tử kèm mô phỏng cơ chế), ĐHQG Tp.HCM, Lưu hành nội bộ, (2002).
2. Phạm Thanh Tâm, "Mô phỏng và phân giải pha phổ Quang phản xạ của bán dẫn GaAs, InP và cấu trúc đa lớp dị thể $Al_xGa_{1-x}Ga$ /GaAs", Báo cáo Hội nghị Quang học Quang phổ toàn quốc lần thứ IV tại Cần Thơ, (2006).

DESIGNING A VIRTUAL LABORATORY IN PHOTOREFLECTANCE

Nguyen Thi Ngoc Ha, Truong Kim Hieu, Tran Duy Hoa

[a)] *The University of Natural Sciences, 227 Nguyễn Văn Cừ Street, District 5, HCMC*

Abstract: Nowaday, the tendency in teaching is using the electronic lectures to improve the quality of teaching. So, we design a virtual laboratory in Photoreflectance to support the student in studying.

The virtual laboratory in Photoreflectance is setup with the friendly interface. The laboratory has 3 main parts : a "equipment room" with many devices : monochromater, laser, lock-in, detectors…and the samples , a "arranging room" that users can setup a experiment in Photoreflectance, and a library that users have many useful informations. Users can choose devices directly from the "equipment room", then arrang them in the "arranging room" to set up the experimen and operate them by command buttons in the toolbar. We also simulate the operating principles of devices, example : the monochrometer, detectors…, to help users use them easily.

In the future, we want to expand the use of this laboratory to predict some theoretical results in Photoreflectance.

MÔ PHỎNG VÀ PHÂN GIẢI PHA PHỔ QUANG PHẢN XẠ CỦA BÁN DẪNGaAs, InP VÀ CẤU TRÚC ĐA LỚP DỊ THỂ $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/GaAs$

Phạm Thanh Tâm, Trương Kim Hiếu, Nguyễn Thị Ngọc Hà

Đại học Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ ,Quận 5, Tp.HCM.

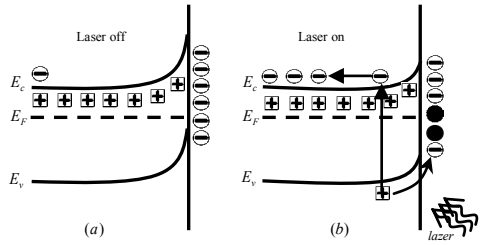
Tóm tắt: Trong báo cáo này, chúng tôi mô phỏng phổ Quang- phản xạ (PR) của GaAs và InP trong hai trường hợp : mô hình đơn lớp (điện trường bề mặt không thay đổi theo độ sâu) và mô hình đa lớp (điện trường bề mặt giảm theo độ sâu). Với mô hình đa lớp, chúng tôi đã mô phỏng phổ PR của cấu trúc đa lớp dị thể $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/GaAs$ và đã nhận được những kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm.

Trong phân giải pha, nhiều tác giả[2] đã xây dựng giản đồ pha lấy từ hai kênh X, Y ở lock-in. Qua đó, có thể biết phổ PR bao gồm một thành phần hay đa thành phần. Chúng tôi đã xây dựng giản đồ pha 3 chiều (hai chiều X(E), Y(E) và một chiều năng lượng photon E). Từ giản đồ pha 3D, có thể xác định sự có mặt của từng thành phần trong phổ PR (dao động Frank-Keldysh - FKO, Exciton…).

1. Mô hình cơ chế dẫn đến phổ quang-phản xạ (pr)

Phương pháp Quang phản xạ là một dạng của phương pháp biến điệu, trên cơ sở hiệu ứng Franz-Keldysh (Hình). R_{on} là hệ số phản xạ khi chưa chiếu laser và R_{off} là hệ số phản xạ khi chiếu laser. Khi đó ta có tỉ số:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{on} - R_{off}}{R_{off}} \qquad (1.1)$$



Hình 1. Nguồn laser làm giảm điện trường bề mặt do sản sinh các cặp e/h

2. Mô phỏng và phân giải pha phổ quang-phản xạ

2.1. Phổ PR theo mô hình đa lớp :

Thực tế điện trường bề mặt Fs giảm dần theo độ sâu. Vì vậy, để có kết quả mô phỏng gần phù hợp với thực nghiệm, cần giả thiết mô hình đa lớp[1]. Người ta chia vùng điện trường bề mặt ra thành j lớp, coi như trong mỗi lớp (độ dày dv) điện trường F_v là không đổi.

$$\frac{d_{el} - d_v}{F_v} = \frac{d_{el}}{F_s} \qquad (2.1)$$

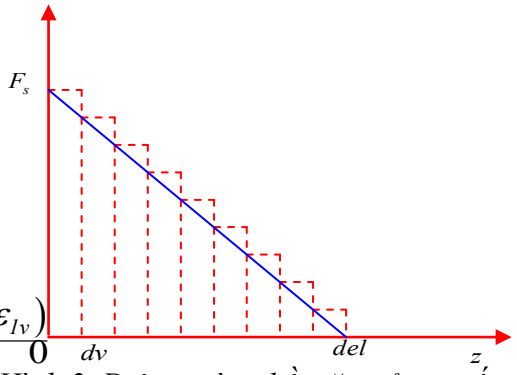
Chỉ số khúc xạ phức $\overline{\mathrm{N}}_{\mathrm{v}}(\mathrm{n},\mathrm{k})=\mathrm{n}+\mathrm{ik}$ của lớp thứ *v* đối với phôton có năng lượng $\mathrm{E}=\hbar\omega$:

$$\overline{N_v}=\overline{N}(F=0,E)+\Delta\overline{N_v}(F_v,E) \quad (2.2)$$

Với $\nu=1,2,...\mathrm{j}-1,\mathrm{j}$ (1 tương ứng với lớp gần bề mặt nhất)

$$\Delta\overline{N_v}=\frac{n\Delta\varepsilon_{1v}+k\Delta\varepsilon_{2v}-i\left(n\Delta\varepsilon_{2v}-k\Delta\varepsilon_{1v}\right)}{2\left(n^2+k^2\right)}$$

n và k lần lượt là chỉ số khúc xạ và chỉ số tắt.



Hình 2. Điện trường bề mặt giảm tuyến tính theo độ sâu trong mô hình đa lớp [1]

$\Delta\varepsilon_1$ và $\Delta\varepsilon_2$ là sự biến thiên của hàm điện môi.

$$\Delta\varepsilon_{1v}(x_v)=\frac{const\left(\hbar\Theta_v\right)^{1/2}}{E^2}G(x_v) \quad (2.3)$$

$$\Delta\varepsilon_{2v}(x_v)=\frac{const\left(\hbar\Theta_v\right)^{1/2}}{E^2}F(x_v) \quad (2.4)$$

$$const=\frac{2e^{3/2}\hbar^2\left|P_{c,v}(k)\right|^2}{m^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (2.5)$$

$$x_v=\frac{E_g-E}{\hbar\Theta_v} \quad (2.6)$$

$$\hbar\Theta_v=\left(\frac{\mathrm{q}^2\hbar^2\mathrm{F}_v^2}{2\mu}\right)^{1/3}\text{: năng lượng quang điện} \quad (2.7)$$

$F(x)$ và $G(x)$ là các hàm quang điện.

$$F(x)=\pi\left[\left(A'i^2(x)-xAi^2(x)\right)\right]-(-x)^{1/2}U(-x)$$
$$G(x)=\pi\left[A'i(x)B'i(x)-xAi(x)Bi(x)\right]+x^{1/2}U(x) \quad (2.8)$$

$Ai, Bi, A'i, B'i$ là các hàm Airy và các đạo hàm của chúng.

$\mathrm{U}(\mathrm{x})$ là hàm bậc đơn vị $\mathrm{U}(\mathrm{x})=0$ khi $\mathrm{x}<0$ và $\mathrm{U}(\mathrm{x})=1$ khi $\mathrm{x}\geq 0$.

Biên độ sóng phản xạ tại lớp thứ j:

$$\overline{r}_{v-1}=\frac{\overline{f}_{v-1}+\overline{r}_v\exp(-2i\varphi_v)}{1+\overline{f}_{v-1}\overline{r}_v\exp(-2i\varphi_v)} \quad (2.9)$$

Với $$\varphi_v=2\pi\left(\frac{d_v}{\lambda}\right)\left(\overline{N}+\Delta\overline{N}_v\right)=2\pi\left(\frac{d_v}{\lambda}\right)\overline{N}_v \quad (2.10)$$

Hệ số Fresnel tại mặt tiếp xúc giữa lớp thứ *v* và *v-1* được cho bởi biểu thức:

$$\overline{f}_{v-1}=\frac{\Delta\overline{N}_{v-1}-\Delta\overline{N}_v}{2\overline{N}+\overline{N}_{v-1}+\overline{N}_v} \quad (2.11)$$

Biên độ sóng phản xạ tại lớp thứ j:

$$\overline{r_j} = \frac{\Delta\overline{N_j}}{2\overline{N} + \Delta\overline{N_j}} \qquad (2.12)$$

Hệ số Fresnel tại lớp bề mặt bán dẫn với không khí.

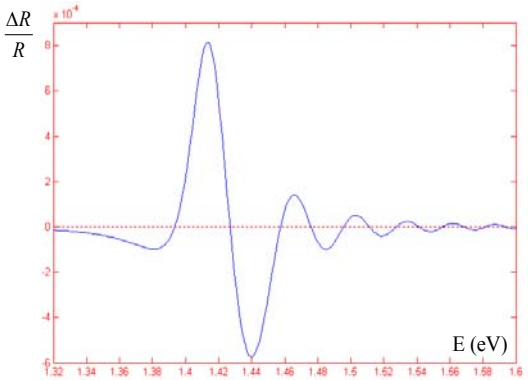
$$\overline{f_0} = \frac{\overline{N_L} - \left(\overline{N} + \Delta\overline{N_1}\right)}{\overline{N_L} + \left(\overline{N} + \Delta\overline{N_1}\right)} = \frac{\overline{N_L} - \overline{N}_{v1}}{\overline{N_L} + \overline{N}_{v1}}, \quad \overline{N_L} = 1 \qquad (2.13)$$

$\overline{N_L}$ chỉ số khúc xạ của không khí.

Phổ quang phản xạ được tính theo biểu thức:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = \frac{\left|\overline{r_0}\right|^2 - \mathrm{Re}(R_0)}{\mathrm{Re}(R_0)} \qquad \text{với} \qquad R_0 = \left[\frac{\overline{N} - \overline{N_L}}{\overline{N} + \overline{N_L}}\right]^2 \qquad (2.14)$$

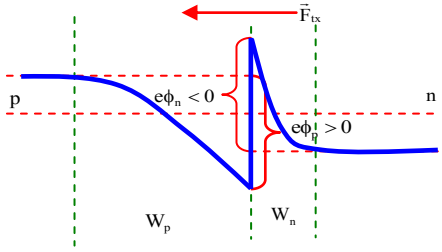
Sử dụng các biểu thức từ (2.1) đến (2.14), chúng tôi mô phỏng thành phần FKO trong phổ PR một thành phần FKO của GaAs như Hình 3



Hình 3. Thành phần FKO trong phổ PR của GaAs. $E_g = 1.412eV$, $F_s = 3.44\times10^6 V/m$, $\Gamma = 12meV$, $d_{el}100nm$

2.2. Phổ PR của cấu trúc $\mathbf{Al_xGa_{1-x}As/GaAs/GaAs}$ *theo mô hình đa lớp:*

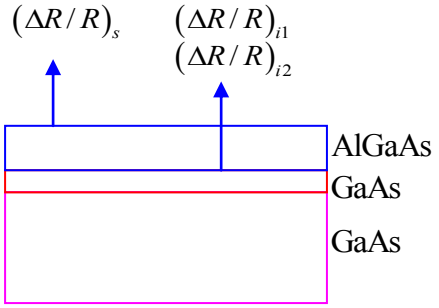
Tại lớp tiếp xúc, dạng của điện trường bên phần n và p tương tự như tại bề mặt. Do đó, chúng tôi áp dụng mô hình đa lớp mô phỏng phổ PR của cấu trúc $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/GaAs$. Do tín hiệu PR của lớp đế GaAs rất yếu nên chúng tôi chỉ mô phỏng phổ PR của lớp tiếp xúc $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$. Phổ PR thu được là tổng



Hình 4. Điện trường tại lớp tiếp xúc

$|e\phi_n| = |e\phi_p|$; $|\vec{F}_n| = |\vec{F}_p| = |\vec{F}_{tx}|$;

$\vec{F}_p$ □□ $\vec{F}_{tx}$; $\vec{F}_n$ □□ $\vec{F}_{tx}$



Hình 5. Cấu trúc $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/GaAs$

hợp phổ của 3 thành phần:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)=\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_s + A\left[\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{i1}+\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{i2}\right] \qquad (2.15)$$

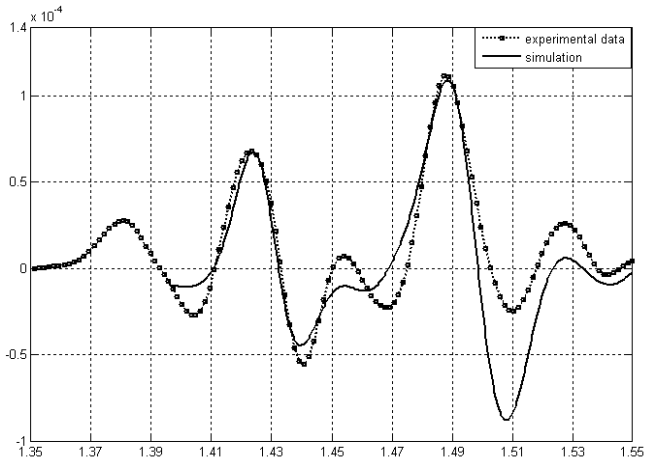
$(\Delta R/R)_s$: Phổ PR của $Al_xGa_{1-x}As/Air$.

$(\Delta R/R)_{i1}$: Phổ PR của $Al_xGa_{1-x}As$ tại lớp tiếp xúc.

$(\Delta R/R)_{i2}$: Phổ PR của GaAs tại lớp tiếp xúc.

Hệ số A thể hiện sự giảm tín hiệu PR tại lớp tiếp xúc do bị hấp thu, $A \le 1$.

Tiến hành mô phỏng và so sánh thực nghiệm mà các cộng sự[3] thu được tại PTN Quang-quang phổ, ĐH KHTN TP HCM kết quả nhận được như hình 6.



Hình 6. So sánh phổ PR của $n-Al_{0.05}Ga_{0.95}As/p^{-}-GaAs/p-GaAs$
giữa lý thuyết và thực nghiệm với các thông số hiệu chỉnh: A=0.4.
$AlGaAs: E_g = 1.489eV, F_s = 2.5\times10^6 V/m, \Gamma = 13.5\times10^{-3} meV$
GaAs $E_g = 1.423eV, F_s = 1.7\times10^6 V/m, \Gamma = 12.5\times10^{-3} meV$

2.3. Phân giải pha phổ PR

Trong quá trình phân tích phổ PR, chúng ta cần xác định được sự có mặt của từng thành phần trong phổ PR. Điều này có thể biết được nhờ kỹ thuật phân giải pha trên lock-in hai kênh và mô hình giản dồ pha 3D.

Khi xét đến sự trễ pha, phổ PR của tùng thành phần được diễn tả như sau[2]:

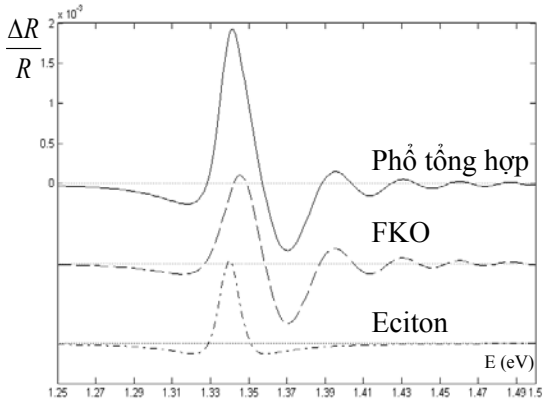
$$\frac{\overline{\Delta R}}{R}(E,F_s,\tau,\omega)=\sum_{j=1}^{n}\frac{\Delta R_j}{R}(E,F_s)\frac{2}{\pi\left(1+\omega^2\tau_j^{\,2}\right)}\left(1-i\omega\tau_j\right) \qquad (2.16)$$

Mỗi thành phần có sự trễ pha riêng tương ứng với mặt phẳng dao động riêng:

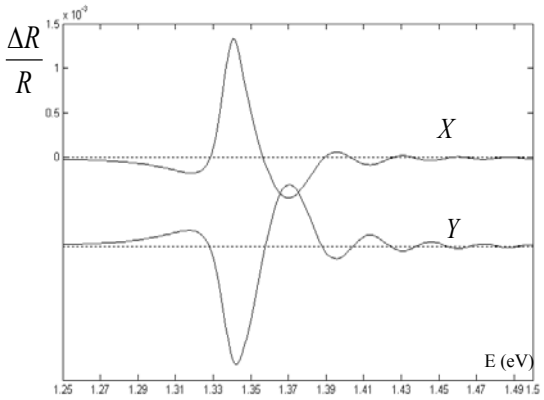
$$\tan\delta_j=\frac{Y_j(E)}{X_j(E)}=\frac{\mathrm{Im}\left(1-i\omega\tau_j\right)}{\mathrm{Re}\left(1-i\omega\tau_j\right)}=-\omega\tau_j \qquad (2.17)$$

Tín hiệu PR của từng thành phần thu được từ lock-in hai kênh X và Y được cho bởi:

$$\frac{\Delta R}{R}(E)=r(E)e^{i\delta(E)}=X(E)+iY(E) \qquad (2.18)$$



Hình 7. Phổ PR của InP tổng hợp từ hai thành phần.FKO: $E_g = 1.344eV$, $F_s = 4\times10^6$ $\Gamma = 11.35meV, d_{el}100nm, sl = 100$; *Eciton:* $E_{exc} = 1.34eV$, $\Gamma = 11meV, \varphi = 0^0$



Hình 8. Phổ PR hai thành phần của InP thể hiện trên hai kênh X, Y của lock-in. FKO: $\theta = 0^0, \delta = -60^0$; *Eciton:* $\varphi = 0^0, \delta = -30^0$.

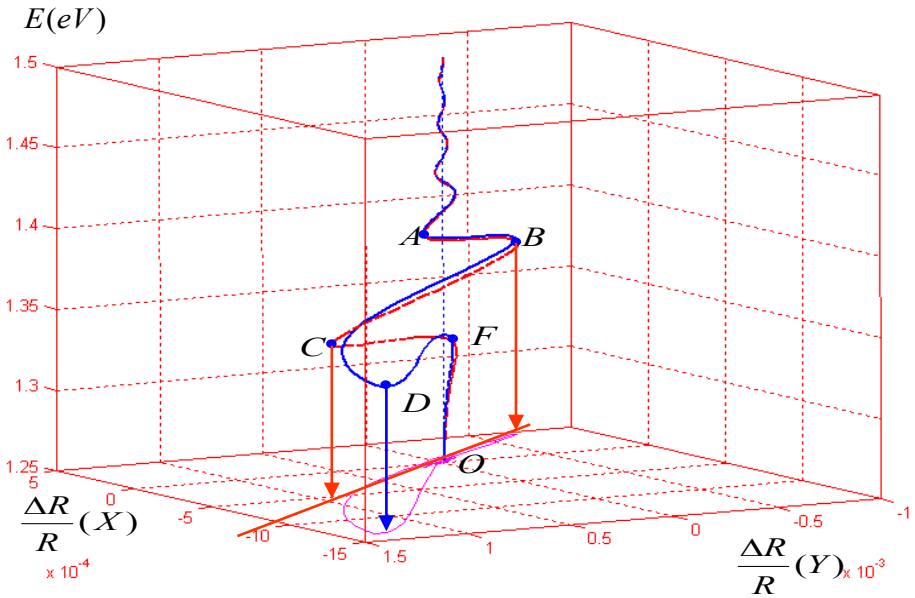
$$X_j(E) = \sum_{j=1}^{n}\left[\frac{\Delta R}{R}(E)_j \cos(\delta_j + \theta)\right] \quad ; \quad Y_j(E) = \sum_{j=1}^{n}\left[\frac{\Delta R}{R}(E)_j \sin(\delta_j + \theta)\right] \qquad (2.19)$$

Kết quả mô phỏng hai kênh X, Y của phổ PR tổng hợp (Hình 7) như trên hình 8.

Từ (2.18) ta có:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = \sqrt{X^2(E) + Y^2(E)} \qquad (2.20)$$

Từ (2.20), chúng tôi tiến hành mô phỏng phổ PR theo không gian 3D (giản đồ pha 3D)



Hình 9. Phân giải pha phổ PR hai thành phần của InP mô phỏng theo không gian 3 chiều (X,Y,E). Đường đứt nét là dạng dao động FKO. Đường đậm nét nằm trong không gian (X,Y,E) là dạng phổ 2 thành phần. Đường liền nét nằm trên mặt phẳng (X,Y,0) là hình chiếu của phổ hai thành phần xuống mặt phẳng (X,Y,0)

Từ những kết quả mô phỏng thu được chúng tôi đề ra phương pháp xác định các thành phần phổ dựa vào giản đồ pha 3 chiều:

+ Xác định sự góp mặt của thành phần FKO: Do thành phần FKO góp mặt rất lớn trong phổ PR nên luôn có mặt trong phổ PR. Do đó, đầu tiên ta cần xác định chính xác đâu là mặt phẳng dao động của thành phần FKO. Ta gọi đây là mặt phẳng chính (ở Hình 8 là mặt phẳng (ABC)). Đây là nhân tố chính giúp ta xác định sự có mặt của các thành phần phổ còn lại.

+ Xác định sự góp mặt của thành phần eciton: Do thành phần eciton chỉ ảnh hưởng đến phổ PR tại lân cận năng lượng vùng cấm. Do đó, ta quan sát đỉnh (ở hình 9 là đỉnh D) tại lân cân năng lượng vùng cấm, nếu đỉnh đó không nằm trên mặt phẳng chính. Ta kết luận: có sự góp mặt của thành phần eciton.

+ Các thành phần khác xác định tương tự.

3. Kết luận

Xuất phát từ lý thuyết tổng quát trong phương pháp Quang-phản xạ, chúng tôi đã tiến hành mô phỏng phổ PR của một số bán dẫn GaAs, InP và phổ PR của cấu trúc đa lớp dị thể $Al_xGa_{1-x}As/GaAs/GaAs$. Bước đầu đã thu được những kết quả phù hợp với thực nghiệm. Nhằm xác định sự có mặt của các thành phần trong phổ PR dựa vào kỹ thuật lock-in hai kênh, chúng tôi đã đưa ra mô hình giản đồ pha 3D. Chúng tôi hy vọng đây là một sáng kiến nhỏ đóng góp trong việc phân giải pha cũng như phân tích phổ PR.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Trung tâm hỗ trợ nghiên cứu Châu Á (ĐHQG Hà Nội) trong đề tài có liên quan đến báo các này.

Tài liệu tham khảo

1. W. Kircher, R.Kuzmenko, S Hidebrandt, and J. Schreiber, *Comprehensive theoretical model for the simulation of photoreflectance spectra from gallium arsenide,* J. Appl. Phys, (1993).
2. A. V.Ganzha, V. Kuz'menko, V. Kircher, J. Schreiber, and S. Hildebrandt, *Lock-in phase analysis of n-GaAs photoreflectance spectra.* Semiconductors **32** (3), American Institute of Physics, (1998).
3. Vương Trung Kiên, *Phổ quang phát quang và quang phản xạ ở cấu trúc đa lớp dị thể $Ga_{1-x}Al_xAs$ và bán dẫn InP, Khóa luận tốt nghiệp*, ĐH Khoa hoc Tự nhiên, (2006).

NGHIÊN CỨU PHỔ QUANG PHẢN XẠ VÀ QUANG PHÁT QUANG Ở CẤU TRÚC ĐA LỚP DỊ THỂ $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs/GaAs$

Huỳnh Sa Hoàng, Trương Kim hiếu, Lê Hồng Vũ, Vương Trung Kiên

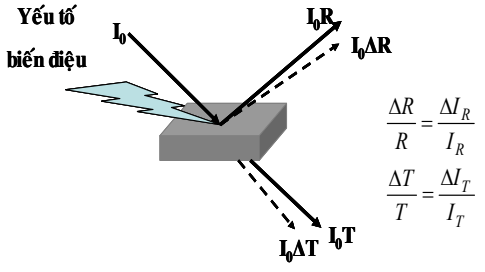
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TPHCM
227 Nguyễn Văn Cừ Quận 5 TPHCM

1. Đặt vấn đề

Phương pháp PL và PR là hai phương pháp thực nghiệm quang dựa trên hai hiệu ứng vật lý hoàn toàn khác nhau ở vùng bề mặt mẫu bán dẫn. Trong báo cáo này, chúng tôi áp dụng hết hợp cả hai phương pháp Quang phát quang (Photoluminescence-PL) và Quang phản xạ (Photoreflectance-PR) trên mẫu có cấu trúc đa lớp dị thể (heterojunction structure) $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs/GaAs$. Đây là cấu trúc được ứng dụng hàng đầu trong công nghệ chế tạo linh kiện quang điện tử (Optoelectronic devices) cao cấp, đặc biệt là diode phát quang và laser bán dẫn. Phương pháp Quang phát quang là một trong những phương pháp quang truyền thống khá quen thuộc trong nghiên cứu bán dẫn. Vì vậy ở đây chúng tôi chỉ tóm tắt về phương pháp Quang phản xạ và hiệu ứng liên quan là hiệu ứng Franz-Keldysh.

1.1. Phổ học biến điệu:

Phổ học biến điệu (Modulation Spectroscopy-MS) là một thuật ngữ được dùng cho các phương pháp đo phổ bao gồm sự biến đổi có chu kỳ của một tính chất nào đó ở mẫu khảo sát hoặc điều kiện đo. Thay vì đo các yếu tố Phản xạ (R) hoặc Truyền qua (T) thì phương pháp MS lại xem xét sự biến đổi của R (hoặc T) thông qua ΔR (hoặc ΔT), mô hình của phương pháp được mô tả như hình (1.1).



Hình 1.1: Mô hình phương pháp MS

Dựa vào loại yếu tố được biến đổi mà người ta chia thành 2 dạng: biến điệu "ngoài" (biến điệu bước sóng hay tần số theo thời gian), và biến điệu "trong" (biến điệu các yếu tố tác động lên mẫu như nhiệt độ, ứng suất, điện trường, bức xạ….).

1.2. Phương pháp Quang phản xạ (Photoreflectance)

Như đã biết, ở vùng bề mặt bán dẫn (ví dụ loại n) có tồn tại điện trường bề mặt (F_S) vì vậy giản đồ năng lượng bị cong lên. Phương pháp Quang phản xạ là phương pháp biến điệu dựa trên hiệu ứng Franz - Keldysh ở vùng bề mặt bán dẫn. Ở đây dùng nguồn laser có năng lượng lớn hơn E_g của mẫu và được cắt bởi một chopper như là một nhân tố biến điệu, nhằm thay đổi điện trường trên bề mặt bán dẫn. Trên

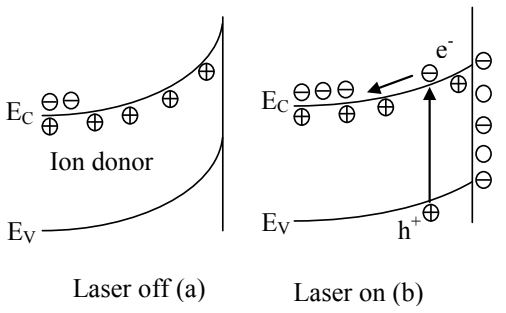
hình (1.2) giải thích cơ chế biến đổi điện trường bề mặt khi không có (a) và có (b) chiếu laser (Laser off/Laser on). Khi chiếu laser sẽ làm sản sinh các cặp electron và lỗ trống. Điều này dẫn đến điện trường trên bề mặt bị giảm đi, đường cong năng lượng bị giảm xuống (hình 1.3b, laser on).

Hiện tượng có và không có laser dẫn đến sự thăng giáng điện trường bề mặt, cơ chế "biến điệu" được hình thành. Điều cần ghi nhận ở đây là trường hợp không có laser, vùng năng lượng bị cong lên chính là trường hợp thoả mãn điều kiện xuất hiện hiệu ứng Franz – Keldysh. Khi đó hệ số hấp thu tăng lên và do đó hệ số phản xạ tăng lên (R_{off}). Như vậy sự biến điệu của điện trường bề mặt kéo theo sự xuất hiện $\Delta R = R_{off} - R_{on}$:

$$\Delta R/R=(R_{off}-R_{on})/R_{off} \qquad (1.1)$$

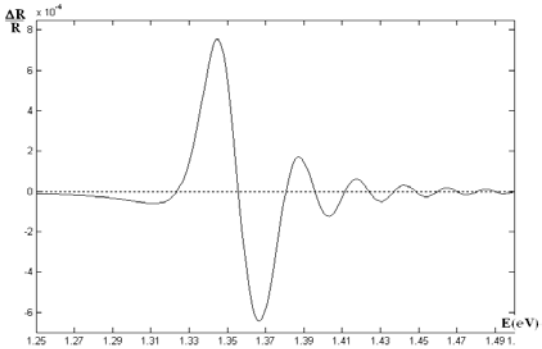
Năm 1973, Aspnes và Studna đã tìm ra dạng đơn giản cho tỷ số $\Delta R/R$:

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \exp\left[\frac{-2\left(E-E_g\right)^{1/2}}{\left(\hbar\Omega\right)^{3/2}}\right]\times\cos\left[\frac{4}{3}\frac{\left(E-E_g\right)^{3/2}}{\left(\hbar\Omega\right)^{3/2}}+\chi\right] \qquad (1.2)$$



Hình 1.2: Cơ chế ảnh hưởng của tia laser làm giảm điện trường bề mặt.

Từ (1.2) cho thấy dạng đặc trưng của phổ PR (Dạng dao động Franz-Keldysh: FKO) như hình (1.3): với chu kỳ (cosin) và $\Delta R/R$ giảm theo E với quy luật exponent. Điện trường bề mặt F_S, năng lượng quang điện $\hbar\Omega$, thế cong bề mặt $e\varphi_b$ và mật độ điện tích bề mặt Q_{SS} theo công thức:



Hình 1.3: Dạng đặc trưng của phổ PR lý thuyết

$$\left(\hbar\Omega\right)^3=\frac{e^2\hbar^2F^2}{2\mu} \qquad (1.3)$$

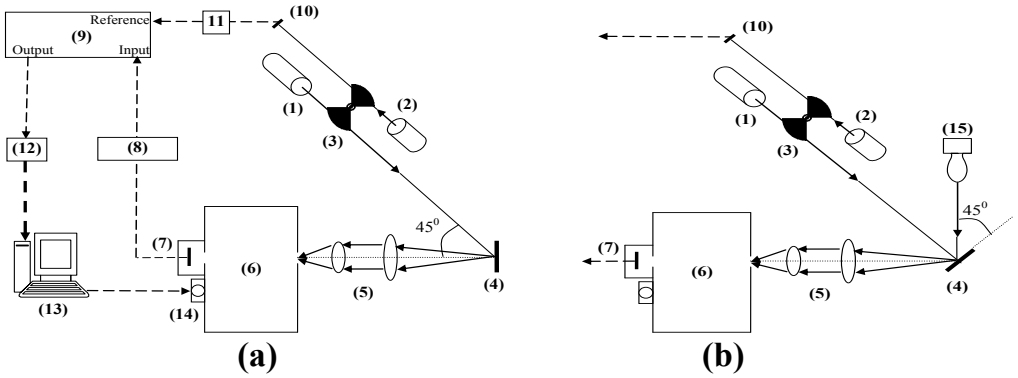
$$e\varphi_b=\frac{\varepsilon_o\varepsilon F_S^2}{2N}=\frac{Q_{SS}^2}{2\varepsilon_o\varepsilon N} \qquad (1.4)$$

trong đó μ: khối lượng hiệu dụng rút gọn của bán dẫn, ε_o và ε là hằng số điện môi trong chân không và môi trường, N: là mật độ hạt tải điện trong bán dẫn.

2. Thực nghiệm và bàn luận

2.1. Mô tả hệ thí nghiệm

Hình (2.1) là sơ đồ khối hệ đo Quang phát quang (a) và Quang phản xạ (b). Hai laser (1) và (2) có cùng bước sóng (632.8nm), cùng bị cắt bởi chopper (3) có tần số 210Hz. Laser (1) có công suất 10mW chiếu đến mẫu (4) một góc xiên 45^0 so với bề mặt mẫu để kích thích phát quang. Ánh sáng phát quang sau khi đi qua hệ thấu kính đồng trục (5) sẽ hội tụ vào khe của máy đơn sắc SPM – 2 (6). Laser (2) có công suất 5mW chiếu trực diện vào một quang transistor (10) có nhiệm vụ chuyển tín hiệu quang thành tín hiệu điện. Những tín hiệu thu được từ detector (7) sẽ được đưa vào bộ tiền khuếch đại (8), sau đó vào ngõ input của Lock-in Amplifier (9).



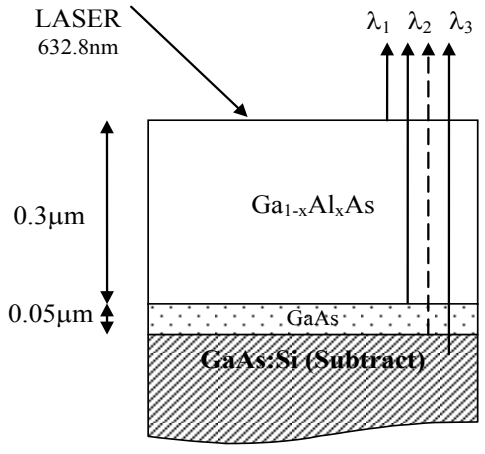
Hình 2.1: Sơ đồ khối hệ đo quang phát quang (a) và Quang phản xạ(b)

Cùng lúc đó tín hiệu từ quang transistor (10) sẽ xác định tần số xung laser thông qua mạch phân cực (11), rồi được đưa vào ngõ reference của Lock-in Amplifier (9). Tín hiệu ra ở ngõ output của Lock-in Amplifier sẽ chuyển đổi thành tín hiệu digital nhờ Card PCI 6024E (12) rồi được đưa vào máy tính xử lí (13). Máy đơn sắc được gắn một motor bước (14) được điều khiển bằng máy tính (13). Hệ đo trên được điều khiển và xử lý số liệu bằng máy tính thông qua phần mềm LabView 5 [2]. Với phép đo quang phản xạ, cần xoay mẫu một góc 45^o để đón nhận tia laser (1) tới vuông góc, đồng thời thêm một nguồn đèn dây tóc (15) tạo ra tia tới I_o với góc tới 45^o (hình 2.1b). Mẫu đo là mẫu đa lớp dị thể $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs/GaAs:Si$, tại nhiệt độ phòng thí nghiệm.

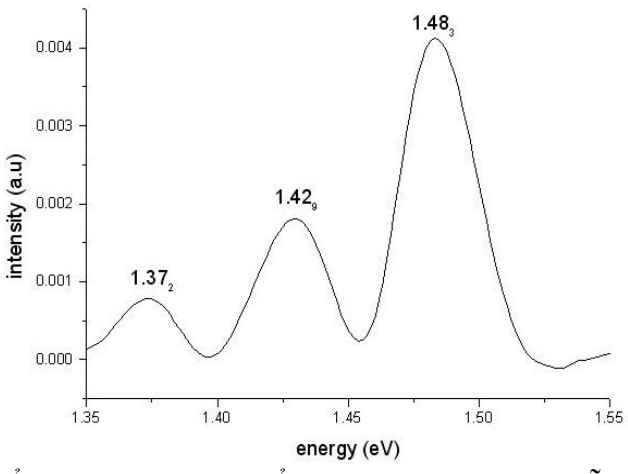
2.2. Kết quả thực nghiệm

2.2.1. Phổ Quang phát quang

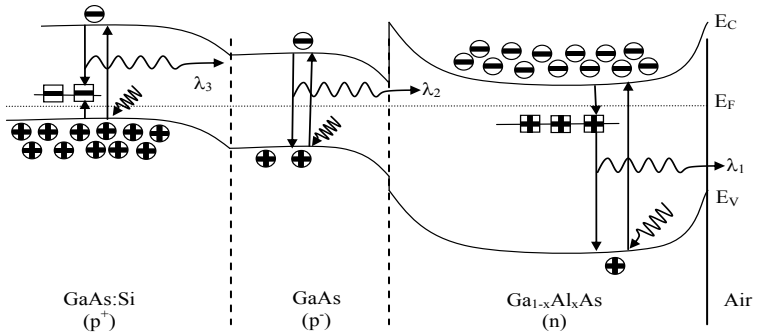
Mô hình cấu trúc đa lớp của mẫu đo (hình 2.2) cùng các thông số kỹ thuật (do nhà sản xuất mẫu cung cấp) như sau: trên đế (substrate) GaAs:Si được tạo lên 2 lớp epitaxy liên tiếp GaAs (độ dày 0.05μm) và $Ga_{0.95}Al_{0.05}As$ (0.3μm). Kích thích phát quang bằng tia laser He/Ne (632.8nm, 10mW) tới xiên góc (cỡ 45^0) với bề mặt của mẫu.



Hình 2.2. Mô hình cấu trúc đa lớp dị thể của mẫu đo, các tia phát quang ló ra từ mẫu có độ dài sóng λ_1, λ_2, λ_3.



Hình 2.3. Phổ quang phát quang ở mẫu $Ga_{0.95}Al_{0.05}As/GaAs/GaAs:Si$



Hình 2.4: Sơ đồ các dịch chuyển hấp thu và bức xạ khi chiếu laser lên mẫu bán dẫn đa lớp dị thể $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs/GaAs:Si$.

Phổ PL trên hình (2.3) thể hiện rõ 2 cực đại phát quang với vị trí năng lượng là 1.48_3eV (λ_1 = 836nm); 1.42_9eV (λ_2 = 867nm) và đặc biệt xuất hiện thêm cực đại 1.37_2eV (λ_1= 903nm). Các dịch chuyển tái hợp bức xạ tương ứng như trên hình (1.5) có thể xác định được lớp trên cùng $Ga_{1-x}Al_xAs$ là loại n (hoặc thậm chí là n^+), lớp giữa GaAs là lớp epitaxy (p^-) mọc trên đế đơn tinh thể GaAs:Si (p).

Tạp chất Si được pha tạp nồng độ khá cao đã lan ra thành vùng tạp chất với năng lượng ion hóa trung bình là E_a = 57meV. Điều này khá phù hợp với cấu trúc các LED đa lớp dị thể [3].

Theo [2], vị trí năng lượng của cực đại phát quang (vùng – vùng) có thể cho phép tính được hàm lượng tương đối x và y trong bán dẫn đa thành phần $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$ trên cơ sở sự phụ thuộc $E_g(x,y)$.

Trong báo cáo này chúng tôi thử xác định năng lượng ion hoá của donor ở lớp trên cùng $Ga_{0.95}Al_{0.05}As$ từ việc phân tích phổ PL thực nghiệm. Công thức tổng quát tính E_g theo nồng độ x đối với bán dẫn ba thành phần (ternary alloy) là [4]:

$$E_g(A_{1-x}B_xC) = E_g(AC) + \left[E_g(BC) - E_g(AC)\right]x - b_{AB}x(1-x) \qquad (2.1)$$

trong đó b_{AB} là thông số uốn (được xác định qua thực nghiệm và luôn dương)
Với bán dẫn đa thành phần $Ga_{1-x}Al_xAs$ ở nhiệt độ phòng (300K) [3], ta có:

$E_g(AC)$ = 1.424eV ; $E_g(BC)$ = 2.95eV.

Từ đó, chúng tôi xác định được b_{GaAl} = 0.279.
Như vậy, công thức gần đúng bậc hai để tính $E_g(Ga_{1-x}Al_xAs)$ theo nồng độ x là:

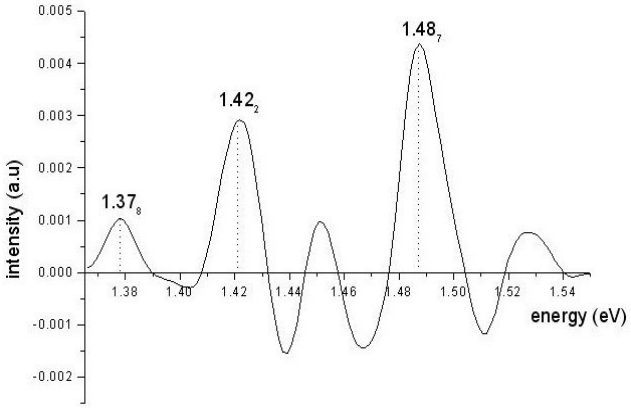
$$E_g(x) = 1.424 + 1.247x + 0.279x^2 \qquad (2.2)$$

Bức xạ ứng với lớp GaAlAs mà chúng tôi thu được có năng lượng 1.48_3eV, kết quả trên cho phép khẳng định lớp GaAlAs là pha tạp loại n (thậm chí là loại n^+) với năng lượng ion hóa E_d = 4meV. Bức xạ chúng tôi thu được chính là dịch chuyển tái hợp bức xạ tạp chất – vùng.

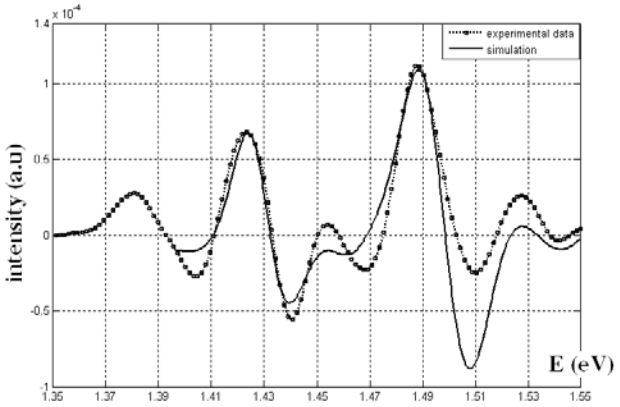
2.2.2. Phổ Quang phản xạ

Sơ đồ cấu trúc của mẫu (hình 2.4) chỉ rõ có bề mặt phân cách mẫu/không khí (bề mặt A), bề mặt tiếp xúc của hai lớp GaAlAs/GaAs (bề mặt B) và bề mặt tiếp xúc GaAs/đế GaAs:Si (bề mặt C). Tín hiệu quang phản xạ tổng hợp bằng:

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_A + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_B + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_C \qquad (2.3)$$



Hình 2.5.: Phổ PR thực nghiệm của mẫu $Ga_{0.95}Al_{0.05}As/GaAs/GaAs:Si$



Hình 2.6. So sánh phổ PR từ thực nghiệm (đường gạch chấm) và mô phỏng bằng lý thuyết (đường liền nét) [1] của mẫu đa lớp dị thể $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs/GaAs:Si$

Phổ PR tổng hợp trên hình (2.5) gồm phần $(\Delta R/R)_A$ có biên độ cực đại tại 1.48_7eV tương ứng với E_g của lớp đa thành phần $Ga_{0.95}Al_{0.05}As$ và phần thứ 2 nằm phía bên trái là phổ chồng chập của $(\Delta R/R)_{B,C}$ với biên độ cực đại tại 1.42_2eV thể hiện E_g của GaAs. Phía năng lượng thấp của phổ PR có 1 peak có E = 1.37_8eV, đây là dịch chuyển bức xạ vùng – tạp chất (acceptor Si) ở lớp đế gây ra bởi laser. Trên thực tế tại lớp trên cùng và lớp ghép epitaxy cũng xảy ra hiện tượng quang phát quang gây bởi laser biến điệu, và nó đóng góp vào phần năng lượng thấp (biên độ cực đại) của phổ PR của chính lớp đó. Còn tại vùng bước sóng dài thì không xảy ra hiện tượng FKO, nên ta vẫn thấy có peak phát quang của tạp chất Si trong phổ PR. Biên độ và chu kỳ của phổ $(\Delta R/R)_A$ đều lớn hơn so với $(\Delta R/R)_{B,C}$ là có thể hiểu được.

Thật vậy, theo (1.2), biên độ tỉ lệ với $\exp\left(-\frac{\sqrt{E-E_g}}{(\hbar\Omega)^{3/2}}\right)$, tức là đồng biến với năng lượng quang điện $\hbar\Omega$, dong thoi tu (1.3) ta có $\hbar\Omega$ cũng đồng biến với F_S. Trên thực tế, mật độ trạng thái trên bề mặt A khá cao, tức điện trường bề mặt F_s (và do đó $\hbar\Omega$ cũng như biên độ phổ) khá lớn so với mặt B và C, vốn là các mặt tiếp xúc hình thành bởi công nghệ epitaxy. Do $F_S(A) > F_S(B,C)$ nên năng lượng quang điện, biên độ, chu kỳ tại bề mặt A sẽ lớn hơn của bề mặt B.

Từ hình (2.5), ta có vị trí năng lượng cực đại của phổ PR (chính là năng lượng vùng cấm của lớp $Ga_{1-x}Al_xAs$) bằng 1.48_7eV. Từ (2.2) tính được x = 0.049 ≈ 0.05 hoàn toàn phù hợp với giá trị x = 0.05 mà nhà sản xuất cung cấp.

Bảng 1: Kết quả xử lý phổ PR (hình 2.5) của mẫu $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs/GaAs:Si$

	F_s (V/m)	**$e\varphi_b$ (eV)**	**Q_{ss} (C/m)**
Bề mặt A	$2.2x10^6$	$2.8x10^{-17}$	$252x10^{-6}$
Bề mặt B,C	$1.5x10^6$	$1.3x10^{-13}$	$174x10^{-6}$

Kết quả thực nghiệm và mô phỏng lý thuyết đều cho kết quả gần như nhau: $F_S(A) = 2.5x10^6$V/m và $F_S(B,C) = 1.7x10^6$V/m. Phổ mô phỏng PR rõ ràng không có tín hiệu phát quang vùng năng lượng thấp ($E_a = 1,37_8$eV).

Tài liệu tham khảo

1. P.T.Tâm, T.K.Hiếu, N.T.N.Hà, "*Mô phỏng phân giải pha phổ quang phản xạ của InP và cấu trúc đa lớp dị thể $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs/GaAs$*", KLTN, ĐH KHTN, Tp.HCM, (2006).
2. T.K.Hiếu, L.H.Vũ, H.S.Hoàng, etc.. *"Thiết lập hệ đo quang bán dẫn trên cơ sở phần mềm LabView có tích hợp module xử lý tín hiệu"*, Hội nghị Vật lý toàn quốc lần VI, Hà Nội (2005).
3. J.Singh, *"Semiconductor Optoelectronics"*, McGraw Hill International Editions, (1995).
4. Kenneth A.Jones, "*Optoelectronik*", VCH – Weinheim (1992).

PHOTOLUMINESCENCE AND PHOTOREFLECTANCE INVESTIGATIONS OF HETEROJUNCTION STRUCTURES $Ga_{1-x}Al_xAs(n^+)/GaAs(p^-)/GaAs(p^+)$

Huynh Sa Hoang , Truong Kim Hieu, Le Hong Vu, Vuong Trung Kien.

University of Natural Sciences -VNU-HCM
227 Nguyen Van Cu Street, 5 District, Ho Chi Minh City

Abstract: A important substrate that is available for light emitting technology is GaAs. Important semiconductor materials exploited in optoelectronics are the $Al_xGa_{1-x}As$ alloys which are lattice matched very well to GaAs substrates. In this report, we declare some results of Photoluminescence (PL) and Photoreflectance (PR) - a powerful tool for the investigation of surface states and other characteristic properties of heterostructures [1]. Our optical system placed in front of the monochromator has a scalable and tidiness structure. Collecting and processing data are automatically controlled by the PC. The controlled-program has a simple and easy used GUI (graphic user interface) that is written by G language supported by LABVIEW [2]. We used this system to get the PL (Fig.1) and PR (Fig.2) spectra of GaAs and specially on the heterostructures $Al_xGa_{1-x}As(n^+)/GaAs(p^-)/GaAs(p^+)$.

BISTABILITY OF ALTERNATING NANO-LAYERS OF NONLINEAR MATERIALS

Vu Ngoc Sau[a], Vo Dinh Hoa[a], Ho Quang Quy[b*], Nguyen Thi Thanh Tam[c]

[a)]Department of Technologies-University of Vinh
[b)] Institute for Applied Physics- MISTT,
[c)] Pedagogical College of QuangNam

Abstract: In this paper we present a bistable device, which is designed from alternating nano-layers of nonlinear materials with different linear refractive indexes and Kerr coefficients. The intensity relation in introduced. The influence of its bistability on principal parameters are discussed.

Key words*: Nonlinear optics, Bistable device, Kerr effect, Alternating layers, Optical switchs.*

1. Introduction

The emergence of increasing high-speed, parallel, and complex digital optical system demands an all-optical analog-to-digital converter [1,2,3]. All-optical switches can be designed based on optical bistability in nonlinear multilayer structures, which is seen to be a series of optical bistable devices [4,5,6,7]. Optical bistability in one-dimensional structure with Kerr nonlinearity has been studied by many authors [8,9,10]. The nonlinear transfer matrix method [6,7,8,9,10] approximates the wave field in a nonlinear layer by components with slowly varying envelopes propagating in opposite directions, but it has some limitations in accuracy. The method becomes more accurate, if the nonlinear layer are divided in many sub-layers [11]. In this work, He and co-workers have used the Helmholtz equation to discribe the hysteresis of system of Kerr sub-layers. But by this method they have not distinguished a multiform of every layer.

In this paper, we develop a method to analyze the bistability of the alternating linear-nonlinear-linear layers. By this method we can evaluate the bistability of system of determined number of nonlinear sub-layers.

2. Theoretical model

Consider a single three-layers model,i.e., an alternating linear-nonlinear-linear layers (ANLs) (see Fig.1). The linear refractive indexes of the nonlinear and the linear layers are n_{0nl} and n_{0l}, respectively. The nonlinear refractive index of the nonlinear layer is n_{nl}. If the linear refractive index of the linear layer is less then one

* E-mail: hoquy1253@yahoo.com

of the nonlinear layer, the model will become a Fabry-Perot etalon [6,7] with a reflective coefficient in contact plane (CP), which is given by:

$$R = \left(\frac{n_{0l}^2 - n_{0nl}^2}{n_{0l}^2 + n_{0nl}^2} \right)^2 \qquad (1)$$

When one laser wave, having a slowly-vaying amplitude, irradiates into this ANLs, its intensity is splitted in two portions. One of them is back-reflected, the other propagates forth and back between two CPs. To enhence the total intensity (the intensity causes the Kerr effect) in nonlinear layer, the phase-matching interference of both forth and back waves. This condition will be satisfied, if the thickness of nonlinear layer is chosen as following expression [4,5]:

$$d = \frac{\lambda}{4n_{0nl}} \qquad (2)$$

where λ is the wavelength. Using approximation that, to have expression (1) and (2), the influence of the nonlinear index is negligible small. With total intensity, the refractive index in nonlinear layer changes as following expression:

$$n = n_{0nl} + n_{nl} I_t \qquad (3)$$

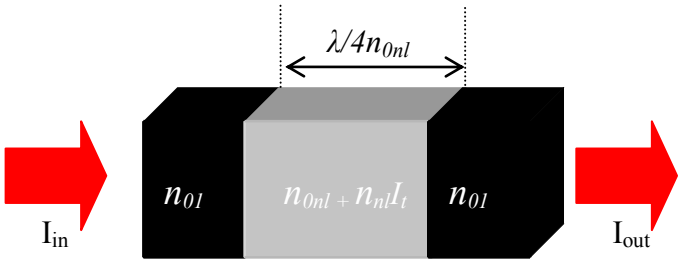


Fig.1 Bistable device - ANLs

We pay attention to case of the wavelength and linear index of nonlinear layer are chosen about *1.00 μm* and *2,5*, respectively, i.e., the thickness of ANLs is about one hundred nanometer (it has nano-structure). That is our object for this investigation. The "nano-structure" term is understood in this meaning.

As shown in previous works [6,7], using the optical interferential law, the output-input relation of intensities is deriven and given by:

$$I_{out}\left\{1 + \frac{4R}{(1-R)^2}\sin^2\left[\frac{2\pi n_{nl} d(1+R)}{\lambda(1-R)} I_{out} + \delta\right]\right\} - I_{in} = 0 \qquad (4)$$

where δ is the phase detuning, which is approximately given by:

$$\delta = \frac{2n_{0nl}d}{\lambda}\frac{\lambda}{4n_{0nl}} + \Delta\varphi = \frac{1}{2} + \Delta\varphi \qquad (5)$$

and

$$\Delta\varphi = \exp(kn_{0l}d_l) = \exp(\pi/2)\ , \text{if}\ \ d_l = \lambda/4n_{0l} \qquad (6)$$

is the initial shift of phase by front layer of thichkness d_l .

3. Bistablity

The bistability of ANLs is investigated numerically for the case of following chosen parameters: $\lambda = 1.06\mu m$, $n_{0l} = 1.5$, $n_{0nl} = 2.5$, $n_{nl} = 0.05$, $d_l = \lambda/4n_{0l} \approx 177\,nm$, $d = \lambda/4n_{0nl} \approx 106\,nm$. Using (1), (4), and (6), we ploted the bistability of ANLs for two cases: the thickness changes from *10 nm* to *11 nm* (Fig.2), and from *100 nm* to *110 nm* (Fig.3).

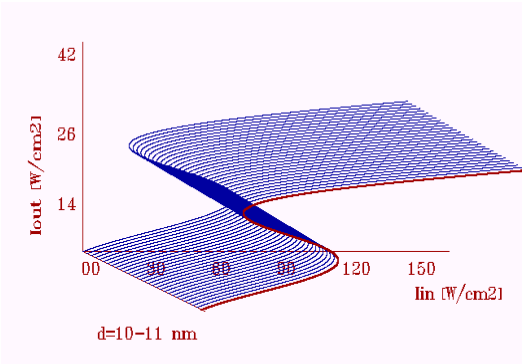


Fig.2 Bistability of ANLs with thickness d = 10 ÷ 11 nm, λ= 1.06μm, n_{0l} = 1.5, n_{0nl} = 2.5, n_{nl} = 0.06

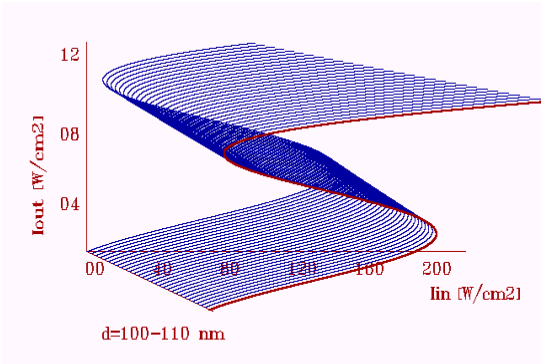


Fig.3 Bistability of ANLs with thickness d = 100 ÷ 110 nm, λ= 1.06μm, n_{0l} = 1.5, n_{0nl} = 2.5, n_{nl} = 0.06

From those Figs. one can see: 1) that the bistability changes smoothly with increasing of the thickness around phase-matching value; 2) that the switching intensity is hight (*200 W/cm*^{2}), if the thickness is about this value, $d = \lambda/4n_{0nl} \approx 106\,nm$, in the opposite, if thickness decreases (*110 W/cm*^{2}), the switching intensity is decreasing $d = \lambda/4n_{0nl} \approx 10\,nm$, but the jump-up level (output intensity) is higher (conversion efficiency is higher).

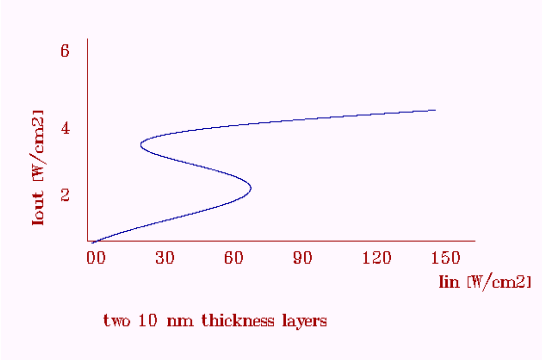


Fig.4 Bistability of two ANLs with thickness d = 10 nm, λ= 1.06μm, n_{0l} = 1.5, n_{0nl} = 3.5, n_{nl} = 0.06

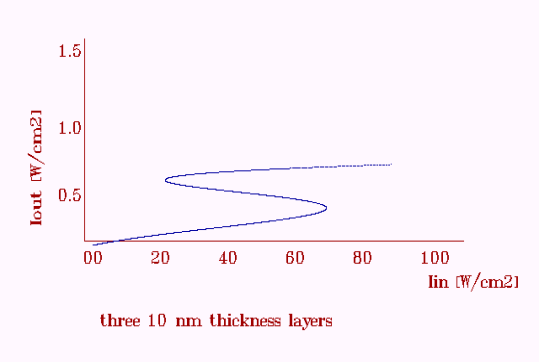


Fig.5 Bistability of three ANLs with thickness d = 10 nm, λ= 1.06μm, n_{0l} = 1.5, n_{0nl} = 3.5, n_{nl} = 0.06

In Fig.4 and Fig.5 there are bistable curves of two and three alternating ANLs, which has the thickness *10 nm*. One can see that two structures have nearly the same switching intensity (about 65 *W/cm*^{2}), but the output intensity rapidly

descreases from twin (4 W/cm^2) to trio (0.7 W/cm^2). This property let us to suggest designing ANLs with different number of layers.

4. Conclusion

We have developed a new method to analyze optical bistability in layered medium with Kerr nonlinearity. The numerical results are focused on layers with nanometer thickness. For the fixed linear refractive index, the phase-matching thickness of the layer is determinated, and then the smooth changing of bistability around it is investigated. Our results could be useful in the improving of optical bistable devices based on nonlinear multilayers of nano structure.

References

1. T. Ohtsuki et al, *IEEE J. Select. Areas. Commun.,* vol.14, 1870 (1996).
2. T. Ohtsuki et al, *IEEE J. Lightwave Technol*., vol 14, 452 (1997)
3. L. Brzozowski et al, J. *Lightwave Technology*, vol.19, No.1, 114 (2001).
4. M. Soljacic et al, *Phys. Rev*. E 66 (2002), 055601(R).
5. L.Ma et al, Apl. *Phys. Lett.*, Vol.80, No.3 (2002), 362.
6. H.Q.Quy et al, *Phys. and Engin. In Evolution,* GV-8, Erlangen (2005), 144.
7. N.V. Hoa et al, *Commun. Phys.*, Vol.15, No.4, (2005), 223.
8. J. H. Marburger et al, *Phys Rev.A,* vol.17, No.1, 335 (1978).
9. H.G. Winful, *Appl. Phys. Lett*., vol. 35, No.5, 379 (1979).
10. R. Z. Wang et al, *Phys. Rev. E*, vol.55, No.5, 6301 (1997).
11. J. He et al, Appl. *Phys. Lett.,* vol.61, No.18, 2150 (1992).

THE BISTABILITY OF FABRY-PEROT ETALON EMBEDDED DICLOROETHANE

Ho Quang Quy[a*], Tran Ba Chu[b], Nguyen Van Hoa

[a)] *Institute for Applied Physics- MISTT-HoangSam-HaNoi*
[b)] *University of Hong Duc*

Abstract : In this paper we present the experimental setup of the Fabry-Perot Etalon embedded Dicloroethane, which is a Kerr medium. The bistability of it is investigated and discussed.

Key words: Nonlinear optics, Bistable device, Kerr medium, F-P Etalon.

1. Introduction

Up to now, the optical bistable devices play an important role in photonic switching and optical signal processing. They have been successfully investigating theoretically and experimentally. Most of them are used in technology as an amplifier, a thresholding device, a pulse shaper, a limiter, a logic gates or memory elements, etc. [1]. The nonlinear optical interferometers operate as bistable devices [3,4]. The operation principle of them is based on the combination the optical feedback effect with the Kerr effect in nonlinear medium, which has third-order susceptibility. As shown in previous work [2], the dicloroethane is one of Kerr mediums.

In this paper the Fabry-Perot etalon, fully embedded dicloroethane, is presented. Its bistability, when pumping by the Glass-Neodym laser, is experimantally observed .

2. Intput-output relation of intensities

The nonlinear Fabry-Perot etalon (NFPE) is consisting of two optical plates with reflectivity R. The space between plates is embedded by dicloroethane. The laser beam with high intensity (I_{in}) irradiate NFPE through first plate (see Fig.1). Inside NFPE, the high intensity laser field makes a change of the refractivity of dicloroethane due to Kerr effect. Moreover, this field propagates back and forth between plates and then the optical resonance arises. This effect makes the transmittance of NFPE to be nonlinear and then the intensity of output laser beam (I_{out}) nonlinearity depends on the intensity of input laser beam. As shown in privious work [3], the input-output relation of intensities is given as:

* E-mail: hoquy1253@yahoo.com

$$I_{out}\left\{1+\frac{4R}{(1-R)^2}\sin^2\left[\frac{2\pi n_2 d(1+R)}{\lambda(1-R)}I_{out}+\delta\right]\right\}-I_{in}=0 \qquad (1)$$

where d is the thickness of the nonlinear medium, n_2 is the nonlinear coefficient of refractive index of the nonlinear medium, λ is the wave length of laser field, δ is the initial phase, defined as following:

$$\delta=\frac{4n_0 d}{\lambda}+\Delta\varphi,$$

where n_0 is the linear refractive index of nonlinear medium, and $\Delta\varphi$ is the initial shift of phase through first plate.

3. Experimental set-up

The skectch of experimental set-up to investigate the bistability of NFPE is described in Fig.1 and experimental equipments is registered photographically in Fig.2.

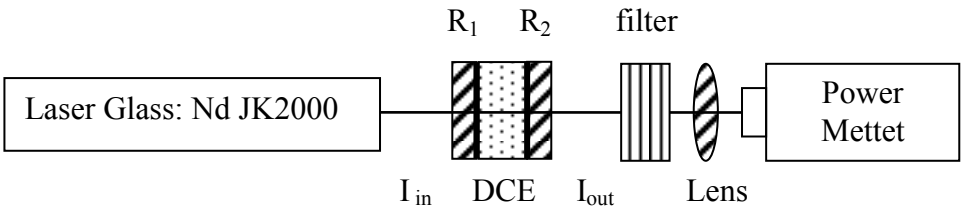


Fig.1 Sketch of experimental set-up

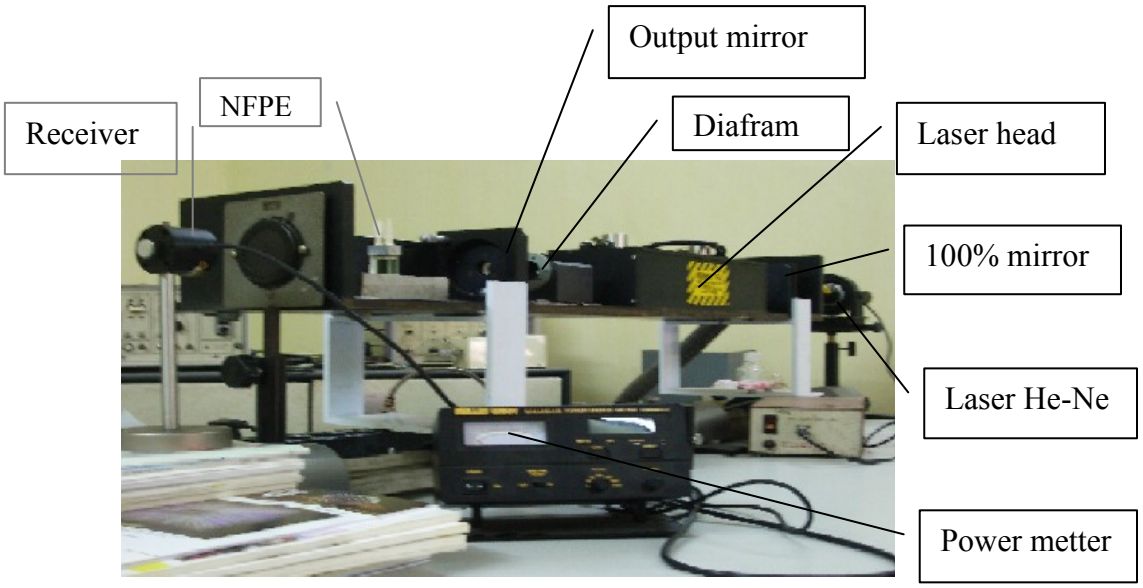


Fig.2 Experimental equipments

The Glass:Neodym laser JK2000 consists of a active rod of length *100mm* and diameter *8mm*. Two mirror of the resonator place one against other with *700mm* distance. The one of mirrors is spherical with curvature radius of *1000mm* and reflectivity of *100%* at wavelength 1.06μm. The output mirror is *80%* reflective. In cavity there is a diafram with diameter of *4mm*, to filter high transversal modes, to

generate the mode TEM_{00}, only. In the direction from output mirror of the laser, there is a cuvet fully embedded by dicloroethane, which has a nonlinear coefficient of $n_2=5.10^{-8}\ cm^2/W$ ($\chi^{(3)}=5.5.10^{-9}esu$) [2].The thickness of cuvet is *10mm*. Two faces of cuvet are steadily pasted two mirrors with a reflectivity of *95%* at wavelength 1.06μm.

The laser JK2000 generates the beam with a wavelength of *1.06 μm*, an energy, which changes from *0.001* to *0.005J* , and a duration time of *230μs*. The changing of the laser beam leads to changing of output laser beam, propagating through NFPE. By the Melles Griot Power 13PM001/5, the input and output intensities infrond and behind of of NFPE registered.

4. Results and discussion

Firstly, we test the stability of JK 2000. The P-V characteristic of the JK2000 laser is presented in Fig.3. From this figure we can see that, the miximum supply voltage is *1.35kV*, and the maximum power is *58W*. The absolute error is *± 2W*, which is a average value for ten generating times. With this error, the P-V characteristic is approximately linear. This linearity leads to value more precisely the bistability of NFPE.

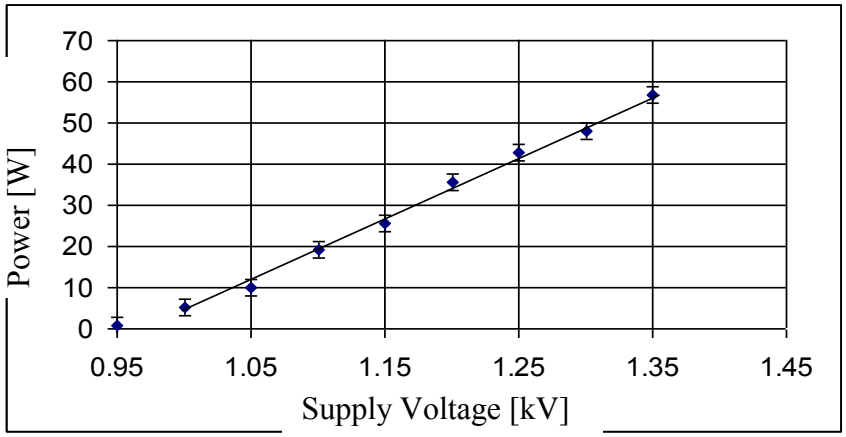


Fig.3 P-V characteristic of JK2000

The generation threshold of JK2000 is *~1W*, which is relating to pump threshold of *0.9kV*. In the case, if the NFPE presents, the pump threshold rises to *0.95kV*. This means that, there is a systematic loss in process of power measurement.

The output-input relation of intensities is presented in Fig.4. There is a hysteresis, which describes the bistability of NFPE. In Fig.4 we present a theoretical hysteresis calculated from Eq.1 with given experimental parameters. One can see that the switching threshold of NFPE is around 42 W. At this point the rising-up and falling-down processes compete one with other. This phenomenon is a nature of bistable device and always happens when input intensity oscillates around the switching threshold.

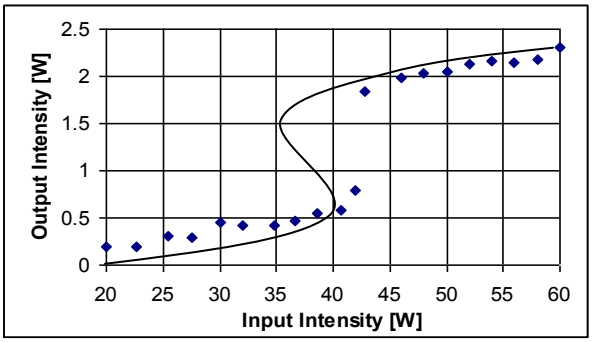


Fig.4 Bistability of NFPE with DCE

It is clear, that the experimental results are in good agreement with theoretical ones.

5. Conclusion

The NFPE embedded by dicloroethane is experimentally investigated. Pumping by powerfull laser JK2000, the bistability is registered and compared with theoretical ones. This means that NFPE can operate as a bistable device.

Acknowledgements

This work is surported by The National Program on Fundamental Research of Vietnam (Subject Code: 409506)

references

1. H. Sakata, Appl. Opt., 40 (2001), 420.
2. H. Q. Quy and T.B. Chu (1996), *Comm in phys.*, vol. 6 , 23.
3. H.Q. Quy, N.V. Hoa and V.N. Sau, HaLong, Aug 21-24 (2001), *Proc. of NSTP*, 28.
4. H.Q.Quy et al, *Phys. and Engin. In Evolution*, GV-6, Chemnitz (2003), 114.
5. H.Q.Quy et al, *Phys. and Engin. In Evolution,* GV-8, Erlangen (2005), 144.
6. N.V. Hoa et al, *Commun. Phys.*, Vol.15, No.4, (2005), 223.

KHÔI PHỤC THIẾT BỊ LASER CO_2 Y TẾ, THỰC NGHIỆM VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG

Hoàng Đức Mạnh[*], **Vũ Hữu Khánh**

Phân viện Vật lý kỹ thuật/ 17 phố Hoàng Sâm - Nghĩa Đô - Cầu Giấy - Hà Nội

Tóm tắt: Gần đây Laser CO_2 được đưa vào ứng dụng tại Việt nam ngày càng nhiều, chủ yếu là trong ngành y tế và công nghiệp. Các thiết bị Laser CO_2 dùng trong y tế phổ biến là loại Laser CO_2 khí tĩnh (đóng kín) phát ở chế độ liên tục có công suất nhỏ từ 10w đến 50w. Chúng được dùng để phẫu thuật cầm máu, bốc bay tổ chức, tẩy mụn cơm, mụn cóc, nốt ruồi .v.v. Phần quan trọng nhất của thiết bị là đầu phát laser CO_2. Đầu phát này thường bị chết sau một thời gian sử dụng. Báo cáo này của chúng tôi trình bày về kết quả nghiên cứu và khôi phục thành công Laser CO_2 y tế SMARTCLINIC – DEKA – ITALIA và khả năng ứng dụng kết quả này trong việc khôi phục các thiết bị y tế sử dụng laser CO_2 ở Việt Nam.

1. Đặt vấn đề

Laser khí CO_2 ngày càng được sử dụng nhiều trong y học điều trị. Ưu điểm của Laser CO_2 y tế trị trong phẫu thuật là độ chính xác cao, không nhiễm trùng, ít chảy máu, nhìn rõ trường mổ, cho phép mổ ở các vùng hẹp, giảm sưng nề sau mổ, không ảnh hưởng tới các thiết bị theo dõi trong quá trình mổ. Ở Việt Nam, những năm đầu của thập kỷ 90 Laser CO_2 phẫu thuật đã được nhập vào và sử dụng ở một số cơ sở y tế. Các thiết bị Laser CO_2 được nhập vào Việt Nam có nhiều chủng loại và công suất khác nhau tùy theo mục đích sử dụng. Viện nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ quốc gia cũng đã chế tạo được một số thiết bị laser CO_2 y tế sử dụng các đầu phát laser nhập ngoại. Các thiết bị này đã được trang bị cho nhiều bệnh viện và các cơ sở y tế trong cả nước.

Trước những tính năng và ưu điểm vượt trội của Laser y tế CO_2, gần đây Bệnh viện TW Quân đội 108 đã đưa vào sử dụng thiết bị Laser y tế CO_2– SMARTCLINIC – DEKA của ITALIA. Tuy nhiên, sau khi mới đưa vào hoạt động khoảng 3 tháng thiết bị này đã bị hư hỏng. Trước nhu cầu khôi phục Laser CO_2 – SMARTCLINIC, Phòng Trang bị Y tế Bệnh viện TW Quân đội 108 đã đề nghị chúng tôi hợp tác nghiên cứu và khôi phục thiết bị. Trên cơ sở đã khôi phục thành công một số đầu phát laser CO_2 đóng kín áp suất thấp của Trung Quốc, chúng tôi đã bắt tay vào nghiên cứu khôi phục đầu phát laser CO_2 và khôi phục hoạt động cho toàn thiết bị Laser y tế SMARTCLINIC – DEKA .

[*] E-mail: hoangducmanhhoach@yahoo.com

2. Laser CO_2 và thiết bị laser y tế Smartclinic-Deka

2.1. Laser CO_2

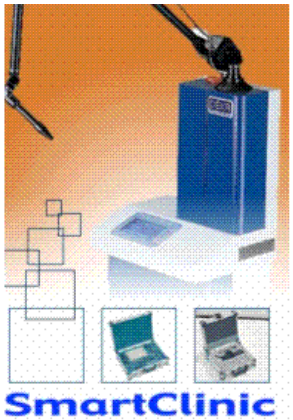
Như chúng ta đã biết, cấu tạo của một đầu phát laser gồm 3 bộ phận: Buồng cộng hưởng, hoạt chất và nguồn bơm. Với Laser khí CO_2 thuần hoạt chất khí hoàn toàn là CO_2. Hoạt chất của laser CO_2 thông thường được kích thích bằng phóng điện. Các phân tử CO_2 sẽ được kích thích lên các mức năng lượng dao động cao hơn nhờ va chạm với điện tử, ion hoặc va chạm với phân tử khác. Để nâng cao công suất Laser cần tạo được nghịch đảo mật độ giữa các mức Laser trên và dưới tốt. Giải pháp tốt nhất cho việc này là các khí đệm có mức năng lượng phù hợp làm nền cho quá trình hoạt động Laser CO_2. Qua thực tế nghiên cứu thường chọn hỗn hợp khí CO_2, N_2 hoặc CO_2, N_2, He. Bằng tính toán lý thuyết thì tỷ lệ thành phần theo áp suất khí trong hỗn hợp tối ưu cho Laser CO_2 là P (N_2):P(CO_2):P(He) = 1:1: 8.

Nhờ việc đưa thêm các khí phụ là N_2 và He mà hệ số khuếch đại của hoạt chất laser CO_2 được tăng lên rất nhiều. Trước hết là N_2 như đã nói ở trên, có tác dụng bơm mức Laser trên thông qua va chạm truyền năng lượng cộng hưởng. Đó là vai trò chính của N_2. Tuy nhiên, N_2 còn có tác dụng làm rỗng mức Laser dưới thông qua va chạm $N_2 + CO_2(01^10)$ với hằng số tốc độ $180s^{-1}Torr^{-1}$.

Việc thêm khí He có tác dụng làm giảm nhiệt độ hỗn hợp khí khi phóng điện và tham gia tích cực vào quá trình hồi phục mức Laser dưới thông qua va chạm He + CO_2 (01^10) với hằng số tốc độ rất lớn $4000s^{-1}Torr^{-1}$. Hơn nữa do có độ dẫn điện cao (lớn hơn N_2 và CO_2 cỡ 6 lần) nên He có tác dụng dẫn nhiệt làm giảm chênh lệch nhiệt độ giữa các chất khí và thành ống phóng điện, cho phép làm việc với dòng phóng điện cao. Đây là ưu thế chính của việc thêm He vào hoạt chất Laser CO_2.

2.2. Thiết bị laser y tế Smartclic-DEKA

Thiết bị Laser CO_2 y tế SMARTCLINIC bao gồm các phần chính sau: Đầu phát Laser CO_2, đầu phát laser HE-Ne, bộ nguồn cung cấp điện áp cao, bảng điều khiển và hệ thống vi xử lý (CPU), hệ thống làm lạnh. Hình dạng bên ngoài và các thông số chính của thiết bị được cho ở hình 1.

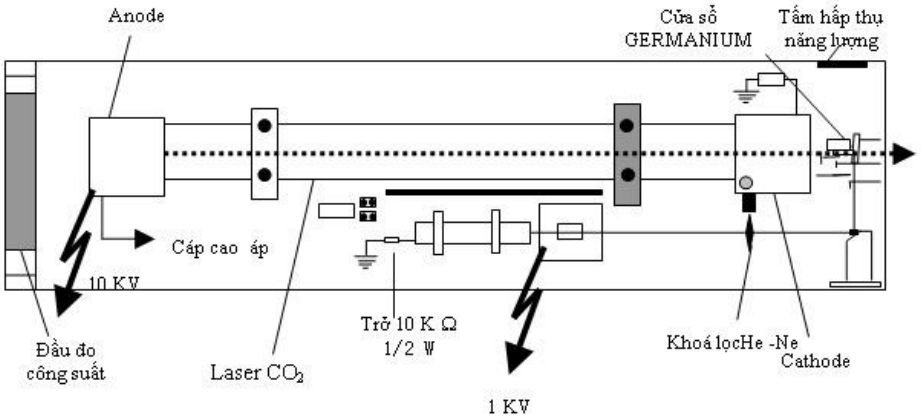


SmartClinic	
Loại Laser	CO_2
Bước sóng	10.6 µm
Công suất phát cực đại	50 W
Tốc độ lặp lại	Từ 5 tới 100 Hz
Chiều dài xung	Từ 0.2 ms tới 80 ms
Chùm tia định hướng	HeNe Laser, 5 mW @ 632.8 nm
Điều khiển điện tử	Vi xử lý
Giao diện	Màn hình LCD
Nguồn cung cấp điện áp	230 Vac / 2.8 A max / 50-60 Hz
Kích thước	150 cm (H), 42 cm (W), 36 cm (D)
Trọng lượng	71 kg

Hình 1: Thiết bị laser y tế Smartclinic và các thông số chính

Đầu phát Laser CO_2 là một ống Laser CO_2 khí tĩnh (đóng kín) phát ở chế độ liên tục, công suất phát lớn nhất có thể đạt tới 50w. Ống Laser CO_2 này gồm có ba lớp, lớp trong cùng là nơi diễn ra sự phóng điện, lớp giữa là nơi cung cấp dòng dung dịch làm mát, lớp ngoài cùng là nơi chứa hoạt chất khí dự trữ. Các gương

Laser được gắn vào các đầu của ống bên ngoài bằng keo. Cả hai gương này đều cho phép bức xạ Laser đi qua, trong đó năng lượng bức xạ Laser đi ra ngoài từ gương sau chỉ bằng 1/20 năng lượng bức xạ Laser đi ra từ gương trước. Phần năng lượng này dùng để xác định công suất laser CO_2 phát ra bằng một đầu đo công suất nội của máy. Dưới đây là sơ đồ bố trí bên trong của thiết bị Smartclinic – DEKA.



Hình 2: Sơ đồ bố trí các đầu phát laser bên trong của thiết bị Smartclinic

Thiết bị Smartclinic được điều khiển bằng hệ vi xử lý. Các thông số như công suất, dòng phóng điện, số lượng xung... được điều khiển và hiển thị trên mà tinh thể lỏng. Smartclinic được điều khiển bằng hệ vi xử lý nên khi có lỗi ở bất kỳ thành phần nào của hệ thống, chương trình sẽ cảnh báo và thiết bị có thể tự động shutdown nếu các tham số không phù hợp và làm ảnh hưởng đến sự an toàn của thiết bị.

3. Khảo sát khôi phục đầu phát laser CO_2 và hiệu chuẩn thiết bị laser y tế Smartclinic-Deka

3.1 Khảo sát và khôi phục đầu phát laser CO_2

Như đã trình bày ở trên, thiết bị laser y tế Smartclinic sau một thời gian sử dụng khoảng 3 tháng đã bị hư hỏng không hoạt động được. Sau khi xem xét hiện trạng và tháo dỡ đầu phát laser CO_2 để kiểm tra thì chúng tôi kết luận được là đầu phát laser CO_2 đã bị chết. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát thêm thấy rằng áp suất trong ống phóng plasma cao, và thành phần của hoạt chất bị biến đổi. Các nguyên nhân gây nên hiện tượng đầu phát laser CO_2 bị hỏng có thể là:

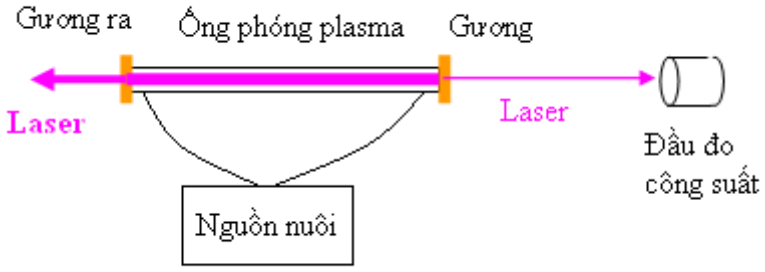
1. Ống phóng plasma bị hở do đó không khí lọt vào làm tăng áp suất và thành phần các khí trong hoạt chất bị thay đổi, do đó làm giảm hệ số khuếch đại. Phần bị hở có thể là phần keo dán giữa gương và ống thuỷ tinh.
2. Một nguyên nhân khác làm hạn chế tuổi thọ của ống Laser CO_2 khí tĩnh theo chúng tôi và cũng như nhiều tài liệu đã tổng kết [5,6] là do thành phần khí CO_2 trong hỗn hợp hoạt chất của Laser gồm 3 loại khí: $CO_2 + N_2 + He$ rất không ổn định. Trong khi Laser làm việc luôn xảy ra quá trình thuận nghịch sau:

$$2\,CO_2 + e^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,CO + O_2$$

Thông thường quá trình thuận diễn ra với tốc độ k_1 lớn hơn quá trình ngược với tốc độ k_2. Kết quả là ôxy được giải phóng cả ở dạng phân tử và nguyên tử ở nhiệt độ cao hàng trăm độ có tính hoạt hoá cao dễ dàng kết hợp với khí N_2 tạo thành các hợp chất mới như N_2O, NO, NO_2... dẫn đến hiện tượng CO_2 trong hỗn hợp giảm. Một lý do khác cũng dẫn đến tăng quá trình thuận ở trên vì các điện cực của Laser thường làm bằng kim loại như Niken, Nhôm, Mô-lip-đen ... dễ bị ôxy hoá ở nhiệt độ cao. Còn những nguyên nhân khác thuộc công nghệ chế tạo Laser cũng làm giảm tuổi thọ của ống Laser như qui trình xử lý ống, điện cực Laser chưa đảm bảo; hỗn hợp khí không đạt độ sạch cần thiết .v.v.

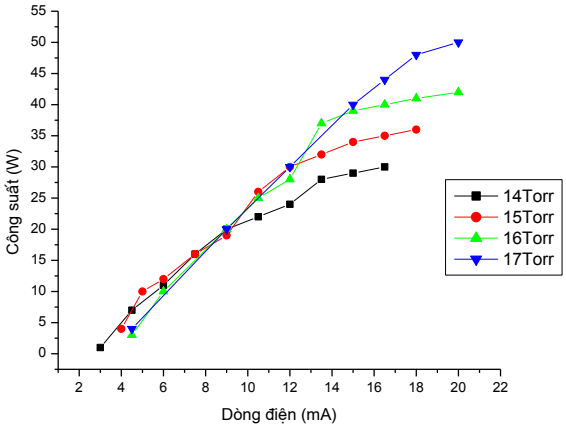
Sau khi kiểm tra và khảo sát chúng tôi kết luận nguyên nhân chính dẫn đến hư hỏng là ống phóng lasma bị hở (lọt khí) ở lớp keo dán giữa các gương của buồng cộng hưởng và thành ống. Chúng tôi đã tiến hành bóc giỡ lớp keo dán nhưng vẫn giữ nguyên vị trí của hai gương bằng cách để lại một phần keo cũ ở chỗ dán. Quá trình bóc gỡ đã khẳng định lại nhận định của chúng tôi. Lớp keo cũ bị lẫn rất nhiều các bọt khí tạo ra các khuyết tật ở chỗ dán, tạo điều kiện cho không khí lọt vào làm bẩn hoạt chất. Chúng tôi đã làm sạch sau đó phủ lên chỗ dán bằng một lớp keo mới.

Bước tiếp theo là làm sạch ống phóng plasma, khảo sát chế độ hoạt động và nạp lại hoạt chất cho ống phóng điện. Việc làm sạch ống được thực hiện bằng cách cho dòng điện cao áp xoay chiều phóng qua ống ở áp suất thấp (cỡ 2 Torr), sau đó lại hút chân không đến 10^{-5}Torr. Quá trình này được lặp đi lặp lại nhiều lần. Sau khi làm sạch ống phóng điện, chúng tôi tiến hành khảo sát chế độ hoạt động của đầu phát để tìm ra điểm hoạt động tối ưu và đảm bảo tính tuyến tính cho việc điều khiển của thiết bị. Ống phóng điện được khảo sát với các áp suất hỗn hợp khí khác nhau. Sử dụng máy đo công suất laser và nguồn nuôi cao áp một chiều để khảo sát đặc trưng công suất của đầu phát. Sơ đồ đo được mô tả trên hình 4.



Hình 3: Sơ đồ khảo sát đặc trưng công suất đầu phát laser CO_2

Công suất phát ra ở phía gương ra được tính bằng cách nhân 20 lần công suất đo được ở phía sau của ống phóng plasma. Điều này giúp ta có thể đo được công suất laser lớn mà không làm cháy đầu đo. Sau khi đo đạc số liệu chúng tôi vẽ được các đường đặc trưng công suất của đầu phát laser với những áp suất khác nhau như ở hình 5.



Hình 4: Đặc trưng công suất của đầu phát laser CO_2 ứng với các áp suất khác nhau

Từ đặc trưng công suất đo được ta thấy rằng để điều khiển công suất theo dòng nuôi một cách tuyến tính thì phải chọn chế độ hoạt động của ống phóng plasma ở đoạn đi lên tuyến tính của đường đặc trưng công suất. Và để đảm bảo công suất của đầu phát đạt được 50W thì áp suất cần phải nạp đến 17Torr. Chúng tôi đã tiến hành nạp khí, cắt ống khỏi hệ chân không và lắp thử lên thiết bị. Qua nhiều lần thử nghiệm thấy rằng áp suất 17Torr là phù hợp nhất. Nếu nạp áp suất cao hơn thiết bị sẽ báo lỗi dòng cao và tự ngắt.

3.2 Hiệu chuẩn thiết bị

Sau khi tiến hành nghiên cứu và khôi phục đầu phát Laser CO_2, để thiết bị trở lại hoạt động bình thường cần phải tiến hành hiệu chuẩn lại thiết bị. Việc hiệu chuẩn cần phải được tiến hành qua các bước sau:

- Chỉnh đồng trục hai chùm tia Laser He -Ne và Laser CO_2: chỉnh đồng tâm hai vết laser He-Ne và laser CO_2 ở đầu ra của tay dẫn (với yêu cầu không được tháo giỡ tay dẫn).

- Hiệu chuẩn dòng: Để đồng bộ số chỉ bảng điều khiển và dòng điện thực của máy đảm bảo máy hoạt động đúng chế độ cần phải hiệu chuẩn lại dòng nuôi cho ống phóng plasma.

Phương pháp hiệu chuẩn: đo dòng điện thực chạy qua ống plasma và điều chỉnh điện trở phân áp của bộ biến đổi A – D sao cho chỉ số hiển thị trùng với chỉ số hiển thị.

- Hiệu chuẩn công suất: Smartclinic được trang bị một đầu đo công suất nội cho phép CPU đọc được công suất phát ra bởi đầu phát Laser CO_2. Tín hiệu từ đầu đo công suất được xử lý bởi phần cứng trên CPU sau đó mới qua bộ biến đổi A - D để đưa vào bộ vi xử lý. Để hiệu chuẩn phần cứng đảm bảo việc điều chỉnh công suất và hiển thị chính xác, cần phải hiệu chuẩn lại công suất cho máy.

Phương pháp: điều chỉnh đồng bộ giá trị chỉ thị trên bảng điều khiển của máy và giá trị đo được bằng đầu đo ngoài.

4. Thảo luận kết quả

Sau một thời gian nghiên cứu và khảo sát, thiết bị Laser CO_2 y tế SMARTCLINIC đã được chúng tôi khôi phục hoạt động. Qua khảo sát chúng tôi

thấy rằng: với độ chân không khi xử lý ống ~ 10^{-5} Torr, với tỉ lệ khí CO_2: N_2 : He = 1 : 1 : 6 thì áp suất phù hợp để ống Laser phát tốt nhất là 17 Torr. Chúng tôi đã chọn áp suất và thành phần khí này nạp lại hoạt chất cho đầu phát. Kết quả chúng tôi đã khôi phục được Laser CO_2 cho thiết bị Laser CO_2 y tế SMARTCLINIC – DEKA – YTALIA với chỉ tiêu:

- ✓ Thiết bị đã hoạt động trở lại bình thường.
- ✓ Công suất Laser đạt được cực đại 40 W.
- ✓ Công suất và dòng có thể điều chỉnh được một cách liên tục.

Đây là lần đầu tiên chúng tôi bắt tay vào khôi phục một thiết bị laser CO_2 hiện đại và hoàn chỉnh. Trước những ứng dụng to lớn của laser CO_2 trong y học cũng như trong các lĩnh vực khác của khoa học và đời sống, laser CO_2 sẽ ngày càng có tầm ảnh hưởng lớn đến cuộc sống của chúng ta. Laser CO_2 phẫu thuật và điều trị là một thiết bị hiện được dùng phổ biến ở các cơ sở y tế trên khắp cả nước. Trong khi việc chế tạo những đầu phát laser CO_2 và các thiết bị Laser y tế ở nước ta còn hạn chế, việc nghiên cứu và khôi phục thành công thiết bị Laser CO_2 y tế Smartclinic của chúng tôi là một kết quả đáng quan tâm.

Tài liệu tham khảo

1. Tạp chí Y học thực hành số 352 – Bộ y tế Xuất bản
2. Tài liệu hội thảo khoa học "Ứng dụng công nghệ Laser và Điện tử trong cuộc sống" năm 2005 – Bộ Khoa học và Công nghệ, Viện ứng dụng công nghệ, Trung tâm công nghệ Laser.
3. Tài liệu hướng dẫn sửa chữa Laser CO_2 y tế SMARTCLINIC – DEKA
4. Ngụy Hữu Tâm; Những ứng dụng mới nhất của laser
5. Nguyễn Thế Bình; Kỹ thuật Laser
6. Phạm Trọng Hiền; Báo cáo kết quả khôi phục laser CO_2 khí tĩnh

NGHIÊN CỨU THIẾT KẾ HỆ QUANG HỌC THAY ĐỔI TRƯỜNG NHÌN CHO CÁC THIẾT BỊ ẢNH NHIỆT Ở VÙNG PHỔ 8-12μm

Đặng Ngọc Sơn[a], Trần Thế Anh[a], Nguyễn Đức Thắng[b]

[a)] Phân viện VLKT, Viện ĐT-VT, Trung tâm KHKT & CNQS

[b)] Trung tâm cơ khí chính xác và quang học nghiệp vụ Tổng cục VI-Bộ công an

Tóm tắt: Một trong những bộ phận quan trọng của các thiết bị ảnh nhiệt là hệ quang học (vật kính) thu nhận các bức xạ hồng ngoại phát ra từ vật thể; sau đó các tín hiệu này được thu lại, xử lý, tái tạo thành hình ảnh để ta có thể nhìn thấy bằng mắt thường. Chúng ta có thể thiết kế vật kính theo 2 dạng khác nhau, dạng thứ nhất là vật kính có trường nhìn cố định, việc thiết kế chế tạo hệ này đơn giản, giá thành rẻ nhưng khả năng sử dụng lại bị hạn chế. Trường nhìn của vật kính ở dạng thứ 2 có thể thay đổi, việc thiết kế chế tạo sẽ rất phức tạp nhưng bù lại khả năng ứng dụng tốt hơn, linh hoạt hơn rất nhiều. Bằng phần mềm thiết kế quang chuyên dụng OSLO Standard 6.1 [2] kết hợp với những tiến bộ trong lĩnh vực vật liệu quang hồng ngoại chúng ta có thể tiến hành thiết kế được các dạng hệ quang khác nhau cho các thiết bị ảnh nhiệt. Trong bài báo này chúng tôi đặt ra yêu cầu thiết kế chế tạo kính vật có khả năng thay đổi trường nhìn tương ứng với đầu thu dạng ma trận cho các hệ thống quan sát, khí tài trinh sát ban đêm. Dải phổ yêu cầu là vùng 8-12μm tiêu cự của kính vật có thể thay đổi ở hai giá trị f = 60mm và 120mm; tương ứng với hai trường nhìn là $2\omega=20^0$ và 10^0; đường kính thông quang cực đại ϕ=100mm; chiều cao mặt phẳng ảnh Gauss là 10mm và khẩu độ f/1.2

1. Mở đầu

Thiết bị ảnh nhiệt là các thiết bị có khả năng thu và biến đổi bức xạ nhiệt phát ra từ các vật thể trong môi trường xung quanh thành hình ảnh có thể quan sát được bằng mắt. Ngày nay phạm vi ứng dụng của thiết bị này rất phong phú và ngày càng được mở rộng trong khắp các lĩnh vực như công nghiệp, nông nghiệp, y tế... và đặc biệt là trong lĩnh vực an ninh, quân sự. Ở các nước có nền công nghiệp phát triển các khí tài ảnh nhiệt, camera nhiệt được sử dụng rất rộng rãi và trang bị cho hầu hết các đơn vị an ninh và quân sự. Đối với nước ta việc triển khai nghiên cứu các thiết bị này mới chỉ ở trong giai đoạn đầu, bởi việc thiết kế chế tạo đòi hỏi một trình độ công nghệ rất cao với những trang thiết bị hiện đại. Nhu cầu sử dụng lớn nhưng giá thành mua thiết bị ở nước ngoài lại rất cao, vì vậy việc đẩy mạnh nghiên cứu thiết bị ảnh nhiệt là rất cần thiết.

Như chúng ta đã biết, mọi vật có nhiệt độ lớn hơn 0^0K (-273^0C) đều phát ra bức xạ nhiệt và trong dải phổ hồng ngoại, độ suy giảm của bức xạ nhiệt là rất nhỏ. Dải phổ 8-14μm là tương ứng với dải phổ của bức xạ nhiệt phát ra từ các vật thể có nhiệt độ đỉnh là 20-28^{0}C. Với các thiết bị ảnh nhiệt hoạt động trong vùng dải phổ này chúng ta có thể nhận biết được toàn bộ các nét đặc biệt của địa hình và các mục

tiêu như người, vật, xe cộ... cần quan sát và trinh sát. Thiết bị ảnh nhiệt có cấu tạo gồm 3 bộ phận: hệ quang học (vật kính) có chức năng thu các bức xạ phát ra từ các vật thể, bộ đầu thu quang điện gồm những phần tử thu nhậy cảm với các bức xạ nhiệt (có chức năng chuyển các tín hiệu bức xạ nhiệt thành tín hiệu điện) và sau cùng là bộ xử lý tín hiệu và tạo ảnh có chức năng xử lý các tín hiệu thu được từ đầu thu để tạo thành ảnh có thể quan sát được qua bằng mắt thường.

Có nhiều phương án thiết kế hệ kính vật cho thiết bị ảnh nhiệt tuỳ theo mục đích sử dụng và yêu cầu kỹ thuật được đề ra ban đầu. Cụm vật kính thu bức xạ nhiệt có thể làm việc theo hai nguyên lý cơ bản: có hệ quét cơ học (scaner) đối với dạng đầu thu đơn và không có hệ quét đối với dạng đầu thu ma trận (array fokal plane). Hệ kính vật thiết kế với một trường nhìn cố định, tức là chỉ có một hệ số khuếch đại và góc mở của ống kính không thay đổi được, như vậy sẽ đơn giản hơn nhiều cho công việc thiết kế, gia công và giá thành rẻ, nhưng khả năng sử dụng sẽ bị hạn chế hơn. Đối với kính vật hai trường nhìn, tức là có hai hệ số khuếch đại khác nhau, thì kết cấu sẽ phức tạp hơn và giá thành cũng đắt hơn nhưng bù lại khả năng ứng dụng tốt hơn, linh hoạt hơn; tuỳ thuộc vào mục đích sử dụng mà ta sẽ quyết định nên chọn loại nào. Trong bài báo này chúng tôi đặt ra yêu cầu thiết kế chế tạo cụm kính vật có khả năng thay đổi trường nhìn (có tiêu cự thay đổi) với đầu thu dạng ma trận cho các khí tài trinh sát ảnh nhiệt nhằm phục vụ cho các hệ thống quan sát, trinh sát ban đêm

2. Các yêu cầu về thông số kỹ thuật

Việc đề ra các thông số kỹ thuật cho các vật kính của thiết bị ảnh nhiệt phụ thuộc vào các yêu cầu kỹ thuật, yêu cầu sử dụng cụ thể và có thể xảy ra mâu thuẫn với nhau. Trong hoàn cảnh nước ta hiện nay chưa thể gia công được những vật kính quá phức tạp gồm nhiều thấu kính. Mặt khác, đây là lĩnh vực mới trong công việc nghiên cứu tính toán thiết kế vật kính cho thiết bị ảnh nhiệt nên còn thiếu nhiều kinh nghiệm. Đối với thiết bị ảnh nhiệt, cự ly quan sát lớn, đòi hỏi tiêu cự của vật kính lớn đồng thời do cường độ bức xạ nhỏ nên khẩu độ mở hay đường kính thông quang của hệ phải lớn.

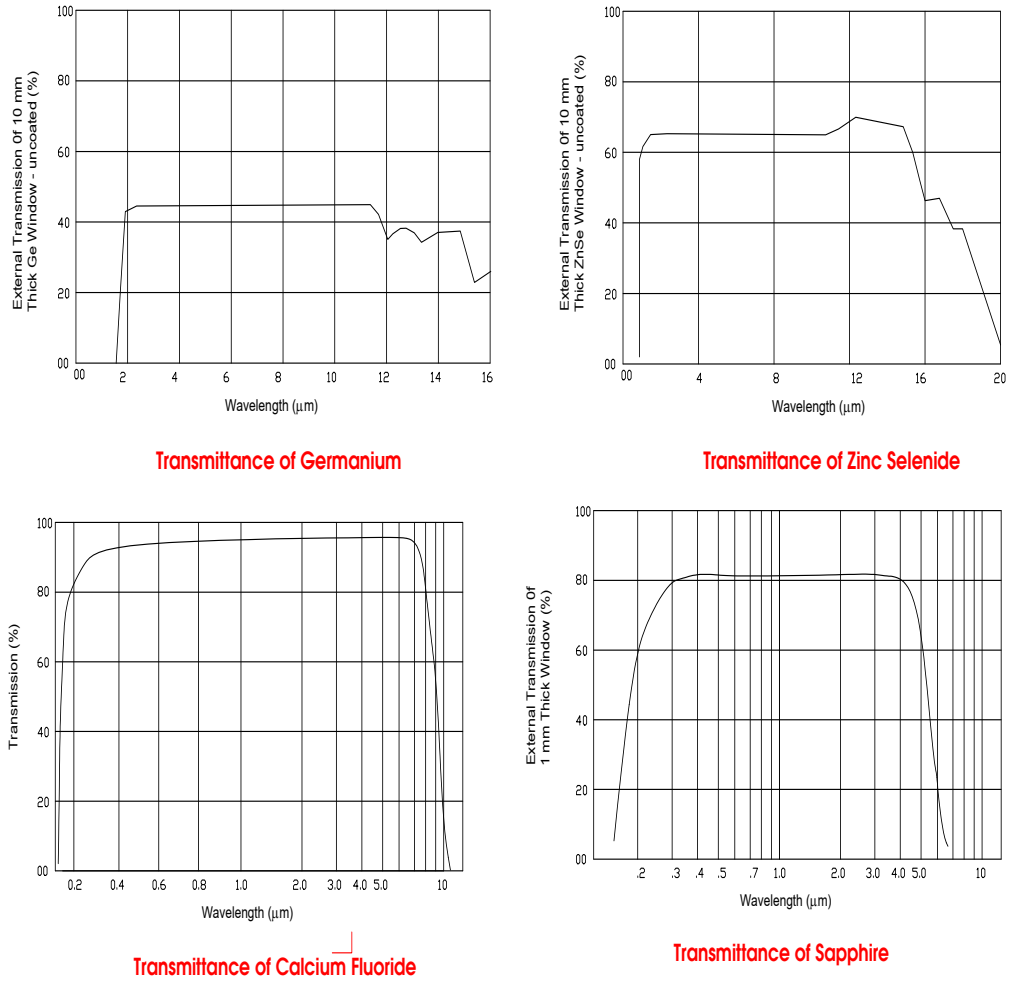
Vật kính được đề cập trong phương án này với các thông số kỹ thuật: Tiêu cự có thể thay đổi ở hai giá trị $f_1'=60 \pm 1$ mm và $f_2'=120 \pm 1$ mm; hai trường nhìn (không có bán xạ) tương ứng là $2\omega = 20°$ và $2\omega = 10°$; khẩu độ f/1.2; độ lớn của ảnh ở mặt phẳng Gauss là 10mm (tương đương với ma trận thu kích thước 320 x 240 pixel). Kỳ biến hình trống < 4% tại mặt phẳng ảnh ứng với chiều cao nửa trường nhìn.

3. Thiết kế

3.1 Khảo sát lựa chọn vật liệu

Trước khi thiết kế các hệ quang chúng ta cần khảo sát, lựa chọn các loại vật liệu. Để lựa chọn ta cần phải xác định được các loại vật liệu có trên thị trường có thể cung cấp, tính toán được dải phổ cần thu và đặc tính của vật liệu.

Trên cơ sở thông số của các vật liệu hồng ngoại có trên thị trường và dải phổ yêu cầu là vùng 8-12μm ta thấy có 2 loại phù hợp nhất là Germanium (Ge) và Zinc



Hình 1: Đặc tính phổ truyền qua của một số vật liệu quang hồng ngoại cơ bản

selenide (ZnSe). Vật liệu Germanium có dải phổ truyền qua từ 2 ÷ 15μm và hiệu suất truyền qua là 45 ÷ 50%. Còn đối với vật liệu Zincselenide dải phổ truyền qua rộng hơn nhiều từ 0.63 ÷ 18μm và có hiệu suất truyền qua là 70%. Tuy nhiên vật liệu ZnSe đắt hơn nhiều so với vật liệu Ge, do đó đối với các nhu cầu trong nước ta, khi thiết kế hệ quang nên sử dụng vật liệu Germanium, nó có giá thành chỉ bằng một nửa ZnSe.

Các thông số kỹ thuật của Germanium (Ge) và Zinc selenide (ZnSe)

Vật liệu / **Chiết xuất** (λ)	**Ge**	**ZnSe**
10,6μm	4.002791	2.40331
8μm	4.00548	2.41728
13μm	4.001628	2.38481
14μm	4.00213	2.37593

3.2. Tính toán thiết kế

Dựa trên các patent của Mỹ và của các nước Tây âu do hãng OSLO cung cấp ta lựa chọn mẫu vật kính gồm có 4 thấu kính đơn dạng menescus. Vật kính được tối ưu hoá bằng chương trình thiết kế quang chuyên dụng OSLO Standard 6.1[2]. Hàm

mục tiêu và các trọng số của nó được lựa chọn theo tiêu chuẩn OSLO spots Size/ Wavefront với tần số phân giải vạch (spatial frequency) là 25 vạch/mm [3]. Vấn đề quan trọng nhất là ta phải đồng thời tính toán và giảm thiểu quang sai ở hai giá trị tiêu cự khác nhau của kính vật. Các thông số được giữ nguyên là đường kính cửa quang vào là 104mm, vật liệu thuỷ tinh, hai giá trị của tiêu cự và trường nhìn của kính vật. Bước sóng thiết kế chính là λ=10,6μm với hai bước sóng cận là 8μm và 13μm với trọng số như nhau (đều bằng 1). Sau khi tính toán, thiết kế chúng tôi đã có được một vật kính với các thông số thiết kế và các thông số kỹ thuật được thể hiện dưới đây.

Kết quả tính toán

*LENS DATA (vị trí Zoom_1)

SRF	RADIUS	THICKNESS	APERTURE RADIUS	GLASS SPE NOTE
OBJ	--	1.0000e+20	1.7633e+19	AIR
AST	137.430000	13.717000	52.000000	GERMANIUM
2	184.800000	59.346000	48.406285	AIR
3	-198.140000	7.482000	32.849127	GERMANIUM
4	-403.400000	3.070000	33.289662	AIR
5	60.825000	24.441000	33.252464	GERMANIUM
6	59.222000	3.444000	23.154899	AIR
7	58.297000	3.741000	21.502918	GERMANIUM
8	83.703000	5.097000	20.019476	AIR
IMS	--	11.500000	10.835233	

Các thông số của kính vật ở vị trí Zoom thứ nhất

Effective focal length:	60.580542	Lateral magnification:	-6.0581e-19
Numerical aperture:	0.429181	Gaussian image height:	10.681984
Working F-number:	1.165010	Petzval radius:	-328.436196
Lagrange invariant:	-4.584501		

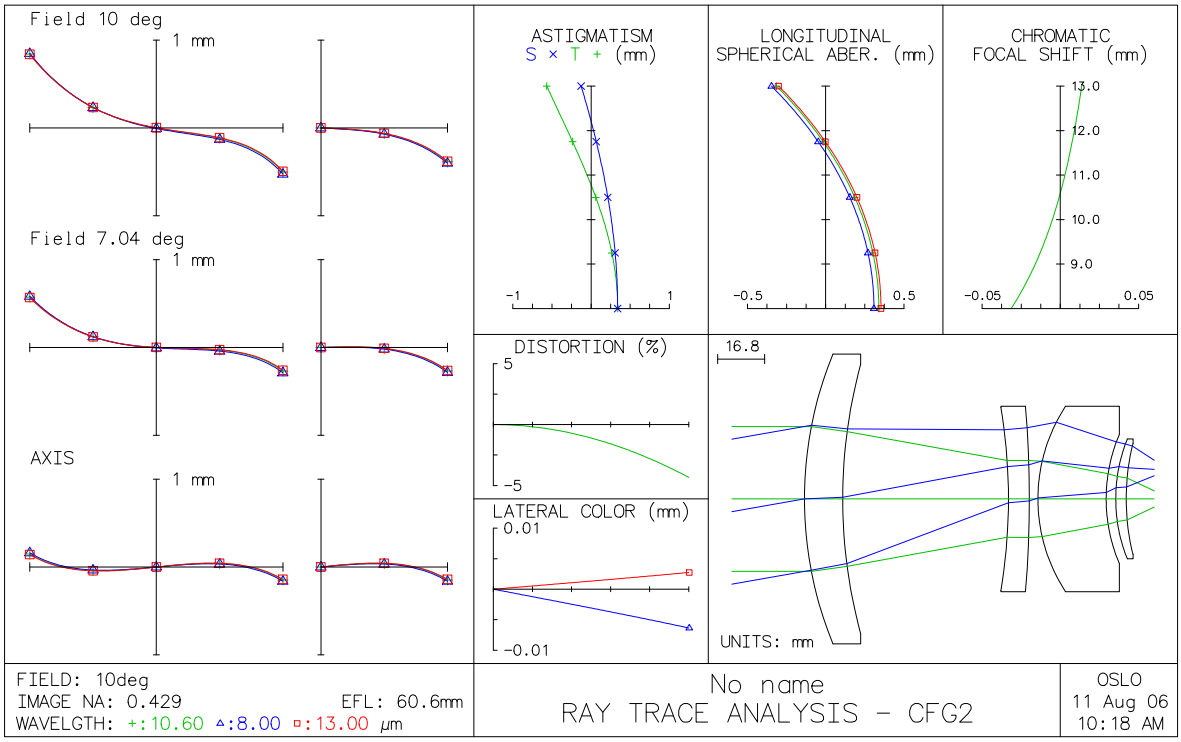
*LENS DATA(vị trí Zoom_2)

SRF	RADIUS	THICKNESS	APERTURE RADIUS	GLASS SPE NOTE
OBJ	--	1.0000e+20	8.7489e+18	AIR
AST	137.430000	13.717000	52.000000 AS	GERMANIUM
2	184.800000	90.646000	48.406285	AIR
3	-198.140000	7.482000	32.849127	GERMANIUM
4	-403.400000	41.870000	33.289662	AIR
5	60.825000	24.441000	33.252464	GERMANIUM
6	59.222000	2.544000	23.154899	AIR
7	58.297000	3.741000	21.502918	GERMANIUM
8	83.703000	5.097000	20.019476	AIR
IMS	--	-1.743412	10.516910 S	

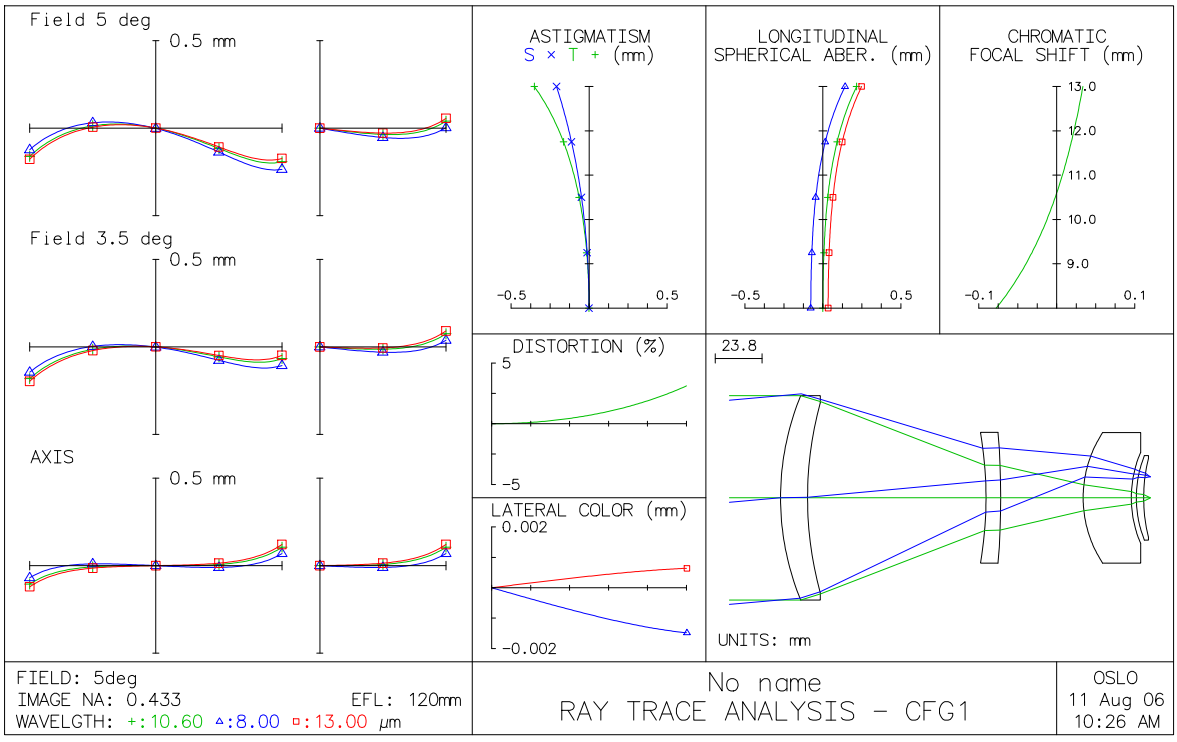
Các thông số của kính vật ở vị trí Zoom thứ hai

Effective focal length:	120.208832	Lateral magnification:	-1.2021e-18
Numerical aperture:	0.432581	Gaussian image height:	10.516910
Working F-number:	1.165010	Petzval radius:	-328.436196

Lagrange invariant: -4.549411



Hình 2. Các đặc tính quang sai của kính vật ở tiêu cự 60mm



Hình 3. Các đặc tính quang sai của kính vật ở tiêu cự 120mm

Từ các kết quả tính toán trên ta thấy các lỗi quang sai nhỏ và đều nằm trong giới hạn cho phép. Các giá trị quang sai của vật kính ở tiêu cự 120mm nhỏ hơn nhiều so với ở tiêu cự 60mm bởi vậy vật kính ở vị trí có tiêu cự 120mm sẽ cho ảnh

có chất lượng tốt hơn so với ở vị trí tiêu cự là 60mm. Vị trí cửa quang vào trong thiết kế nằm trước vật kính 50mm vì vậy trước vật kính yêu cầu có ống chụp chống nhiễu và bảo vệ kính cách mặt kính đầu tiên khoảng 50mm.

4. Kết luận

Như vậy ta tính toán và thiết kế được vật kính với 4 thấu kính đơn dùng cho thu nhận ảnh nhiệt đã đạt được những yêu cầu đặt ra với chất lượng tạo ảnh tương đối cao. Khi thay đổi đồng thời vị trí của các thấu kính thì tiêu cự của vật kính có thể thay đổi ở hai giá trị f1'=60,6mm và f2'=120,2mm; hai trường nhìn (không có bán xạ) tương ứng là $2\omega = 20°$ và $2\omega = 10°$; khẩu độ f/1.2; độ lớn của nh ở mặt phẳng Gauss là 10 mm, đường kính thông quang cực đại là là =104mm.

Tài liệu tham khảo

1. Trần Thế Anh, Nguyễn Đức Thắng, Nghiên cứu thiết kế hệ quang học thu bức xạ nhiệt cho vùng bước sóng 8-12 μm, Hội nghị khoa học Trung tâm KHKT&CNQS, 2003
2. OSLO Standard edition 6.1, Lambda Resseach Corporation, USA
3. COHERENT Catalog for Laser and Photonics application USA, 2000
4. Alan.D.Clark, Zoom lenses - Monographs in Applied Optics No.7, April 1973, London
5. George S.Hopper, Forward, Looking Infrared Systems
6. Philip John Rogers, United States Patent, June 21,1977

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT HIỆN TƯỢNG XUYÊN KÊNH TRÊN CƠ SỞ BA ỐNG DẪN SÓNG PHẲNG ĐA MODE

Đinh Văn Hoàng, Mai Hồng Hạnh

ĐH Khoa Học Tự Nhiên - ĐH Quốc Gia Hà Nội.

Tóm tắt: Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của hiện tượng xuyên kênh trong trường hợp 3 ống dẫn sóng phẳng đa mode.Dựa vào việc giải bằng số hệ phương trình truyền sóng, chúng tôi đã tìm được những thông số cấu trúc ảnh hưởng lớn tới hiện tượng xuyên kênh như hiệu chiết suất giữa lõi và vỏ, bước sóng ánh sáng chiếu tới, bán kính các ống dẫn sóng.

1. Mở đầu

Từ những năm cuối thế kỷ XX, nhân loại đã có nhiều tiến bộ trong truyền dẫn thông tin. Với sự ra đời của hệ thống WDM, chúng ta đã có thể truyền được dung lượng thông tin lớn tới Gigabít. Tuy nhiên, một trong những nguyên nhân làm ảnh hưởng tới chất lượng truyền dẫn đó là hiện tượng xuyên kênh – năng lượng có thể truyền giữa các ống dẫn sóng. Hiện tượng này gây ra nhiễu hay tiếng ồn trong truyền thông tin.

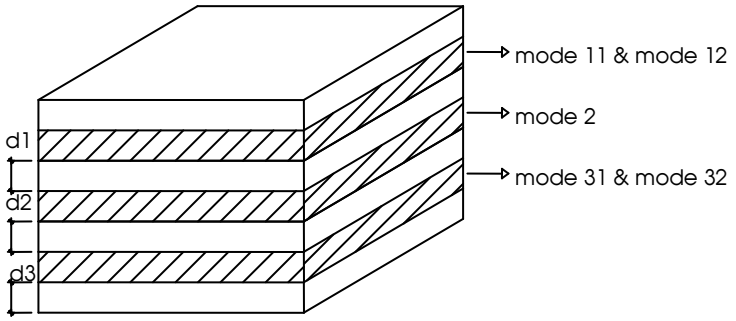
Hiện tượng xuyên kênh đã được nghiên cứu bởi nhiều tác giả [1-4] và trong trường hợp 3 ống dẫn sóng phẳng đơn mode [5]. Trong bài báo này, chúng tôi đã mở rộng trong trường hợp 3 ống dẫn sóng phẳng đa mode. Dựa vào các phương trình truyền sóng trong phần II, chúng tôi đã nghiên cứu tới ảnh hưởng của các thông số cấu trúc như là hiệu chiết suất, độ dài của bước sóng ánh sáng chiếu tới... lên hiện tượng xuyên kênh. Những kết quả thu được được trình bày ở mục 3.

2. Các phương trình cơ bản

Giả sử có 3 ống dẫn sóng đặt gần nhau như hình vẽ đủ để hiện tượng xuyên kênh xảy ra. Ánh sáng có thể truyền từ ống dẫn sóng này sang ống dẫn sóng kia do năng lượng quang học có thể truyền giữa 3 ống dẫn sóng.

Giả thiết 3 ống dẫn sóng phẳng được tạo bởi 3 bản có độ rộng d_1, d_2, d_3 và cách nhau bởi khoảng cách l_1, l_2 và với chiết suất tương ứng của các ống là n_1, n_2 và n_3, chiết suất ở ngoài bản là n. Xem hình vẽ:

Giả thiết sóng tuần hoàn trong 3 ống là sóng phẳng và truyền theo trục Oz. Ống 1, 3 giống hệt nhau và có 2 mode truyền, ống 2 có 1 mode truyền. Khi 3 ống không xảy ra tương tác thì trường quang học ở 3 ống có dạng [1]:



Hình 1: Mô hình 3 ống dẫn sóng phẳng.

$$E_1(y,z) = a_{11}u_{11}(y)e^{-j\beta_{11}z} + a_{12}u_{12}(y)e^{-j\beta_{12}z} = E_{11} + E_{12} \qquad (2.1)$$

$$E_2(y,z) = a_2u_2(y)e^{-j\beta_2 z} \qquad (2.2)$$

$$E_3(y,z) = a_{31}u_{31}(y)e^{-j\beta_{31}z} + a_{32}u_{32}(y)e^{-j\beta_{32}z} = E_{31} + E_{32} \qquad (2.3)$$

-

$a_{11}, a_{12}, a_2, a_{31}, a_{32}$ các hằng số, $\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_2, \beta_{31}, \beta_{32}$ - các hằng số truyền và không thay đổi, $u_{11}(y), u_{12}(y), u_2(y), u_{31}(y), u_{32}(y)$ - là hàm biên độ của trường.

Khi 3 ống xảy ra tương tác thì $a_{11}, a_{12}, a_2, a_{31}, a_{32}$ là các hàm biến đổi chậm theo z. Phương trình Helmholtz tổng quát khi có mặt nguồn S_i dẫn sóng i là:

$$\nabla^2 E_i + k_i^2 E_i = -S_i \qquad (i = 1,2,3) \qquad (2.4)$$

Nguồn S_i chứng tỏ sự có mặt của ống dẫn sóng thứ 2 được coi là nhiễu loạn của môi trường ngoài với ống thứ 1 dưới dạng bản phẳng có chiết suất (n_2-n).

$$S_1 = \mu_0\omega^2\varepsilon(n_2^2 - n^2)E_2 \qquad (2.5)$$

ε - hằng số điện môi tương ứng với chiết suất n_2. Giả thiết ống thứ 1 chỉ chịu tương tác của ống thứ 2 thì phương trình truyền sóng cho ống dẫn sóng thứ 1 là:

$$\nabla^2 E_1 + k_1^2 E_1 = \nabla^2(E_{11} + E_{12}) + (\overrightarrow{k_{11}} + \overrightarrow{k_{12}})^2(E_{11} + E_{12}) = -S_1$$
$$= \left[\nabla^2 E_{11} + (\overrightarrow{k_{11}} + \overrightarrow{k_{12}})^2 E_{11}\right] + \left[\nabla^2 E_{12} + (\overrightarrow{k_{11}} + \overrightarrow{k_{12}})^2 E_{12}\right] \qquad (2.6)$$

Phương trình (2.6) tương đương với hệ phương trình sau:

$$\begin{cases} \nabla^2 E_{11} + (k_{11}^2 + 2k_{11}k_{12} + k_{12}^2)E_{11} = -\alpha S_1 & (2.7) \\ \nabla^2 E_{12} + (k_{11}^2 + 2k_{11}k_{12} + k_{12}^2)E_{12} = -\mu S_1 & (2.8) \end{cases} \quad \text{Với} \quad \begin{cases} 0 < \alpha, \mu < 1 \\ \alpha + \mu = 1 \end{cases}$$

Ống thứ 3 hoàn toàn giống ống thứ 1 nên phương trình sóng cho ống thứ 3 cũng là phương trình sóng cho ống thứ 1.Với ống dẫn sóng 2 do chịu ảnh hưởng của hai ống 1 và 3. Với suy luận như trên ta có phương trình :

$$\nabla^2 E_2 + k_2^2 E_2 = -(n_1^2 - n^2)(E_{11} + E_{12})k^2 - (n_3^2 - n^2)(E_{31} + E_{32})k^2$$
$$= -2(n_1^2 - n^2)(E_{11} + E_{12})k^2 \qquad (2.9)$$

Giải các phương trình trên sau khi gần đúng bỏ qua $\frac{\partial^2 a_i}{\partial z^2}$ trước $\frac{\partial a_i}{\partial z}$ ta sẽ thu được hệ phương trình sau:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial a_{11}}{\partial z} = -jA_{11}a_{21}(z)e^{j\Delta\beta_1 z} \\ \dfrac{\partial a_{12}}{\partial z} = -jA_{12}a_{21}(z)e^{j\Delta\beta_3 z} \\ \dfrac{\partial a_{21}}{\partial z} = -jC_{21}a_{11}(z)e^{-j\Delta\beta_1 z} - jD_{21}a_{12}e^{-j\Delta\beta_3 z} \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_{11} = \dfrac{\alpha(n_2^2 - n^2)k^2}{2\beta_{11}} \int_0^{d_1} u_{11}(y)u_{21}(y)dy \\ A_{12} = \dfrac{\mu\left(n_2^2 - n^2\right)k^2}{\beta_{12}} \int_0^{d_1} u_{12}(y)u_{21}(y)dy \\ C_{21} = \dfrac{\gamma\left(n_1^2 - n^2\right)k^2}{\beta_{21}} \int_{d_1+l_2}^{d_1+d_2+l_2} u_{11}(y)u_{21}(y)dy \\ D_{21} = \dfrac{\gamma\left(n_1^2 - n^2\right)k^2}{\beta_{21}} \int_{d_1+l_2}^{d_1+d_2+l_2} u_{12}(y)u_{21}(y)dy \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta\beta_1 = \beta_{11} - \beta_{21} \\ \Delta\beta_3 = \beta_{12} - \beta_{21} \\ \gamma = 1 \end{cases}$$

3. Ảnh hưởng của các thông số cấu trúc sợi quan lên hiện tượng xuyên kênh.

Khoảng truyền L_0 là khoảng cách tính từ lúc ánh sáng đi vào ống dẫn sóng 1 đến khi công suất của nó truyền hết sang ống dẫn sóng 2 và 3 và ngược lại. Khoảng truyền L_0 được tính dựa trên việc giải bằng số hệ phương trình trên và là nơi có sự truyền hết công suất từ sợi này sang sợi kia. Để khảo sát ảnh hưởng của cấu tạo ống dẫn sóng lên khoảng truyền L_0, ta sẽ xuất phát từ các hệ phương trình trên và sử dụng phần mềm Matlab. Để so sánh các kết quả thu được ta chọn 1 bộ thông số chuẩn như sau:

$$\lambda_{11} = 1.55\mu m = \lambda_{21} \qquad d_1 = d_2 = d_3 = 0.5\mu m \qquad \left.\begin{matrix} n_1 = n_2 = n_3 = 1.5 \\ n = 1.4999 \end{matrix}\right\} \rightarrow \Delta n = 0.0001$$

$$\Delta\lambda = 10^{-16} m \qquad l_1 = l_2 = l_3 = 10^{-4} m$$

$$\lambda_{12} = \lambda_{11} + \Delta\lambda \qquad \alpha = \mu = \frac{1}{2} \qquad \gamma = 1 \quad k = 2\pi / \lambda_{21}; \qquad \beta_{11} = n_1 k; \beta_{12} = n_1 k; \beta_{21} = n_2 k$$

$$u_{11} = Ae^{-\delta_{11}y} \qquad u_{12} = Be^{-\delta_{12}y} \qquad u_{21} = Ce^{-\delta_{21}y} \qquad A = B = C = 1 \qquad \delta_{11} = \delta_{12} = \delta_{21} = 1$$

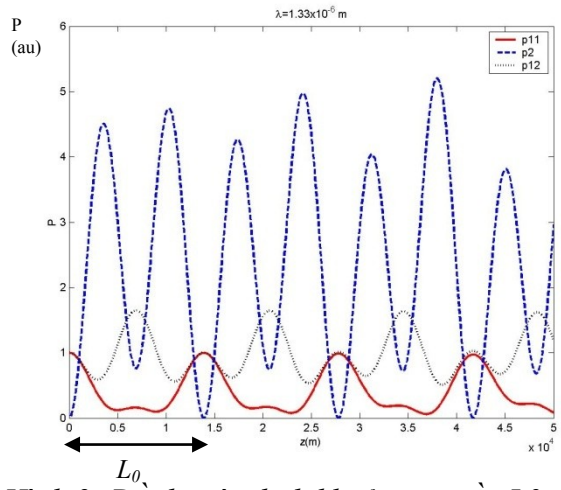
3.1. Thay đổi bước sóng ánh sáng λ

Sử dụng 3 giá trị bước sóng bảng 1 giá trị các thông số chuẩn ở trên, chúng tôi thu được các kết quả thể hiện trên hình 2 và hình 3.

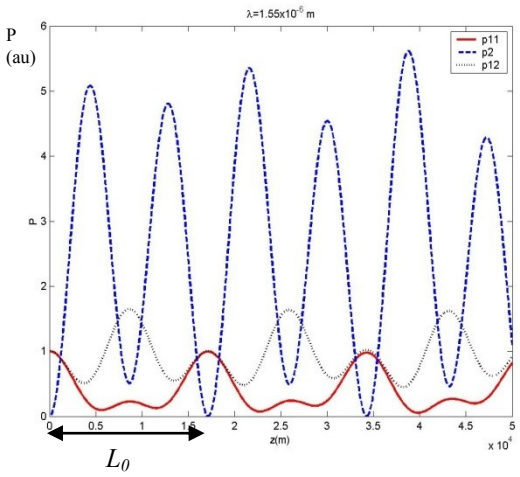
Hình 2 và 3 cho thấy khi bước sóng nhỏ thì ảnh hưởng xuyên kênh càng lớn, ngược lại với bước sóng cànglớn thì giảm được ảnh hưởng của hiện tượng xuyên kênh.

Bảng 1

$\lambda_2(\mu m)$	1.33	1.55	1.62
$L_0(m)$	13 898	17 169	18 175



Hình 2: Đồ thị xác định khoảng truyền L0 với bước sóng λ=1.33λm



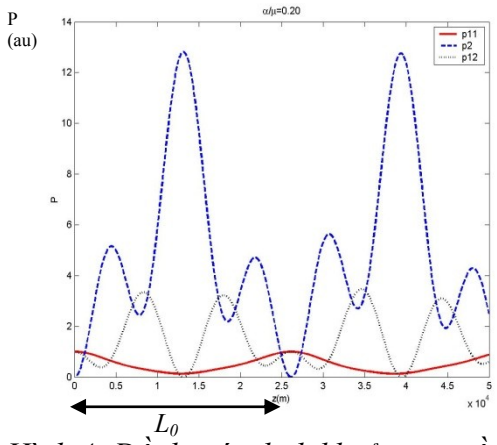
Hình 3: Đồ thị xác định khoảng truyền L0 với bước sóng λ=1.55 λm

3.2. Thay đổi tham số α, μ

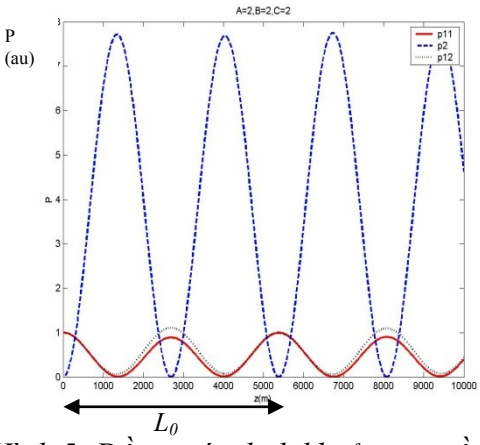
Bằng cách làm tương tự như trên, chúng tôi có bảng 2 và hình 4.

Bảng 2

α/μ	1/15	1/5	1	5	15
$L_0(m)$	34 611	26 116	17 169	17 176	17 946



Hình 4: Đồ thị xác định khoảng truyền L_0 với bước sóng α/μ =1/5



Hình 5: Đồ thị xác định khoảng truyền L_0 với bước sóng A=B=C=2

α/μ là hằng số đặc trưng cho tỉ số biên độ giữa các mode truyền trong cùng 1 ống dẫn sóng (a_{11} và a_{12}). Kết quả cho thấy khi α/μ=1 thì khoảng truyền L_0 là nhỏ nhất, khi biên độ của sóng bị điều chế a_{12} thay đổi thì khoảng truyền L_0 tăng lên, tuy nhiên khi biên độ của a_{12} lớn hơn biên độ của a_{11} (sóng không bị điều chế) thì khoảng truyền L_0 tăng lên đáng kể.

3.3. Thay đổi hiệu chiết suất giữa lõi và vỏ $\Delta n = |n_1 - n|$

Tương tự bảng 3 nói lên sự phụ thuộc của L_0 vào hiệu chiết suất Δn

Bảng 3

Δn	0.0002	0.0001	0.00008
$L_0(m)$	10 179	17 169	19 715

Như vậy khi Δn càng nhỏ thì độ dài khoảng truyền L_0 càng lớn và ngược lại.

3.4. Thay đổi bán kính của các ống dẫn sóng phẳng

Khi thay đổi bán kính các ống, các đồ thị thu được cho thấy khoảng truyền L_0 giảm khi đường kính ống tăng như trình bày ở bảng 4.

Bảng 4

$d(\mu m)$	0.2	0.5	1
$L_0(m)$	38 449	17 169	5 130

3.5. Thay đổi các tham số A,B,C

Để thấy được ảnh hưởng của sự tương tác giữa các sóng truyền trong ống dẫn sóng có biên độ khác nhau, biến đổi biên độ của các giá trị biên độ A,B,C (bảng 5).

Bảng 5

A	2	2	2	1	1
B	2	2	1	2	1
C	2	1	2	2	1
$L_0(m)$	5 380	10 180	6 769	6 857	17 169

Từ bảng số liệu ta thấy khi cả 3 biên độ A,B,C cùng giảm thì khoảng truyền L_0 tăng rất mạnh chứng tỏ sự tương tác giữa các sóng là rất nhỏ không đáng kể nên hiện tượng xuyên kênh sẽ xảy ra ở khoảng cách rất lớn.

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của các thông số sợi quang lên khoảng truyền L_0 khi xảy ra hiện tượng xuyên kênh. Kết quả thu được cho thấy:

Hiện tượng xuyên kênh phụ thuộc mạnh vào sự thay đổi cấu trúc của sợi quang. Một trong những thông số ảnh hưởng lớn tới hiện tượng xuyên kênh là: hiệu chiết suất Δn, bước sóng λ và bán kính ống dẫn sóng.

Với các ống dẫn sóng đa mode, tỉ số α/μ đặc trưng cho tỉ số biên độ của các mode trong cùng 1 ống dẫn sóng cũng ảnh hưởng tới hiện tượng xuyên kênh.

Ngoài ra khi biên độ hay cường độ của các ống dẫn sóng lan truyền tăng lên sẽ làm cho hiệu ứng xuyên kênh xảy ra sớm hơn. Như vậy có thể thấy khi tăng công suất của sóng, người ta có thể có lợi về sự truyền dẫn nhưng hiện tượng xuyên kênh lại xảy ra sớm hơn làm hạn chế chất lượng truyền tin. Đặc điểm này cần được lưu ý trong thực nghiệm thông tin quang.

Tài liệu tham khảo:

1. A.Yariv, Quantum Electronics Third Edition, John Wiley & Sons, N.Y. 1988
2. H.Huang, Couple Mode Theory as applied to Microwave and Optical Transmission, Netherlands 1984.
3. T. Tamir, Guided Wave Optoelectronics, Springer-Verlag N.Y. 1990
4. B.E.A Saleh, M.C Teich, Fundamentals of photonics, John Willey & Sons N.Y. 1991
5. Dinh Van Hoang, Mai Hong Hanh, Crosstalk effect in the case of three monomode plan wave guides, to be published in Journal of Science VNU N^0 2. 2006.

ỨNG DỤNG LASER PHẪU THUẬT THẨM MỸ TẠI BỆNH VIỆN TRUNG ƯƠNG QUÂN ĐỘI 108: NHỮNG KẾT QUẢ MỚI VÀ TRIỂN VỌNG

Nguyễn Thế Hùng[a], Phạm Hữu Nghị[a], Đỗ Thiện Dân[a]
Lê Hữu Minh[b], Lê Huy Tuấn[c], Phạm Long[d]

[a] Bệnh viên Trung ương Quân đội 108, Hà Nội.
[b] Viện Khoa học Vật liệu, VAST, Hà Nội.
[c] Trung tâm Công nghệ Laser (NACENTECH), Hà Nội.
[d] Viện Vật lý và Điện tử, VAST, Hà Nội.

Tóm tắt: Báo cáo này tổng kết những kết quả mới về ứng dụng laser trong điều trị phẫu thuật thẩm mỹ – tạo hình ở Bệnh viện Trung ương Quân đội 108 trong những năm gần đây (1/2000 – 6/2006). Với 22.759 bệnh nhân đã được điều trị bằng các thiết bị laser hiện có (ví dụ như laser CO2, Laser Màu và Laser Nd-YAG) kết quả ứng dụng laser trong điều trị phẫu thuật thẩm mỹ là rất khả quan, nhiều mặt bệnh đặc biệt điều trị có kết quả so với các phương pháp điều trị truyền thống. Triển vọng nghiên cứu, phát triển và ứng dụng công nghệ laser trong y học nói chung và trong phẫu thuật thẩm mỹ nói riêng cũng sẽ được thảo luận.

1. Mở đầu

Laser ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong khoa học, công nghệ và đặc biệt hiệu quả trong y tế. Laser trong y học được ứng dụng trong ba lĩnh vực chính: trị liệu, phẫu thuật và chẩn đoán. Laser ứng dụng trong phẫu thuật có khả năng áp dụng rất rộng lớn ở nhiều chuyên khoa như thần kinh, da liễu, tiết niệu, tim mạch..., cho cả điều trị bệnh lý lẫn phẫu thuật thẩm mỹ. Các kết quả nghiên cứu, ứng dụng Laser trong y học đã tạo ra nhiều phương pháp chữa bệnh mới. Đặc biệt laser đã mang lại nhiều hiệu quả bất ngờ với một số mặt bệnh mà phương pháp chữa trị kinh điển không mang lại kết quả hoặc kết quả kém. Thống kê gần đây của Tập đoàn thiết bị y tế Coherent Medical Group ở Santa Clara, California cho biết hơn 56% bác sĩ phẫu thuật thẩm mỹ đều sở hữu hay thuê các thiết bị laser làm công cụ điều trị. Chuyên ngành laser điều trị đang là một lĩnh vực riêng phát triển rất mạnh.

Trong ngành thẩm mỹ, laser được chia làm 3 hướng sử dụng chính:

1/ Laser công suất đóng vai trò là "con dao mổ quang" với các tính chất vượt trội.

2/ Laser được dùng như một yếu tố quang nhiệt chọn lọc (phá hủy lọc lựa).

3/ Laser năng lượng thấp được dùng để kích thích sinh học.

Ngày nay các nhà nghiên cứu phát triển công nghệ Laser cho y học đang đi vào hai hướng chính: (i) cải tiến các chế độ hoạt động trong kỹ thuật điều trị (như chế

độ phát tia: Liên tục, xung đơn, xung chuỗi, siêu xung...) và (ii) tìm kiếm các loại Laser mới để điều trị chuyên cho từng loại tổn thương (tác động chọn lọc).

Trong lĩnh vực phẫu thuật thẩm mỹ – tạo hình, công nghệ Laser là một hướng nghiên cứu ứng dụng ưu tiên và đầy hiệu quả của các bác sĩ cũng như của nhà vật lý, và công nghệ laser. Bảng 1 giới thiệu một số hệ thống Laser được ứng dụng phổ biến trong phẫu thuật tạo hình - thẩm mỹ (Theo J. Struat Nelson).

Tại Bệnh viện Trung ương Quân đội 108 (BVTWQĐ108), các nghiên cứu ứng dụng Laser vào điều trị bệnh đã được tiến hành ngay từ những năm 1978–1979 của thế kỷ XX. Khởi đầu là sự kết hợp giữa các bác sĩ của Khoa Răng (BVTWQĐ 108) với các nhà vật lý thuộc Viện Vật lý – Viện Khoa học Việt Nam (nay là Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Họ đã sử dụng Laser He – Ne bước sóng 632,8 nm để điều trị một vài bệnh răng miệng như các nha chu viêm, viêm quanh cuống răng, viêm loét niêm mạc miệng... Các kết quả thu được là rất tốt [14]. Hiện nay kỹ thuật Laser đã và đang được ứng dụng một cách có hiệu quả vào nhiều chuyên khoa tại BVTWQĐ 108 (khoa Mắt, khoa Tai Mũi Họng, khoa Da liễu, khoa Vật lý trị liệu, khoa Sản phụ, khoa Tạo hình – Hàm Mặt, khoa Chấn thương - Chỉnh hình, khoa Y học thực nghiệm...) [15-17]. Đặc biệt kỹ thuật Laser được nghiên cứu ứng dụng sâu trong *phẫu thuật tạo hình và thẩm mỹ*. Các kết quả thu được là rất khả quan, đặc biệt với kỹ thuật Laser đã giải quyết tốt một số bệnh lý mà trước đây các phương pháp điều trị khác không thu được kết quả hoặc kết quả kém.

Bảng 1. Các Laser ứng dụng phổ biến trong phẫu thuật tạo hình – thẩm mỹ

Laser	**Bước sóng (nm)**	**Hệ thống dẫn tia**	**Chế độ phát**
CO_2	10,600	Trục khuỷu	Liên tục, xung, siêu xung.
Argon (Ar)	488; 514	Quang sợi	Liên tục, xung
Nd-YAG	1064	Quang sợi mềm, dụng cụ cầm tay hoặc đầu sapphier	Liên tục, xung ngắn (ns, ps).
Q–Switched Ruby	694	Trục khuỷu	Xung
Laser màu bơm bằng đèn chớp (FLPPD)	400–1000	Quang sợi	Xung

2. Kết quả ứng dụng Laser trong Tạo hình - Thẩm mỹ tại BVTW QĐ 108

Các loại Laser được ứng dụng trong Tạo hình - Thẩm mỹ tại BVTW QĐ 108 gồm : Laser CO_2 , laser Nd – YAG, laser màu. Bên cạnh đó, laser He-Ne cũng được sử dụng để bổ trợ trong việc kích thích sinh học để làm lành vết thương nhanh và tránh để lại sẹo lồi.

2.1. Laser CO_2 (Carbon Dioxide Laser)

Thiết bị Laser CO_2 hiện đang được sử dụng tại BVTW QĐ 108 là sản phẩm công nghệ cao được các nhà vật lý kỹ thuật tại NACENTECH Việt Nam nghiên cứu và do Công ty LASERMET chế tạo hàng loạt, phục vụ cho nhu cầu của ngành y tế. Thiết bị Laser CO_2 phẫu thuật (Model: KC 01 –06/ 2MTC Super) có bước sóng

10600 nm. **Chế độ làm việc : 6 chế độ**: *Liên tục–Xung đơn–Xung chuỗi–Siêu xung liên tục–Siêu xung đơn–Siêu xung chuỗi* Công suất phát tối đa là 45W. Đặc biệt laser có thể hoạt động ở chế độ siêu xung (Superpulsed). Đây là một chế độ (phần mềm) rất quan trọng trong điều trị bệnh. Qua kết quả điều trị, phần mềm này được đánh giá tương đương với các thiết bị ngoại nhập. Với các kỹ thuật cắt (Cutting), bốc bay tổ chức (Vaporization), quang đông (Coagulation), mài da (Dermabrasion), tái tạo da (Resurfacing), v.v…chúng tôi đã sử dụng laser CO_2 chỉ định cho các bệnh sau:

- Các u nhỏ trên da như: hạt cơm (Plantar and Common Warts), nang tuyến bã (Adenoma Sebaceum), u ống tuyến mồ hôi (Syringoma), u vàng (Xanthlasma), polyp da, u xơ mạch (Adenoma Sebaceum), u thần kinh (Neurofibromas).
- Một số loại sẹo bệnh lý của da: sẹo lồi (Keloid), sẹo quá phát (Hypetrophic scar), sẹo lõm do trứng cá (Acne Scar); Một số bệnh lý mạch máu trên da: Cherry hemangioma,

Angiokeratoma...; Tạo hình mũi trong bệnh lý Mũi sư tử (Rhinophyma).

- Một vài bệnh lý sắc tố như: Nevus of Ota, cafe-au-lait, Xăm thẩm mỹ (Tattoos)…

Việc điều trị nhờ kỹ thuật laser đã loại bỏ tổn thương bệnh lý khá tốt, trả lại cho da một vẻ đẹp thẩm mỹ đạt yêu cầu.

Thiết bị laser CO_2 40/45W của LASERME, VN;Laser Nd-YAG MEDILAS2 của MMB, Đức.

2.2. Laser Nd - YAG

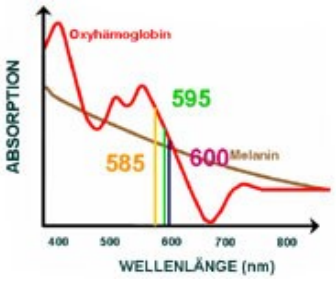
Laser Nd-YAG MEDILAS2 của hãng MMB, CHLB Đức là laser phẫu thuật, bước sóng 1064 nm, chế độ hoạt động: liên tục, công suất phát tối đa: 120W. Tia Laser được dẫn truyền qua hệ thống quang sợi mềm vì vậy rất thuận tiện cho việc điều trị, đặc biệt là các tổn thương bệnh lý nằm trong các vùng khe, hốc của cơ thể. Laser này sử dụng rất tốt trong phẫu thuật nội soi. Bước sóng 1064 nm được Hemoglobin trong máu và sắc tố Melamin hấp thu mạnh. Do vậy, chúng tôi đã sử dụng Laser Nd-YAG trong điều trị một số bệnh lý sau : Các thể u mạch máu (Hemangiome), một số loại sẹo xấu như sẹo lồi (Keloids) sẹo quá phát (Hypetropic)...

2.3. Pulsed- Dye Laser (laser màu xung)

Laser màu chúng tôi đã sử dụng là Laser màu DERMOBEAM 2000 của hãng DEKA, Italia chế tạo. Đây là một loại Laser rất thích hợp cho ứng dụng phẫu thuật - thẩm mỹ. Bước sóng của laser này là 595 nm, độ dài xung có thể thay đổi từ 0,5 - 40 ms. Năng lượng cực đại: 3 J. Vì Laser này có bước sóng được hấp thu mạnh bởi

Hemoglobin và sắc tố Melamin, do vậy, nó được ứng dụng trong điều trị các bệnh lý có tăng sinh mạch máu như các loại u mạch máu phẳng (Port Wine Stain), các sẹo quá phát (Hypertropic), sẹo lồi (Keloid), đặc biệt là các sẹo mới cắt chỉ sau phẫu thuật (dùng Laser mầu để dự phòng sẹo lồi, sẹo xấu). Đặc biệt, Laser mầu được sử

Laser màu DERMOBEAM2000



Đường cong hấp thụ của Melanin và Oxy-hemoglobin

dụng hiệu quả trong kỹ thuật làm giảm các nếp nhăn trên mặt (Wrinkle Reduction), giảm các sắc tố (Melasma)...

Trung bình mỗi năm chỉ riêng tại Khu điều trị Laser của BVTW QĐ 108 có khoảng 3000 người được sử dụng kỹ thuật Laser trong điều trị và làm thẩm mỹ. Còn Bảng 2 là số lượng bệnh nhân đến điều trị hàng năm. Tổng hợp các kết quả điều trị từ tháng 1/2005 đến tháng 6 năm 2006 được cho trên bảng 3. Cũng xin lưu ý là số lượng bệnh nhân những năm sau này tăng không nhanh là do hạn chế của số lượng thiết bị, cán bộ y tế và diện tích cơ sở điều trị chưa đáp ứng được nhu cầu điều trị bằng laser của quân nhân và nhân dân.

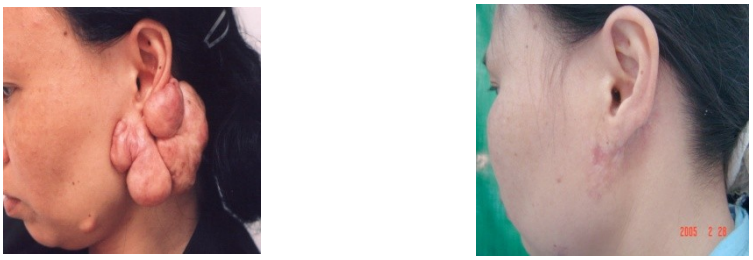
Bảng 2. Tổng hợp số bệnh nhân điều trị laser tại Khu điều trị Laser, BVTWQĐ 108, từ 1/2000 - 6/2006

Năm	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**1/6/2006**
Số bệnh nhân	1543	2763	3458	3469	3678	4334	3514

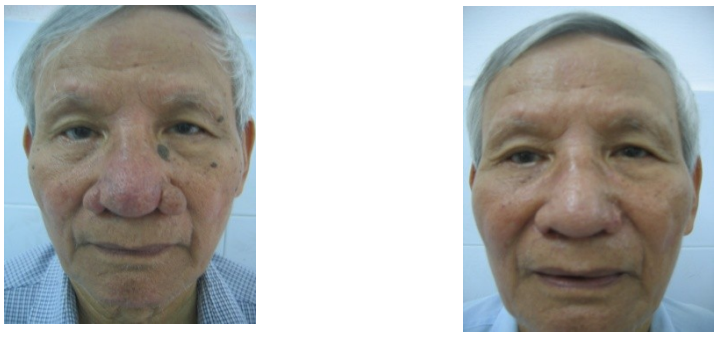
Bảng 3. Tổng hợp số liệu điều trị laser tại Khu điều trị Laser, BVTWQĐ 108, từ 1/2000 - 6/2006

STT	**Mặt bệnh**	**Số bệnh nhân điều trị**	**Tỷ lệ % khỏi (tốt)**
1	Các u nhỏ trên da (hạt cơm, đồi mồi,…)	15.485	95-97
2	Các u vàng ở mi mắt	268	>90
3	U tuyến mồ hôi quanh mi mắt	597	>90
4	Cỏc bệnh lý sắc tố da	941	>90
5	Các bệnh lý mạch mỏu da và niờm mạc (u mỏu, gión mạch,..)	1308	>85
6	Bệnh lý về sẹo (lồi, quỏ phỏt, ve mắt, cỏc sẹo xấu ác vùng,..)	1773	>85
7	Các bệnh về xăm trổ (xăm thẩm mỹ, xăm mỡnh,...)	292	>80
8	Các tổn thương dày sừng (chai tay, chai chân,…)	190	>90
9	Bệnh lý phụ khoa, hoa liễu (xựi mào gà,...)	207	>90
10	Các phẫu thuật thẩm mỹ khác (tẩy lông, sửa mũi sư tử,…)	93	>97

Nhận xét chung : Tác dụng điều trị bằng laser đã phát huy tối đa tác dụng trên các tổn thương sắc tố bẩm sinh hoặc mắc phải như: Bớt xanh đen (Nevus of Ota), tàn nhang (Freckle), ban vàng (Xanthelasma), vết màu càphê sữa (Cafe au lait spot), các tổ thương mạch máu ở da bẩm sinh như u mạch máu (Hemangioma), bớtt vang đỏ (Port-wine Stain) và một số tổn thương mạch máu da khác (Cutaneous Vascular Lesions). Theo y văn kinh điển, các tổn thương này cho đến nay là những bệnh khó điều trị bằng thuốc hoặc can thiệp ngoại khoa truyền thống. Kết quả điều trị cho khoảng 22.759 bệnh nhân trong 5 năm qua là khá tốt (từ 80 – 97 % tùy mặt bệnh). Đặc biệt, từ năm 2000 trở lại đây, với kỹ thuật Laser, chúng tôi đã giải quyết được một số mặt bệnh trước đây các phương pháp điều trị truyền thống thu được kết quả kém hoặc không kết quả. Điều này khẳng định một phần trình độ chẩn đoán, chọn laser phù hợp và phác đồ điều trị laser hợp lý của cán bộ Khoa y học thực nghiệm. Dưới đây là vài ví dụ khả quan của một số bệnh thường gặp nhờ điều trị laser phẫu thuật thẩm mỹ.



Bệnh nhân sẹo lồi dái tai điều trị bằng laser CO_2 (trước và sau điều trị)



Bệnh nhân điều trị Rinophyma bằng laser CO_2 (trước và sau điều trị)

Bệnh nhân u mạch máu phẳng điều trị bằng laser Nd-YAG (trước và sau điều trị)

3. Kết luận

Nhu cầu ứng dụng laser trong thẩm mỹ đang ngày càng phát triển ở Việt Nam (ở TP HCM hiện có hơn 1000 thẩm mỹ viện tư nhân sắn sàng ứng dụng những công nghệ mới. Tại Hà Nội cũng có vài trăm phòng mạch như vậy). Để nâng cao hiệu quả điều trị, đồng thời phổ biến công nghệ laser trong điều trị phẫu thuật tạo hình – thẩm mỹ nói riêng hay trong y học nói chung, các nhà vật lý, công nghệ và các bác sĩ cần có những phối hợp nghiên cứu – ứng dụng chặt chẽ và lâu dài để phát triển thiết bị, công nghệ và tăng cường ứng dụng. Nhà nước cần quan tâm thích đáng cho phát triển nhân lực (đào tạo, bồi dưỡng bác sĩ, y tá về kỹ năng sử dụng laser,…) song song với việc đầu tư nghiên cứu chế tạo các thiết bị laser y tế hiện đại. Nhiều chế độ phát laser khác nhau (xung siêu dài, xung cực ngắn), các loại laser khác nhau (bước sóng, năng lượng) đang được các bác sĩ và bệnh nhân mong đợi ở các nhà công nghệ laser của Việt Nam. Công nghệ và thiết bị laser mới, các phác đồ điều trị laser mới cho nhiều mặt bệnh khác đang là hy vọng của rất nhiều người.

Tài liệu tham khảo

1. A*lexandra Greeley,* "Cosmetic Laser Surgery: A High-Tech Weapon in the Fight Against Aging Skin", FDA Consumer magazine, **VOL. 34 NO. 3**, **May-June 2000, Ed:** U.S. Food and Drug Administration.
2. Michel JL., "Treatment of hemangiomas with 595 nm pulsed dye laser dermobeam", Eur J Dermatol. 2003 Mar-Apr; 13(2):136-41.
3. Bailin P.L et al. "Laser therapy of the skin: A review of principles and application", Octalaryngol, Clin North. Am 1990; 23 (1), 123
4. Parrish J.A. "Laser medicine and laser dermatology". J.Dermatol. 1990, 17 (10): 587.
5. M. Waner, "Recent developments in lasers and the treatment of birthmarks", Arch. Dis. Child. 2003; 88: 372-374.
6. Osama B. Meawad, "Selective heat therapy in cutaneous leishmaniasis: a preliminary experience using the 585 nm pulsed dye laser", Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology 8 (1997), 241 – 244.
7. Huang Zhi-gang, Han De-min, Wang Tong, Yu Zhen-kun, Ni Kin, Chen Xiao-hong, "Oncologic outcome of CO2 laser surgery for glottic carcinoma", Chin. Med. J. 2006; 119 (6); 510-513.
8. Các Kỷ yếu của "Hội thảo Quốc gia Lần thứ 2 về Nghiên cứu ứng dụng Laser y học", Hà Nội, 10/1993; "Hội thảo Ứng dụng Laser và Điện từ trường trong y học Lần thứ 4", T.p. HCM, 1997; "Hội nghị Quốc tế về sự phát triển ngành kỹ thuật Y sinh ở Việt Nam Lần thứ Nhất, T.p. HCM,7/2005.
9. Phạm Hữu Nghị và cộng sự. "Phẫu thuật các bệnh lý của da bằng Laser CO_2", Phẫu thuật tạo hình, Số 1, 1994.
10. Phạm Hữu Nghị, Nguyễn Bắc Hùng, Đỗ Duy Tính, Nguyễn Thế Hùng. "Nhân 32 trường hợp u mạch máu phẳng ở da vùng mặt cổ được điều trị bằng Laser CO_2". Y học thực hành, 1998 (Chuyên đề ứng dụng Laser và điện từ trường trong y học. LEMF' 4, 49 –51).
11. Nguyễn Thế Hùng, Phạm Hữu Nghị, Đỗ Thiện Dân, Nguyễn Bắc Hùng. "Khảo sát khả năng ứng dụng của Laser CO_2 phẫu thuật 10W". Y học thực hành, 1998 (Chuyên đề ứng dụng Laser và điện từ trường trong y học. LEMF' 87 –89).
12. Phạm Hữu Nghị, "Kết quả bước đầu ứng dụng laser Nd:YAG trong điều trị u mạch máu ở da trẻ em". Y học Việt Nam, 2004/Tập 303/Số đặc biệt tháng 10 (Chuyên đề: Răng hàm mặt và tạo hình).

TÍNH TOÁN CÔNG SUẤT BỨC XẠ UV CỦA ĐÈN HUỲNH QUANG

Trần Thị Thanh Vân, Lê Văn Hiếu, Vũ Hoàng Nam

Khoa Vật lý – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh
227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh

Tóm tắt: Công nghệ chế tạo đèn huỳnh quang có một ý nghĩa rất quan trọng trên thế giới. Tuy nhiên những loại đèn huỳnh quang truyền thống còn tồn tại một vài hạn chế. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng mô hình xấp xỉ 2 nhiệt độ điện tử để giải hệ các phương trình phi tuyến. Từ đó tìm được mật độ các trạng thái kích thích của Hg theo T_w và công suất bức xạ UV theo T_w , I. Các kết quả này sẽ là cơ sở cho những nghiên cứu về các loại đèn huỳnh quang. Đặc biệt là đèn huỳnh quang compact có thể khắc phục được những khó khăn đã đề cập ở trên.

1. Giới thiệu

1. Mô hình hai nhiệt độ điện tử.

Một hiện tượng thường xảy ra trong plasma nguyên tử ở nhiệt độ thấp với khí ion hóa yếu là hàm phân bố electron ở phần năng lượng cao bị khuyết. Sự kích thích các nguyên tử do va chạm với electron làm giảm động năng của electron do đó những electron này sẽ di chuyển từ vùng năng lượng cao sang vùng năng lượng thấp. Khi tần số va chạm giữa electron và electron không đủ lớn để bù lại sự mất mát của những electron năng lượng cao thì plasma không thể duy trì dạng hàm phân bố Maxwell.

Do những electron phần đuôi có một ý nghĩa quan trọng nên ở đây hàm phân bố electron theo năng lượng được chia làm 2 phần: phần thân với năng lượng nhỏ hơn ε_{12} (ngưỡng năng lượng kích thích thứ nhất của Hg) và phần đuôi với năng lượng lớn hơn ε_{12} . Để đơn giản đầu tiên chúng ta xét mô hình 2 nhiệt độ điện tử và giả sử rằng cả hai phần đều có dạng phân bố Maxwell nhưng với hai nhiệt độ khác nhau. đối với phần thân điều này là hợp lý bởi vì phần này chứa nhiều electron và những electron này không bị ảnh hưởng mạnh bởi các quá trình va chạm không đàn hồi. Đối với phần đuôi về mặt trực giác là không hợp lý nhưng nhiều tính toán đã chứng tỏ rằng phần đuôi có thể được xem gần đúng là hàm Maxwell.
Hàm phân bố electron theo năng lượng được cho bởi [1,2,3]:

$$f(\varepsilon) = 2\sqrt{\varepsilon/\pi}\begin{cases}(kT_e)^{-3/2}\exp[-\varepsilon/kT_e] & \varepsilon < \varepsilon_{12} \\ S(kT_t)\exp[-\varepsilon/kT_t] & \varepsilon > \varepsilon_{12}\end{cases} \qquad (1)$$

$$S = (T_e/T_t)^{-3/2}\exp\left[-\varepsilon_{12}\left(1/kT_e - 1/kT_t\right)\right] \qquad (2)$$

Với: T_e : nhiệt độ electron phần thân; T_t : nhiệt độ phần đuôi ; S:là thành phần làm cho hàm $f(\varepsilon)$ liên tục.

Theo [3], mối liên hệ giữa nhiệt độ phần thân và phần đuôi của electron thoả hệ thức : $$r_T = T_t/T_e = \left[1+\left(c_A N_{Hg}/2\ln\Lambda n_e\right)\left(kT_e/\varepsilon_{12}\right)^2\left(T_t/T_e\right)^2\right]^{-1}$$

trong đó $\ln\Lambda$ là logarit Coulomb, n_e: là mật độ electron; N_{Hg} mật độ hơi thuỷ ngân; $c_A = 0{,}79$.

1. Mô hình cột dương

Giả sử các quá trình sau đây đóng vai trò quan trọng trong việc xác định sự cân bằng về năng lượng trong cột dương phóng điện :

1. Quá trình kích thích và khử kích thích do va chạm với electron chỉ xảy ra ở các trạng thái 6^3P_1, 6^3P_2, 6^1P_1 , 6^3P_0 và trạng thái cơ bản 6^1S_0
2. Chỉ có các bức xạ cộng hưởng từ Hg 6^3P_1 (254 nm) và Hg 6^1P_1 (185nm)
3. Electron được sinh ra do sự ion hoá của nguyên tử Hg khi va chạm với electron và va chạm giữa các nguyên tử Hg với nhau.
4. Sự mất mát electron chủ yếu do khuếch tán lưỡng cực đến thành bình.

Các quá trình va chạm xảy ra trong cột dương có thể được mô tả như sau:

$$\frac{d}{dt}n_p(t) = \sum_i C_{ip} n_i n_e - \sum_i C_{pi} n_p n_e - S_p n_p n_e \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}n_q(t) = \sum_i C_{iq} n_i n_e - \sum_i C_{qi} n_q n_e - S_q n_q n_e - A^*_{qg} n_q \quad (2)$$

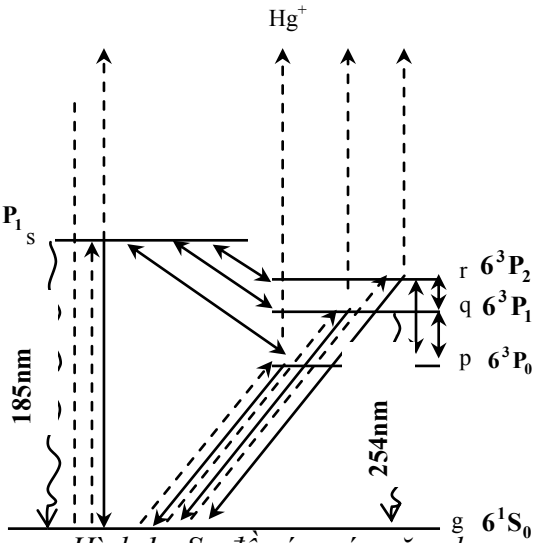
$$\frac{d}{dt}n_r(t) = \sum_i C_{ir} n_i n_e - \sum_i C_{ri} n_r n_e - S_r n_r n_e \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt}n_s(t) = \sum_i C_{is} n_i n_e - \sum_i C_{si} n_s n_e - S_s n_s n_e - A^*_{sg} n_s \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt}n_e(t) = \sum_i S_i n_i n_e - \frac{5.784}{R^2} D_a n_e \quad (5)$$

$$\frac{3}{2}k\frac{d}{dt}T_e(t) = \frac{J^2}{n_e^2 e\mu_e} - \sum_i \left(\frac{5}{2}kT_e + eV_{ie}\right) S_i n_i - \nu_e \frac{3m_e}{m_g} k\left(T_e - T_g\right) + \sum_{i\neq j} eV_{ij} C_{ij} n_i \quad (6)$$

$$(i, j = = p, q, r, s, g)$$



Hình 1 : Sơ đồ các mức năng lượng của Hg và Ar

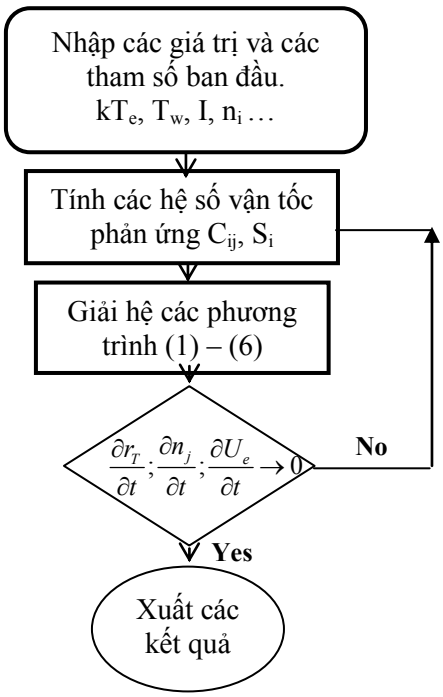
Phương trình (1)-(5) biểu diễn sự thay đổi mật độ của các trạng thái kích thích của thủy ngân và mật độ của electron tự do trong cột dương. Ở đây n_p, n_q, n_r, n_s và n_e là mật độ của các mức $Hg(6^3P_0), Hg(6^3P_1), Hg(6^3P_2), Hg(6^1P_1)$ và mật độ điện tử; Cij và S_j tương ứng là các hệ số vận tốc phản ứng hiệu dụng từ mức i ->j và hệ số ion hóa từ mức j; A^*_{ij} là xác xuất dịch chuyển hiệu dụng từ mức cộng hưởng xuống mức cơ bản, D_a là hệ số khuếch tán lưỡng cực; R là bán kính của ống phóng điện.

Tốc độ thay đổi năng lượng electron U_e được cho bởi phương trình (6), ở đây J là mật độ dòng, e là điện tích của electron, μ_e là độ linh động của electron, ν_e là tần số va chạm giữa electron và nguyên tử trung hòa, V_{ij} là thế kích thích và ion hóa giữa mức i và mức j, m_e và m_g là khối lượng của electron và nguyên tử trung hòa. Nhiệt độ khí được giả sử T_g=0,03eV.

Xác suất dịch chuyển hiệu dụng của các mức cộng hưởng $A^*_{ig} = g_i A_{ig}$,ở đây g_i là hệ số thoát [3,4,5]. Công suất bức xạ cộng hưởng trên một đơn vị dài P_i được xác định: $P_i = n_{ai} A^*_{ig} h\nu\pi R^2 \quad (i = q,s)$; Với $n_{ai} = 0{,}52 n_i$ là mật độ trung bình của mức cộng hưởng và $h\nu$ là năng lượng phôton.

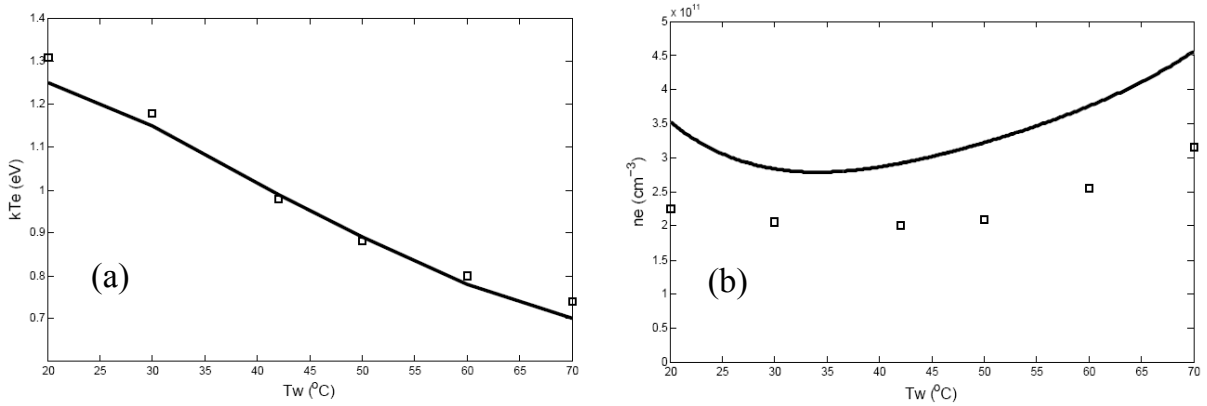
2. Thực nghiệm

2.1. Sơ đồ khối tính toán



2.2. Kết quả và bàn luận:

a) Sự phụ thuộc của nhiệt độ trung bình của electron T_e và mật độ trung bình của electron n_e theo nhiệt độ thành ống phóng điện được biểu diễn ở *hình 2*. Nhận thấy T_e giảm khi áp suất thủy ngân tăng, khi mật độ của thủy ngân lớn thì các electron có năng lượng trung bình nhỏ hơn vẫn duy trì quá trình iôn hóa.



Hình 2: Kết quả tính toán (—) và thực nghiệm (□)
(a) nhiệt độ electron theo T_w; (b) mật độ electron theo T_w
Điều kiện phóng điện: I = 0,4 A; P_{Ar} = 3Torr; R = 1,8 cm

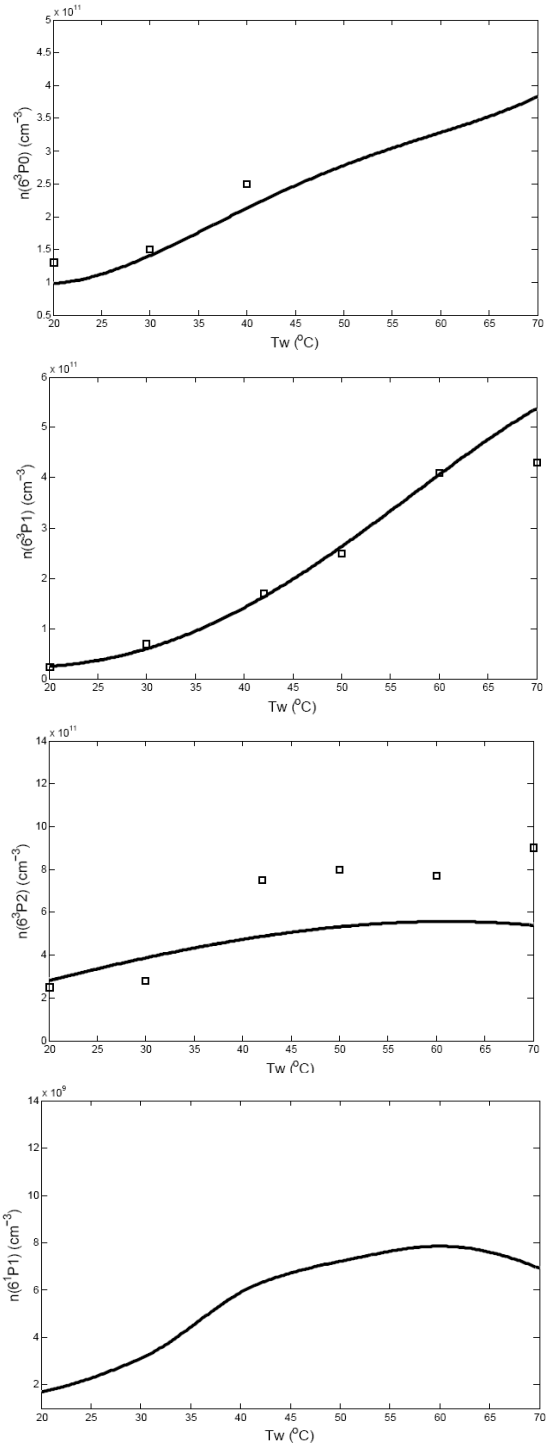
b) Mật độ trung bình của các mức kích thích $Hg(6^3P_0)$, $Hg(6^3P_1)$, $Hg(6^3P_2)$, $Hg(6^1P_1)$ được biểu diễn ở *hình 3*. Khi áp suất hơi thủy ngân tăng khoảng 100 lần trong vùng T_w, chúng ta thấy mật độ của các trạng thái siêu bền $Hg(6^3P_0)$, $Hg(6^3P_2)$ tăng rất chậm.

Ngược lại mật độ của trạng thái cộng hưởng $Hg(6^3P_1)$ tăng nhanh theo T_w. Điều này có thể được giải thích như sau:

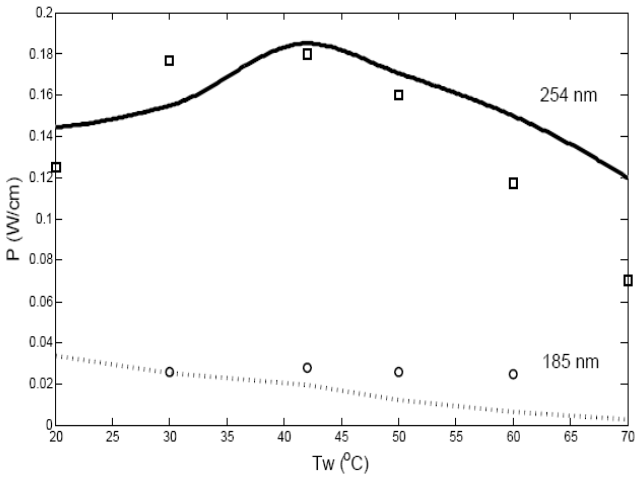
- Tốc độ kích thích do va chạm với electron về trạng thái này.
- Quá trình bẫy bức xạ cộng hưởng.

Kết quả là mật độ của trạng thái $Hg(6^3P_1)$ tăng nhanh khi mật độ thủy ngân tăng.

- Ở nhiệt độ thấp (mật độ thủy ngân thấp) mật độ của trạng thái $Hg(6^1P_1)$ tăng chậm tương tự những trạng thái cộng hưởng khác do ảnh hưởng của quá trình bẫy bức xạ. Khi T_w tăng xác suất dịch chuyển hiệu dụng giảm dần về giá trị ổn định. Mật độ trạng thái (6^1P_1) và (6^3P_2) được sinh ra chủ yếu là do kích thích từng bậc (do va chạm với điện tử) và mất đi do chúng va chạm với nhau.



Hình 3: Kết quả tính toán (+)và thực nghiệm (□)[6] mật độ các trạng thái kích thích của Hg thay đổi theo nhiệt độ thành bình.



Hình 4 : Kết quả tính toán (—) và thực nghiệm (□,o) công suất bức xạ theo T_w

c. Công suất bức xạ UV được biểu diễn ở *hình 4*. Giá trị lớn nhất là ở gần $T_w \sim 40^0C$. Giá trị cực đại này là kết quả của sự kết hợp ba yếu tố:

+ Mật độ nguyên tử thủy ngân (là hàm phụ thuộc duy nhất vào nhiệt độ thành ống T_w)

+ Tốc độ kích thích.

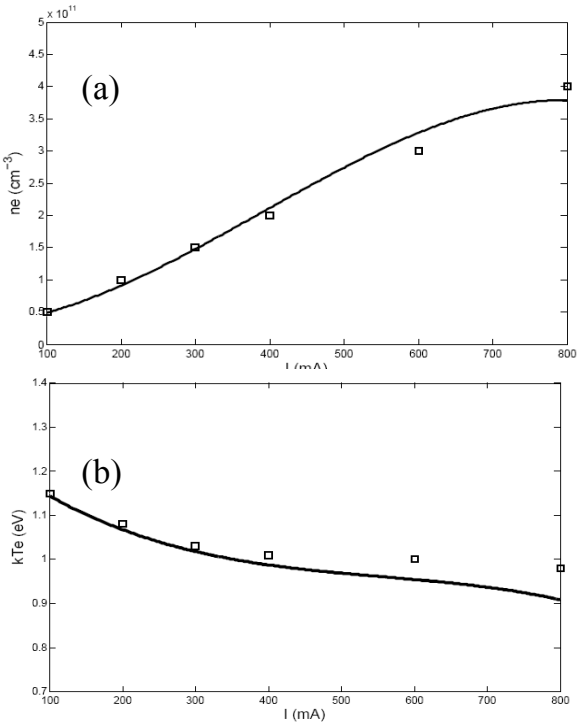
+ Quá trình bẫy của các bức xạ cộng hưởng. Nhận thấy rằng, khi nhiệt độ T_w thấp, có rất ít các nguyên tử thủy ngân bị kích thích, do đó công suất bức xạ UV thấp. Khi áp suất thủy ngân cao hơn áp suất hơi ở ~40^0C s ẽ

Sự phụ thuộc của nhiệt độ electron trung bình và mật độ electron theo dòng phóng điện được biểu diễn bởi *hình 5*.

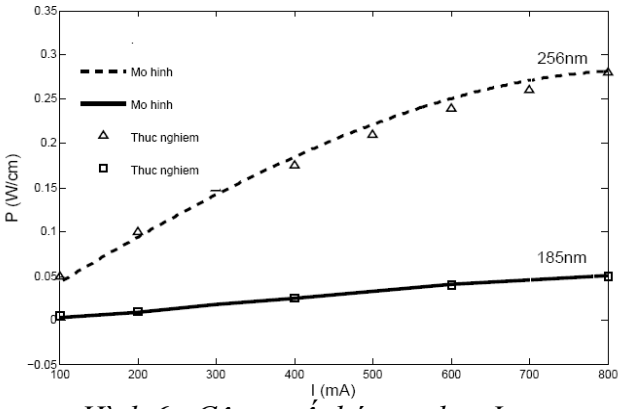
- Nhiệt độ electron khi I = 0,8A nhỏ hơn gần 25% so với nhiệt độ electron khi I = 0,1A, nhưng mật độ electron lại tăng tuyến tính với cường dòng phóng. Điều này cho thấy nếu mật độ electron trong cột dương cao thì sự phóng điện có thể được duy trì ở nhiệt độ electron thấp hơn. Khi mật độ electron cao hơn làm cho hàm phân bố có dạng gần Maxwell tức là mật độ electron ở phần đuôi tăng lên và làm tăng tốc độ ion hóa.

xảy ra quá trình bẫy bức xạ UV, điều này sẽ giới hạn công suất bức xạ UV phát ra.

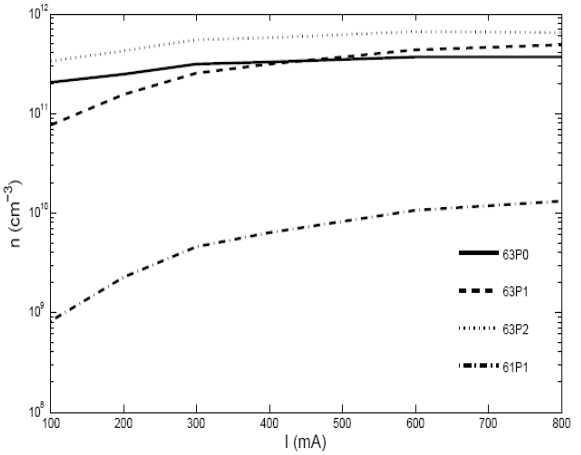
Khi thay đổi thông số cường độ dòng phóng, chúng tôi giữ các thông số như sau:



Hình 5 : Kết quả tính toán (—) và thực nghiệm (□)
(a) nhiệt độ electron theo I
(b) mật độ electron theo I



Hình 6 : Công suất bức xạ theo I



Hình 7 Mật độ các trạng thái kích thích của Hg thay đổi theo I

P_{Ar} = 3Torr, P_{Hg} = 7,5 mTorr; R = 1,8 cm; trong khi đó dòng phóng điện thay đổi từ 0,1 – 0,8A .

Mật độ các trạng thái kích thích của Hg và cường độ dòng phóng được biểu diễn trong *hình 7* . Mật độ các trạng thái nửa bền vững ít phụ thuộc vào dòng có kết quả tốt so với thực nghiệm. Mật độ các trạng thái cộng hưởng tăng khi dòng phóng tăng, đối với trạng thái 6^3P_1 thì đường biểu diễn gần tuyến tính trong khi đó trạng thái 6^1P_1 có dạng tuyến tính

- Công suất bức xạ UV tăng khi cường độ dòng phóng tăng.

3. Kết luận

Giải hệ các phương trình mật độ các mức kích thích của Hg, mật độ và năng lượng electron bằng mô hình hai nhiệt độ electron, chúng tôi thu được một số kết quả sau:

- Tính được sự phụ thuộc mật độ các mức 6^3P_0, 6^3P_1, 6^3P_2 và 6^1P_1 theo nhiệt độ thành ống T_w (tức là theo áp suất thuỷ ngân P_{Hg}) và theo cường độ dòng phóng điện I. Kết quả thu được phù hợp tốt với thực nghiệm và các tài liệu tham khảo [7,8,9,10].
- Sự phụ thuộc của công suất phát của các bức xạ cộng hưởng theo các thông số ngoài (T_w, I) phù hợp tốt với thực nghiệm và các tài liệu tham khảo [7,8,9,10].

Tài liệu tham khảo

1. W.L.Morgan, L.Vriens, J.Appl.Phys. 51(1980), 5300
2. K.Wani, J.Appl.Phys. 83 (1988), 5683
3. A.Hartger, J.A.M.van der Mullen, J.Appl.Phys.D 34(2001), 1907
4. K.Wani, J.Appl.Phys. 68 (1990), 5052
5. T.Holstein, Phys.Rev. 83(1951), 1159
6. F.A.Uvarov, V.A.Fabrikant, Opt.Spectrosc. 18(1965), 541
7. G.M.Petrov, J.L.Giuliani, J.Appl.Phys. 94 (2003), 62
8. M.Koedam, A.A.Kruithov, Physica (Amsterdam). 28(1962), 80
9. B.T.Barnes, J.Appl.Phys. 31 (1960), 852
10. W.Verweij, Physica (Amsterdam). 25(1959), 980

CACULATING UV EMISSION POWER OF FLOURESCENT LAMP

Tran Thi Thanh Van, Le Van Hieu, Vu Hoang Nam

Department of Physics, College of Natural Sciences, VNU-HCM

Fluorescent lamps account for a significant part of the world's light production. Nowaday, most of us have been using the traditional standard fluorescent lamp. However, these lamps have two main disadvantages.

These disadvantages will be improved when we use the compact fluorescent lamps. In this article, we bring out the model of this type by using a 2 electron – temperature approximation to solve nonlinear equations system.

Here, we divide the electron energy distribution function into two parts: the bulk part with electron energies below ε_{12} and a tail part for energies above ε_{12}

ε_{12}: the excitation threshold of the mercury atom

We have received results from solutions

1. Determining populations of Hg excited states vs wall temperature
2. Radiation power of the imprisoned resonance radiations from $Hg\,6^3P_1$ (254nm) and $Hg\,6^1P_1$ (185nm) levels vs discharge current and wall temperature

Conclution: The results will be basis for reseachs about other flourescent lamps. Specially, the compact flourescent lamps can overcome difficulties, which refer above.

MỤC LỤC TÁC GIẢ

Lê Thị Quỳnh Anh	**367**	**Đặng Xuân Cự**	**442**
Lê Lan Anh	**383**	**Đỗ Thiện Dân**	**538**
Đoàn Tùng Anh	**418**	**Ngô Xuân Đại**	**39**
Nguyễn Tuấn Anh	**442**	**Khúc Quang Đạt**	**159**
Trần Thế Anh	**520**	**Huỳnh Thành Đạt**	**79, 105, 110, 116, 371**
Trần Kim Anh	**100, 219**	**Yaacob Mat Daud**	**242**
Phạm Văn Bền	**127, 120, 406**	**Nguyễn Văn Đến**	**105, 110, 116, 367, 371**
J.Bernard	**261, 339**	**Nguyễn Năng Định**	**57**
Phan Thị Ngọc Bích	**182**	**L. Ducharne**	**234**
Đỗ Danh Bích	**74, 193**	**Trần Thị Ngọc Dung**	**248, 277**
Noriah Bidin	**239, 242**	**Phan Tiến Dũng**	**144, 148**
Phạm Thanh Bình	**321**	**Pham Hong Duong**	**389**
Nguyễn Thế Bình	**298, 454, 488**	**Vũ Thị Thùy Dương**	**159**
Lê Thị Thanh Bình	**62, 84**	**Vũ Dương**	**315, 459**
Lê Thanh Bình	**476**	**G. Erbert**	**267**
Nguyễn Thanh Bình	**62, 84**	**E. Frejafon**	**234**
Nguyễn Thanh Bình	**344**	**S. Geffroy**	**234**
Philippe Brechignac	**488**	**Lâm Thị Kiều Giang**	**219, 344**
O. Brox	**267**	**Lê Hồng Hà**	**45**
Ngô Quốc Bưu	**383**	**Nguyễn Thị Thanh Hà**	**74**
Đào Trần Cao	**321**	**Võ Thị Thu Hà**	**138**
Trần Thị Châm	**321, 327**	**Vũ Thị Thái Hà**	**204**
N. Chanh	**176**	**Nguyễn Thị Ngọc Hà**	**494, 500**
T. Chartier	**254**	**Nguyễn Xuân Hải**	**122**
Huỳnh Thị Bảo Châu	**122, 138**	**Nguyễn Thị Quý Hải**	**204**
Trần Thị Kim Chi	**208**	**Lê Bá Hải**	**213**
Nguyễn Thị Phương Chi	**447**	**Lương Vũ Hải Nam**	**424**
Nguyễn Hữu Chí	**132, 199**	**Nguyễn Thị Thu Hằng**	**94**
Vũ Đức Chính	**213**	**Nguyễn Thị Hằng**	**298**
Tran Ba Chu	**350, 361, 512**	**Mai Hồng Hạnh**	**532**
Đỗ Ngọc Chung	**333**	**Huỳnh Kỳ Hạnh**	**138, 148**
Phan Thành Công	**51**	**Nguyễn Đức Hảo**	**228**

Nguyễn Văn Hảo **298, 454**
Nguyễn Thị Thục Hiền **39**
Phạm Ngọc Hiền **79**
Trần Quang Hiền **228**
Phạm Trọng Hiền **350**
Võ Mai Như Hiếu **378**
Trương Kim Hiếu **494, 500, 506**
Lê Văn Hiếu **132, 228, 544**
Nguyen Van Hoa **512**
Trần Duy Hoà **494**
Đỗ Quang Hòa **315, 459**
Đinh Văn Hoàng **532**
Lục Huy Hoàng **74, 94, 193**
Huỳnh Sa Hoàng **506**
Phạm Văn Hội **321, 327**
Trần Thị Hồng **224**
Lê Văn Hồng **176, 187**
Lê Tài Huấn **79**
Trần Hữu Hùng **79**
Nguyễn Thế Hùng **538**
Lê Vũ Tuấn Hùng **110, 116**
Nguyễn Văn Hùng **74, 94**
Nguyễn Đình Hưng **193**
Phạm Hồng Hưng **482**
Nguyễn Đại Hưng **303, 315, 488**
Phùng Thị Hương **45**
Đào Quốc Hương **90**
Ngô Thu Hương **171**
Nguyễn Thanh Hường **344**
Bùi Huy **321**
Lê Quang Huy **321**
Bùi Thế Huy **122, 138**
Trịnh Đình Huy **315, 488**
Totaro Imasaka **459**
Phạm Đình Khang **122**
Nguyễn Cao Khang **193**
Vũ Hữu Khánh **520**
Đỗ Quốc Khánh **303, 488**
Lê Duy Khánh **62, 84**
N. V. Khiêm **176**
Lê Hồng Khiêm **430**
Đinh Xuân Khoa **315**
Văn Hồng Khôi **199**
Giang Mạnh Khôi **284, 309**
Nguyễn Thế Khôi **51, 68, 74, 94, 193, 394**
Vương Trung Kiên **506**
A. Klehr **267**
Lê Phước Lâm **447**
Nguyễn Đình Lãm **74**
Bùi Thị Thanh Lan **430**
Chu Van Lanh **356**
Nguyễn Quang Liêm **208**
Nghiêm Thị Hà Liên **159**
Nguyễn Thị Thúy Liễu **165**
Huỳnh Quang Linh **435**
Trịnh Thị Loan **45**
Bùi Văn Loát **412**
Đinh Xuân Lộc **100**
Phạm Duy Long **57**
Phan Thế Long **165**
Nguyễn Ngọc Long **39, 45, 62, 84, 204**
Phạm Long **488, 538**
Vũ Văn Lực **261, 339, 424**
Mai Luu **361**
Nguyễn Trọng Lưu **447**
Bùi Minh Lý **378, 383**
D.H. Manh **176**
Đặng Đức Mạnh **459**
Hoàng Đức Mạnh **350, 520**
Vũ Doãn Miên **344**
Nguyễn Quang Miên **412**
Nguyễn Văn Minh **187**
Phạm Hồng Minh **315**
Pham Hoang Minh **389**

Lê Hữu Minh **538**
Lê Quốc Minh **100, 344**
Mẫn Hoài Nam **100**
Nguyễn Thành Nam **254**
Vũ Hoàng Nam **544**
Lương Vũ Hải Nam **261, 339**
Đinh Thị Phương Nga **94**
Phạm Thu Nga **213**
Phạm Hữu Nghị **538**
Võ Trọng Nghĩa **464**
Nguyễn Xuân Nghĩa **159, 165, 187, 213**
Nguyễn Trọng Nghĩa **303, 488**
Vũ Thị Nghiêm **344**
Phạm Kim Ngọc **199**
Lê Văn Ngọc **79, 105**
Phạm Gia Ngữ **90**
Hà Công Nguyên **424**
Trần Thị Thu Nhi **228**
Trần Hồng Nhung **159**
Nguyễn Hồng Nhung **476**
Nguyễn Thị Thu Oanh **144**
P.T. Phong **176**
Phan Việt Phong **57, 344**
Giang Văn Phúc **110**
Phan Vĩnh Phúc **182**
Nguyễn Xuân Phúc **176**
Trần Thị Phúc **339, 418, 424**
Nguyễn Thanh Phương **267**
Lê Quang Phương **303**
Nguyễn Sỹ Phượng **74**
Rabia Qindeel **242**
Nguyễn Hữu Quản **219**
Trịnh Đức Quang **224**
Vũ Xuân Quang **144, 224, 394**
Nguyễn Thanh Nhật Quang **228, 367**
Ho Quang Quy **356, 361, 367, 512**
Đỗ Thị Sâm **51, 68**
Lê Văn Thanh Sơn **224**
Đặng Ngọc Sơn **520**
Đoàn Hoài Sơn **303, 315**
Nguyễn Văn Sửu **400**
Nguyễn Chí Tâm **199**
Trần Thị Tâm **333**
Phạm Thanh Tâm **500**
Nguyễn Văn Tảo **400**
Đinh Sơn Thạch **470**
Trần Minh Thái **248, 277**
Nguyễn Đức Thắng **520**
Nguyen Duc Thanh **389**
Ngô Mai Thanh **482**
Đặng Văn Thành **57**
Trần Đăng Thành **187**
Ngô Quang Thành **144, 224, 394, 400**
Nguyễn Trọng Thành **153, 224, 394**
Nguyễn Tất Thành **159, 344**
Tạ Quang Thao **144**
Nguyễn Mạnh Thảo **482**
Trần Minh Thi **51**
Trịnh Đức Thiện **51**
Lê Trọng Thiếp **350**
Phạm Văn Thìn **298**
Phạm Vũ Thịnh **418**
Vũ Thị Hạnh Thu **132,199**
Nguyễn Đình Thuất **383**
Huỳnh Thị Thu Thuỷ **435**
Ứng Thị Diệu Thúy **208**
Chu Đình Thúy **430**
Nguyễn Thanh Thủy **132**
Phạm Thị Thủy **208**
Nguyễn Thị Thu Thủy **476**
Nguyễn Minh Thủy **51, 68**
Nguyễn Duy Tiến **406**
Trần Quốc Tiến **261, 291**

Jens W. Tomm **291**
C.Q. Trần **464**
Nguyễn Ngọc Thùy Trang **105**
Nguyễn Thu Trang **153**
G. Tränkle **267**
T.D. Trọng **176**
Nguyen Hoang Truc **371**
Le Van Truc **371**
Đinh Văn Trung **273**
Đặng Quốc Trung **333**
Dương Thành Trung **344**
Trần Quang Trung **464**
Tran Ngoc Truoi **361**
Đinh Công Trường **132**
Phạm Văn Trường **261**
Dương Vũ Trường **298, 454**
Le Minh Tuan **356**
Nguyen Anh Tuan **454**
Tạ Văn Tuân **284, 309**
Nguyễn Quốc Tuấn **327**
Lê Huy Tuấn **538**
Trần Tuấn **79, 105, 132, 199**
Lê Văn Tuất **400**
Tống Văn Tuất **138, 148**
Lương Tiến Tùng **94**
Lê Thị Cát Tường **182, 219**
Vũ Phi Tuyến **153**
Lê Hiệp Tuyển **447**
Trương Thị Minh Uyên **435**
Trần Thị Thanh Vân **378, 544**
Vũ Quốc Việt **138, 148**
Hà Xuân Vinh **138, 327**
Nguyễn Vũ **219**
Lê Hồng Vũ **506**

DANH SÁCH CÁC BÀI ĐƯỢC ĐĂNG TRONG TẠP CHÍ
"ASEAN Journal of Technology and Development"

SPIN-POLARIZED PHOTOCURRENT THROUGH QUANTUM DOT PHOTODETECTOR
Nguyen Van Hieu and Nguyen Bich Ha,
Vietnames Academy of Science and Technology, Vietnam

PHYSICAL AND CHEMICAL IDENTIFICATION OF MANUFACTURED NANOPARTICLES IN AMBIENT ATMOSPHERE USING LIBS TECHNIQUE
T. Amodeo, M. Baudelet, M. Attoui, O. Le Bihan, J. Yu and E. Frejafon
INERIS, French institute for industrial and ambient risk assessment, France

SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE STUDIES ON ZINC OXIDE NANOWIRES
Nguyen Ngoc Long, Ngo Xuan Dai, Nguyen Thi Thuc Hien
Center for Materials Science, Hanoi University of Science, Vietnam National University, 334 Nguyen Trai Road, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

ANALYSIS ON THE INTERFACE EFFECT OF ZNSE/CDSE MULTILAYER SYSTEM
Yong Woo Jung and Young Dong Kim
Deptartment of Physics and Research Institute for Inforamtion Sciences, Kyung Hee University, Seoul, Korea

CO CLUSTER FORMATION IN TIO_2 DMS AND A METHOD OF ESTIMATION
Le Van Hong, Ngo Thi Hong Le, Nguyen Chi Thuan, Nguyen Van Dai, Nguyen Xuan Phuc
Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau-Giay, Ha Noi.

OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF OPTICAL THIN FILMS WITH VARIOUS COLUMNAR MICROSTRUCTURES
Seouk-Hoon Woo, Yong Jun Park, and Chang Kwon Hwangbo
Department of Physics, Inha University, Incheon 402-751, Republic of Korea

LUMINESENCE AND ENERGY TRANSFER OF Y_2O_3 NANOCOLLOIDAL CONTAINING RARE EARTH IONS
T. Kim Anh, L.T.Kieu Giang, N.Vu, T.T.Kim Chi, M.Hoai Nam, T.Tien Dat, L.Dac Tuyen and L.Quoc Minh

MAGNETO-OPTIC PROPERTIES AND OXIDATION/REDUCTION OF ULTRATHIN MAGNETIC FILMS: FE FILMS ON PT(111)
T.-U. Nahm
Department of Physics and Quantum Photonic Science Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

PECULIAR OPTICAL PROPERTIES OF Co_2MnGa ALLOYS
Joo Yull Rhee, Y. V. Kudryavtsev, K. W. Kim, and Y. P. Lee
BK21 Physics Research Division and Institute of Basic Science, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

TUNNELING RESONANCE IN NANO-OPTICS
Q-Han Park
Department of Physics, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

HIGH-CONCENTRATION Er^{+3}- DOPED ALUMINOSILICATE GLASS TOROIDAL MICROCAVITY LASERS: FABRICATION AND OPTICAL PROPERTIES
Pham Van Hoi, Ha Xuan Vinh, Chu Thi Thu Ha, Pham Thu Nga, Nguyen Thu Trang, Bui Van Thien

National Key Laboratory for Electronic Materials and Device,VAST

EUROPIUM SILICATE THIN FILMS FABRICATED BY RF MAGNETRON SPUTTERING AND THERMAL TREATMENT
Young chul shin, Eun hong kim, and Tae geun kim
School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul, Korea

CONTRAST AGENTS FOR MAGNETIC RESONANCE IMAGING BASED ON FERRIT NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY WET-CHEMICAL METHOD.
Tran Hoang Hai, Le Hong Phuc, Doan Thi Kim Dung, Nguyen Thi Le Huyen, Bui Duc Long, Le Khanh Vinh, Nguyen Thi Thanh Kieu, Vu Thi Sarin, Ly Kha Minh and Massanori Abe
Ho Chi Minh City Institute of Physics,01 Mac Dinh Chi, Dist 1, Ho Chi Minh City,Vietnam

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF POLY(PARA-PHENYLENEVINYLENE)
Pham Thi Minh Chau, Jung Il Jin
Institute of Geography- Vietnamese Academy of Science and Technology

EXPERIMENTAL STUDY OF 3D SELF-ASSEMBLED PHOTONIC CRYSTALS AND COLLOIDAL CORE-SHELL SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS
Pham Thu Nga, Pham Thai Cuong, Vu Duc Chinh, Nguyen Xuan Nghia,Nguyen Nhu Dat, Dao Nguyen Thuan, Chu Viet Ha, Đỗ Thuy Chi, Nguyễn Viết Huy, Le Lan Anh, C. Barthou, P. Benalloul, M. Romanelli, A. Maître
Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology

FABRICATION & INVESTIGATION ZnO NANO STRUCTURES ON Al_2O_3 SUBSTRACTES BY MOCVD
Nguyen Thanh Binh, Vu Thi Bich, Bui Thi Thu Hoai, Y. Segawa
Institute of Physics & Electronics, VAST, 10 Daotan, Badinh, Hanoi

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF SOME CONDUCTING POLYMERS USED FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE (OLED)
Tran Chung Thuy, Nguyen Nang Dinh, Dang Van Thanh
Pedagogical College, University of Thai-Nguyen

OPTICAL PROPERTIES OF ZnO:CO FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD
Luc Huy Hoang, Nguyen The Khoi, Nguyen Trong Dung, W. Pacuski, Luong Tien Tung and Nguyen Van Hung
Faculty of Physics, Hanoi University of Education, Hanoi, Vietnam

PHOTOLUMINESCENCE OF ZnO NANOSTRUCTURE PREPARED BY CATALYST - ASSISTED VAPOR - LIQUID - SOLID TECHNIQUE
Tran Thi Quynh Hoa, Ta Dinh Canh, Nguyen Ngoc Long, Nguyen Viet Tuyen and Nguyen Duy Phuong.
Faculty of Physics, Hanoi University of Science, Hanoi, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi

CVD PREPARED Mn-DOPED ZnO NANOWIRES
T. L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, and N. X. Nghia
Microstructures Group, Department of Physics, University of Bristol, United Kingdom

SYNTHESIS AND OTICAL PROPERTIES OF CdS:Mn^{2+} AND CdS:Mn^{2+}/ZnS CORE/SHELL QUANTUM DOTS
Chu Viet Ha, Vu Thi Hong Hanh, Vu Thi Kim Lien, Vu Duc Chinh, Pham Thai Cuong, Pham Thu Nga, C. Barthou, P. Benalloul
Thai Nguyen Pedagogical University, Luong Ngoc Quyen Road, Thai Nguyen, Vietnam.

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PEROVSKITE $La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$ SOLID ELECTROLYTE THIN FILMS MADE BY ELECTRON BEAM DEPOSITION

Le Dinh Trong, Pham Duy Long, Vu Van Hong, Nguyen Nang Dinh
Faculty of Physics, Hanoi Pedagogical University No. 2

WHISPERING GALLERY MODE LASERS IN ERBIUM/YTTERBIUM CODOPED PHOSPHATE GLASSES

Tran Thi Tam, Dang Quoc Trung, Le Huu Minh, Tran Anh Vu, Do Ngoc Chung and Patrice Feron
Faculty of Engineering Physics and Nano-Technology, College of Technology, Ha Noi, E3 144 XuanThuy str., Caugiay, Hanoi

EXPERIMENTAL OBSERVATIONS OF FOUR-WAVE MIXING IN OPTICAL SEMICONDUCTOR AMPLIFIER (SOA)

Vu Doan Mien, Vu Thi Nghiem, Tong Quang Cong
Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet st., Cau Giay, Hanoi, Vietnam

PREPARATION OF THE SINGLE MODE PLANAR OPTICAL SPLITTER MODULES AND THEIR CHARACTERIZATIONS

Vu Doan Mien, Vu Thi Nghiem and Pham Van Truong
Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang Quoc Viet st., Cau Giay, Hanoi, Vietnam

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF DIODE-PUMPED PASSIVELY Q-SWITCHED Nd: YVO_4 LASERS USING Cr^{4+}: YAG CRYSTAL AS SATURABLE ABSORBER

Nguyen Trong Nghia, Do Quoc Khanh, Trinh Dinh Huy, Le Thi Thanh Nga and Nguyen Dai Hung
Centre for Quantum Electronics, Institute of Physics and Electronics, VAST

DURATION LIMIT OF LASER PULSES EMITTED FROM A Ce-DOPED CRYSTAL, SHORT CAVITY

Le Hoang Hai, Nguyen Dai Hung, Hoang Huu Hoa Alex V. Quema, Nobuhiko Sarukura
Le Quy Don University of Engineering. 100 Hoang Quoc Viet Str. Hanoi, Vietnam

SEMICONDUCTOR SATURABLE ABSORBER MIRROR (SESAM) USED FOR THE GENERATION OF PASSIVELY MODE - LOCKED ULTRALSHORT Nd: YVO_4 LASER PULSES

Do Quoc Khanh, Nguyen Trong Nghia, Le Thi Thanh Nga, Pham Long and Nguyen Dai Hung
Center for Quantum Electronics, Institute of Physics and Electronics (VAST)

STRAIN SENSORS USING FIBER BRAGG GRATING TECHNOLOGY

Tran Anh Vu , Dang Quoc Trung , Le Huu Minh, Do Ngoc Chung , Tran Thi Tam
Institute of Materials Science, 18 Hoang Quoc Viet Road , Cau Giay, Hanoi

IMPROVEMENT OF TEMPERATURE SENSITIVITY OF FIBER-BRAGG-GRATING SENSORS USING LARGE THERMAL EXPANSION COEFFICIENT MATERIAL SUBSTRATES

Nguyen Thu Trang, Do Thanh Huu[c], Pham Thanh Binh, Ha Xuan Vinh, Chu Thi Thu Ha, Pham Van Hoi
National Key Laboratory for Electronic Materials and Device, Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology