CAPACITIVE MEASUREMENT OF CATHODE FALL IN FLUORESCENT LAMPS UNDER LOW FREQUENCY OPERATION

L. A. Tu^a, P. H. Duong^a, D. X. Thanh^a, P. H. Chi^a, N. D. Thang^b

^{a)} Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang Quoc Viet Str., Hanoi, Vietnam ^{b)} Rang Dong Light Source & Vacuum Flask JSC (RALACO), 87-89 Ha Dinh Str., Hanoi, Vietnam *E-mail: tula@ims.vast.ac.vn*

Abstract. The influence of cathode fall voltage on the lifetime of the electrode of fluorescent lamps (and thus the lamp itself) is well investigated and reported. Various methods were studied and apparatus were developed for measuring this important factor. Based on the de facto method for making capacitive measurements of cathode fall in operating fluorescent lamps, the principles of the method were restudied, disadvantages and causes were revised. New mechanical and electronic techniques were adopted to improve the stability and precision of the whole system: double capacitive probe, input impedance bootstrapping, active shielding. A highly stable measurement system was built with capability of fully automated measuring, monitoring/tracking and storing values of cathode fall voltage of fluorescent lamps over their operating time.

Keywords: low pressure discharge lamp, cathode fall voltage, capacitive measurement, automated measurement.

1. Introduction

The role of a cathode in a fluorescent lamp is injecting electron current into the discharge and collecting ions, which are generated in the negative glow near the cathode. Most of current at the cathode (at its operating temperature) is caused by thermionic emission of electrons. There is an accelerating field immediately in front of the cathode, penetrating into the negative glow which is provided by an ion space charge in the cathode sheath. The potential drop over this field is known as the "cathode fall". The emitting capability of the cathode is greatly enhanced by the presence of the accelerating field at the cathode surface.

If for any reason the cathode does not provide enough thermionic emission to maintain the discharge (pure quality of cathode emission powder coating, lamp discharge current is lower then normally operating condition, etc.) the cathode fall will be increased to compensate for that and ions will reach the cathode with higher energy. As a negative effect, this will increase the sputtering rate of cathode emissive material, damage the filament and shorten the lamp life. Normally, the cathode fall is of the order of ten volts and only mercury ions will be collected by the cathode. At the cathode fall voltage lower than 11.5 V, the cathode is "cooled down" as electrons leave the cathode and the net power input to the cathode is negative [1]. Beyond this value, ion bombardment will heat the cathode up and it is assumed that damage to the cathode would start. If the cathode fall exceeds 15.76 V, argon atoms will be ionized and argon ions will also bombard the cathode. If the cathode fall exceeds the "disintegration voltage" (about 16 V), incoming ions will hit the cathode with sufficient energy to sputter surface atoms.

Therefore, measurement of the cathode fall voltage of a fluorescent lamp under specific operating condition is provided as one among other means to predict early failure of the lamp. To do this, several methods have been proposed and experimental setups have been established to demonstrate the methods.

J.F. Waymouth has described one of the very early and basic measurements of cathode fall [1]. Latter, Y. Wantanabe and S. Murayama was adopting this technique in an experiment of investigating cathode and anode fall of fluorescent lamps under DC operation and operating frequencies of 50 Hz and 45 kHz [2]. This method involves the use of a lamp equipped with

Langmuir probes and would gives the exact results since it measure the cathode fall voltage directly. In fact, this is impractical since it requires specially produced lamps for every lamp types that need to be tested. Apparently, we could not rely on this technique if measurements are intended to be carried out on numerous commercially available lamps.

J.F. Waymouth et al proposed also a spectroscopic method of cathode fall measurement [5]. This technique identifies the "onset" or "threshold" of several spectral lines of argon, which are emitted from the negative glow immediately in front of the cathode, as an evidence of cathode fall reaching some specific values. For example, the onset of the 420.1 nm argon emission line is a signal of the cathode fall exceeding 11.55 V, while the threshold of the 811.5 nm emission line signals a cathode fall higher than 13.08 V. Once again, this technique requires special clear-end lamps (lamps without fluorescent powder coating at ends), which are impractical for normally produced lamps. Moreover, the measurement would be provided only as a mean for checking if the cathode fall exceeds a threshold.

Another very interesting technique was suggested by A. Hilscher to determine cathode fall of lamps operating under high frequencies through analyzing their operating voltages (lamp dropping voltages) versus discharge currents and filament heating currents [4]. As the others, this method both has advantages and disadvantages. The advantage is the ability to apply to every lamp without any change to the lamp itself (no need to wipe out ends of lamp, no internal/external pickup probe). The disadvantages include: experimental system is complex; the baseline for the cathode fall must be identified with assumptions (which means acceptance of tolerance). However, measurement of cathode fall at high frequency is out of scope of this work and we would not discuss more on this matter in this article.

In this work, we basically utilized the technique which primarily introduced by E.E. Hammer [3]. J.F. Waymouth has described the negative glow approximately as plasma of high density and equipotent at a potential equal to the cathode fall [1]. In this method, a capacitive probe is wrapped around one end of the lamp, picks up fluctuations of the plasma potential and send them to an oscilloscope for detection. Thus, the detected signal would present the variations of both the cathode fall in one half cycle of lamp operation and the anode fall in another half one. This initial technique has fundamental problems. Firstly, capacitive coupling would clear out any DC reference for identifying exact value of the cathode fall, so the measurement is only qualitative. Secondly, external noises could intrude in anywhere on the signal path (on the signal cable or at the capacitive probe it self) and the truly picked up signal could be leaked out the same way. This will degrade the signal quality dramatically.

J.F. Waymouth et al has improved the technique some ways: the whole lamp was shielded from noises by a grounded chamber; an op-amp buffer with active shielded input was added between the probe and the oscilloscope; a reference potential for identifying the cathode fall was defined [5]. However, the new technique still has disadvantages. The effective input impedance of simple op-amp buffer is not high enough for testing very small lamps (e.g. compact fluorescent lamp - CFL) having very low probe-to-plasma capacitance which leads to signal distortion. Specifically, all CFL are of folded shape with the two ends adjacent to each other. Apparently, fluctuation picked up on one end by the capacitive probe would greatly be perturbed by discharge at the other end.

We will describe here a method which applies technical remedies to improve the stability and precision of the whole system. Based on that method, a measurement system was built with capability of fully automated measuring, monitoring/tracking the cathode fall voltages of fluorescent lamps over their operating time.



2. Experimental arrangement

Fig.1. System components setup and electrical wiring diagram. The lamp under test is operated in usual electro-magnetic ballast, starter, preheat start configuration. Potential fluctuations of the plasma in front of the electrode would be monitored with reference to the grounded lead. The test probe is a combination

of double metal sleeves: the inner one is a normal capacitive probe and an active guard is wrapped around. R1, R2 and C form an input impedance bootstrapping networks. Signal would be captured by the DSO (digital storage oscilloscope) and transferred to the PC for further processing.

Fig.1 is a basic diagram of system components setup and electrical wiring. The lamp being tested is connected with an electro-magnetic ballast in series and a starter in parallel as normal preheat start configuration. As suggested by E.E. Hammer and J.F. Waymouth et al, an elementary component in this configuration is the capacitive probe, a metal sleeve about one lamp diameter closely wrapped around lamp wall at one end. The potential fluctuations of the plasma in front of the electrode with reference to the grounded lead would be represented by the potential of the capacitive probe. The signal is then fed though a buffer comprising an op-amp connected in non-inverting unity-gain, negative feedback mode and an input impedance bootstrapping network. Note the unusual bias network at the inputs, it helps raising the effective input impedance of the buffer at 50 Hz but still provides enough input bias path at DC to prevent the output from saturation. With careful selection of the op-amp, biasing components and circuit board layout, the effective input impedance of the buffer could easily exceed tens giga-ohms. This is a mandatory requirement for testing small-sized lamps (e.g. T5 or CFL), which have small probe-to-plasma coupling capacitance.

The second major difference from all previous capacitive techniques is the structure of the test probe. It's in fact a combination of two co-axial metal sleeves (we called it double capacitive probe) with the inner one is a normal capacitive probe as mentioned above. The outer sleeve encloses the first one to form a guard ring. The guard is then connected to the shield of the signal cable which feeds the input of the buffer. Once both the cable shield and the guard ring are wired to the output of the buffer, they all approximately have the same potential as the capacitive probe. As a consequence, this will effectively minimize stray capacitance on the signal path; actively protect both the capacitive probe and input signal line from external noises as well as signal leakages. Due to this change, the stability and precision of measurement are considerably improved without any other mean of shielding. Note that the grounded chamber surrounding the

lamp and the test probe, as mentioned previously by J.F. Waymouth et al 5, is not longer needed. Further more, the special construction of the test probe enables applications of capacitive measurement to folded-shaped CFLs, which were previously considered quite complicated or virtually impossible jobs 45.

Fig.2 illustrates typical variations of the test probe potential as the cathode and anode fall waveform for a T8 lamp captured on the oscilloscope. Positive-going part of signal applies to the cathode half cycle (when the

plasma potential of the negative glow is higher in comparison with the grounded cathode), while the negative one is of the anode half cycle. The oscillatory behavior of the anode fall



Fig.2. Cathode and anode fall waveform for a RALACO T8 36W lamp operated with RALACO IBH-A36-FL low-loss ballast.

is well known and has been mentioned by J.F. Waymouth as the anode oscillations 1. Electrons are drawn to the anode by an electric field caused by the anode fall. As the anode fall rises up to the ionization potential of mercury (10.4 V), electrons will have sufficient energy to produce significant excess ionization in the anode sheath which multiplies the density of both the electrons available to carry anode current and the ions to neutralize electron space charge. The anode fall collapses approximately to zero. As the ions diffuse away from the electrode, the plasma density at the anode sheath decreases, the anode fall rises again and the process repeats. Thus, the peak anode fall, at the maximum of its oscillatory potential, is equal to the ionization potential of mercury. In other words, the minimum potential of the plasma, as a point of lowest value on the waveform, is 10.4 V negative with respect to the grounded anode. Hence, the absolute potentials of all other points on the waveform are uniquely determined. Note that anode oscillations vanish totally when lamps operate at high frequency 1, so we must find alternative means for calibrating the waveform.

The system is further enhanced by adding automation capability to it. As depicted, the Tektronix TDS3032B digital storage oscilloscope (DSO) is used to capture the cathode and anode fall waveform. It then communicated with a PC via Ethernet (or some other links). An application installed on the PC will control signal acquisitions on the DSO, collect the acquired waveforms and automatically detect/monitor the cathode fall voltage as well as other electric parameters of lamps as needed. Very clearly, the peak value of the cathode fall depicts the maximum damage by sputtering to the cathode. To evaluate the affect of the cathode fall over a cathode half cycle, the RMS value of the cathode fall is calculated.

3. Measurements and evaluation

Measurements have been carried out on the established system for types of lamps, which includes T8, T10 lamps and CFLs from various manufacturers. There are two electrodes (filaments) in each lamp, hence four electrode leads in total. Due to variations of producing condition, electrodes never get the same each other. There even could be difference between two leads of an electrode (about resistance, emissive coating etc.). Therefore, four measurements have been applied to a lamp. In each measurement, one among four leads was grounded as the reference (see text above).

Table 1. Cathode fall measurement results for some lamp types and brands. Cathode fall values were taken with each of four leads is connected as ground reference, the minimum was then selected. All 36/40W lamps operated with RALACO IBH-A36-FL low-loss ballast while RALACO MBH-A20/18W-FL low-loss ballast is used for 18/20W lamps.

Lamp type & brand	V _{kMAX} (V)	V _{kRMS} (V)
T8 RALACO 36W DL	14.6	10.1
T8 PHILIPS TLD 36W/54 DL	12.8	10.0
T8 OSRAM L36W/765 CDL	14.4	11.1
T8 SYLVANIA 36W WW	13.2	9.5
T8 NARVA LT36W/860 DL	15.0	10.8
T8 TOSHIBA FL40T8D/36 DL	14.4	10.3
T10 RALACO 40W DL	15.4	10.4
CFL RALACO 20W DL	9.6	6.8

Table 1 lists the peak and RMS values of the cathode fall for some lamp types and brands. All lamps of the same type were tested in the same condition (operated with the same ballast). For comparative purpose, the minimum of the four measured values for each lamp was selected to the list. Having a look at the table, one could not find noticeable differences between the cathode fall values for all tested T8 lamps, except for the PHILIPS TLD 36W/54 DL, which have the lowest peak value of the cathode fall. The peak cathode fall varies from lamp to lamp but always falls in the safe range (see text above). In addition, J.F. Waymouth has pointed out that sputtering damage to the electrode is only significant at starting and small during continuous operation of the lamp 1. That means newly produced lamps almost have reasonable cathode fall values. By the time of use, these values will all increase, but at different speeds. The higher the cathode destruction rate, the faster the cathode fall will rise. Sooner or later, lamps will have the peak cathode fall exceeding the critical values, especially when they have exercised long times of use and numerous switching cycles. This suggests the applicability of the technique to monitoring the quality of electrodes and early testing the lifetime of lamps by comparing the peak cathode fall before and after periods of operation.

4. Conclusions

We have described an improved technique for making measurements of cathode fall for fluorescent lamps under low frequency operation. Based on the well known capacitive method, we have applied a new double capacitive probe construction, a new input impedance bootstrapped buffer design and a totally active shielding scheme, which brings a better measurement system with simplicity, stability and precision. Application of DSO and PC gives the system the ability of automation of detecting and monitoring the cathode fall values.

Measurements taken on newly produced lamps of same type suggest insignificant difference between brands, in the aspect of cathode fall. This leads us to a conclusion. The quality (the lifetime in this case) of a lamp may not be identified at first by measuring its cathode fall. But the cathode fall rises by the time of lamp operations and the number of switching cycles. The rate it increasing depends on various factors (the construction of electrode, the quality of cathode emissive coating, the operating temperature of electrode etc.), which may cause cathode material loss. In this way, we can monitor the quality of a lamp (more specifically, the quality of the electrode) and predict an early failure of the lamp. Statically and approximately, one may also calculate the lifetime of a lamp by the rate of cathode fall increasing.

Acknowledgements

This work is supported by research grant from the IMS, VAST. The authors wish to thank the technical staffs of RALACO for their cooperation in building the system and preparing lamp samples. The discussions with many colleagues are greatly appreciated.

References

- 1. J. F. Waymouth, "Electric Discharge Lamps", MIT Press, 1978
- 2. Y. Wantanabe, S. Murayama, "Cathode fall characteristics of fluorescent lamps under high-frequency operations", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, Part 1, No. 8, Aug. 1993
- 3. E. E. Hammer, "Cathode fall relationships with fluorescent lamps", J. Illum. Eng. Soc., Winter 1995
- 4. Hilscher, "Determination of the cathode fall voltage in fluorescent lamps by measurement of the operating voltage", J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 2002
- 5. R. N. Nachtrieb, F. Khan, J. F. Waymouth, "Cathode fall measurements in fluorescent lamps", J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 2005

THE THERMOLUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF LIF (Mg,Cu,P) IN MEASURING GAMMA RAY BY THE RGD-3A READER.

Hoang Duc Tam^a, Thai Khac Dinh^a, Nguyen Quang Mien^b, Bui Van Loat^c

^{a)}Faculty of Physics, HCM City University of Education, ^{b)}Institute of Archaeology, ^{c)}Faculty of Physics, Hanoi City University of Natural Science. *E-mail: ductamvlud@ yahoo.com; nqmien@yahoo.com*

Abstract: *LiF:Mg,Cu,P* is a type of thermoluminescence material whose beta and gamma radiations have an equivalent effect to biological tissues. Therefore, it's very likely to be applied for radiation dose measurement in the fields of Environment and Health. However, this material usually has many radiation peaks and usually changes depending on processing mode and measuring mode. According to the experimental researches about changes in the amount of thermoluminescence radiation and the movement of thermoluminescence peaks due to various heating rates, this paper has shown the changes in thermoluminescence sensitivity and then we propose the optimal heating rate mode when measuring dose by *LiF:Mg,Cu,P* on RGD-3A Reader.

Keywords: *LiF*(*Mg*,*Cu*,*P*), thermoluminescence, dose, environment, measurement.

1. Introduction

As we all know, thermoluminescence is a phenomenon in which material emits the photons in visible light range when it was heated up to a temperature of below 500° C. This phenomenon will not occur again even when we repeat the heating process. The physical nature of this phenomenon is that before they are heated, under the action of radioactive rays, the electrons move from the valence band to the intermediate energy levels near the conduction band (energy traps). After that, when the temperature of the material is increased little by little, these electrons will escape from the intermediate energy levels in order to return to the basic energy levels and along with which emit light quanta (Figure 1).

Figure 1. Kinetic model of the thermoluminescence process

a) Interaction of nuclear radiation and electrons; b) The movement of electron to intermediate energy level;

c) When heated, electrons move from secondary energy level to basic energy.

(1)

The intensity of lights depends on the

amount of electrons accumulated in the secondary energy traps, the constant of crystal lattice... They were described by the equation:

$$\mathbf{I} = f(\mathbf{n}, \mathbf{S}, \boldsymbol{\beta}, \mathbf{E})$$

In which n is the number of electrons held in traps, S is the oscillation constant of crystal lattice, β is the heating rate, E is the exciting energy of electron trap.

When the heating rate process is in continuous linear form ($T = T_0 + \beta t$), the express describing the curve of thermoluminescence radiation has the following form:

$$I = \frac{dn}{dt} = S.n_0 \exp\left(\frac{-S}{kT}\right) \exp\left(\frac{-S}{\beta}\right) \int_{\tau_0}^{\tau} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT$$
(2)

In nature, this phenomenon was found in some natural minerals such as fluorite, quartz, feldspar...However, in order to have high quality themorluminescence materials, people have taken the initiative to produce them by using base substances and then add impurities with suitable rate. Flolithium (LiF) is an example it is used commonly in many laboratories over the world to measure environment nuclear radiation dose and nuclear medicine. To increase the efficiency of the emission of thermoluminescence, they usually use the impurities: Mg, Cu, P ... [2, 3]

In short, to measure the signal of thermoluminescence, besides the common parts of nuclear instruments



Figure 2. Figure and general principle diagram of thermoluminescence measuring system

such as: photomultiplier tube, amplifier, signal processing, express measuring results... There are other integral parts such as oven, and heat supply controlling system. Figures and general principle diagram of RGD 3A thermoluminescence measuring system are indicated in Figure 2:

Figure 2 shows that, the measuring sample is put on metallic measuring tray whose two ends are combined with two poles of an electric source to heat the tray. Light signals emitted from the sample are sent to the photocathode of a photomultiplier tube. Potential pulse at output of Photomultiplier tube, after going through the Amplifier will be processed and sent to the Indicator.

The temperature of the measuring tray is measured by the electric thermometer lying under it and displayed on a screen. The information of the temperature controlling from keyboard is sent to the controlling server to turn on/off the electric current going through the tray

2. Experiment

Experiment researches on thermoluminescence characteristics of LiF:Mg,Cu,P were conducted with the material samples supplied by Beijing Nuclear Research Institute. They are in form of powder. The sizes of their particles are from 1 to 10µm. This type of sample desiccates highly therefore, during the experimental process, the sample must be put in desiccating mode by silicagen.

In principle, we can define the exposure dose value by measuring the TL counts emitted from the sample and its thermoluminescence sensitivity. However, the complex of physical processes occurring in the material, the loss of thermoluminescence signals occurring in preservation process and especially the decrease of thermoluminescence sensitivity due to usage will make the measuring results less precise. To resolve the problems above, we chose the standard solution in our experiments.

The nuclear radioactive source that we chose is ¹³⁷Cs source placed at Nuclear Science and Technology Institute (Hanoi City). It is a gamma radioactive source of energy 0.661 MeV. Its haft-life is relatively long (30 years) which means the source completely has the capability to supply radioactive rays having stable intensity during the time of experiment. Here, a technical problem that needs to be solved is how much the exposure dose levels are to be considered suitable. It is true that we cannot choose high dose levels because of the waste of time and money. Besides, it is dangerous to the experimental staff. Furthermore, it also makes the

measuring scale overload even makes it unable to measure. Conversely, if we choose very small dose levels, there is not enough effect to measure. The small amount of the measured pulse even makes the research results untrustworthy and unconvincing

In addition, in principle, we can build the first order linear curve with two points, but to reach high precision, it is necessary to use more supplementary exposure levels. Therefore, basing on the previous research results and papers of other authors, we propose 4 exposure levels applied for the experiments of research on thermoluminescence sensitivity of *LiF:Mg,Cu,P*: 5mGy, 10mGy, 15mGy and 25mGy.

Since then, once we have learnt about the radioactivity of source, we can calculate the amount of necessary exposure time to gain the exposure dose values above.

The samples after irradiation are preserved in low background chamber in 72 hours in order to reject the radioactive disturbs which have short life-time and are originated from the irradiation of sample. After that, the amount of thermoluminescence in these samples will be measured on the RGD-3A Reader. The measuring mode is set up as follows:

- Heating temperature at the beginning: 135°C
- Heating time at the beginning: 6s
- Heating Temperature in the end: 240°C
- Heating time in the end: 6s
- Heating rate: 6°C/s



Figure 3. Graph of increasing temperature on RGD-3A Reader



Figure 4. TL spectrum of *LiF:Mg,Cu,P* with 4 heating rates: a) Measure at heating rate as $2^{\circ}C/s$ b) Measure at heating rate as $4^{\circ}C/s$ c) Measure at heating rate as $6^{\circ}C/s$ d) Measure at heating rate as $8^{\circ}C/s$

The measuring modes above are not changed during the measuring process to all samples accept heating rate which will change to values: 2, 4, 6, and 8^{0} C/s. The results show a difference among the shapes of TL spectra as showed in Figure 4a, 4b, 4c and 4d:

3. Results and Discussion

1) The measuring results as showed in Figure 4a, 4b, 4c, and 4d are extracted in temperature range from 135^{0} C to 210^{0} C. TL counts relate to exposure dose as showed in table 1:

Table 1:

Heating rate (°C/s)	Exposure dose (mGy)			
	5	10	15	25
2	5468	9291	12469	17715
4	6596	11296	16463	22615
6	7509	13892	19084	32228
8	8559	15519	21389	31079



Figure 5. Graph determining sensitivity of sample at different heating rates: a) Measure at heating rate as 2°C/s b) Measure at heating rate as 4°C/s c) Measure at heating rate as 6°C/s d) Measure at heating rate as 8°C/s

As represented in previous papers, the TL sensitivity of material represents the TL counts emitting per one unit of exposure dose and is determined as angular coefficient of the linear standard line. From the results that are obtained in table 1 we can build the linear standard line and determine coefficient of TL sensitivity as showed in Figures 4a, 4b, 4c, and 4d.

The results on Figure 5 show that there are good linearity between the amount of obtained pulse and the increasing of the amount of the gamma radiation dose on sample

The results above show a change in the heating rate of TL sensitivity and there is a maximum in range from 5° C/s to 6° C/s as showed in figure 6.

This phenomenon can be explained by Randal-Wilkin model kinetic which indicates that every peak is related to the energy level of some electron trap. When the samples are heated, electrons will escape from these electron traps and then return to its lowest energy state and emit light quanta. The process of freeing electron from electron traps is related to the heating rate and every trap has an optimal heating rate at which the most electrons escape. Figure 5 shows that the optimal heating rate is from 5° C/s to 6° C/s to LiF:Mg,Cu,P: dosimeter.



Figure 6. A change in heating rate of TL sensitivity.

2) Calculating the kinetic parameters of physics processes happening inside the material related to thermoluminescence has great scientific and experimental significance. The energy level of trapping centers depends on every thermoluminescence material. It is evaluated by a comparison method of the movement of radiation peaks with different heating rates. For example, two heating rates β_1 and β_2 correspond with radiation peaks T_{max1} and T_{max2} . From equation 1, we have the equation to calculate energy value as follows:

$$E = \left[\frac{k.T_{\max 1}.T_{\max 2}}{(T_{\max 1} - T_{\max 2})} \ln \frac{\beta_1.T_{\max 1}}{\beta_2.T_{\max 2}}\right]$$
(3)

In which: T_{max1} and T_{max2} are the temperature values of peaks at rates β_1 and β_2 . Parameter S is calculated as follows:

$$S = \frac{\beta_1}{(T_{\max 1} - T_{\max 2}).\exp\left(\frac{E}{k.T_{\max 1}}\right)} \left[\left(T_{\max 2}.\ln\frac{T_{\max 2}^2}{\beta_2}\right) - \left(T_{\max 1}.\ln\frac{T_{\max 1}^2}{\beta_1}\right) \right]$$
(4)

Furthermore, in order to increase the accuracy of calculated results, Hoongenstraaten gives a solution that is to combine many heating rates. Then, if we build a graph in which vertical axis is the values of $\ln(T_{\max i}^2 / \beta_i)$ and horizontal axis is the values of $1/T_{\max}$, we will notice that the dependence of $\ln(T_{\max i}^2 / \beta_i)$ on $1/T_{\max}$ forms a line. Besides, represented results also show sloping parameter of the energy value line of trapping holes. S is calculated by the intersection point of that line with the vertical axis by extrapolation: 1/T=0.

To the thermoluminescence spectra as showed on Figure 3, in range of temperature from 135° C to 240° C, we will observe two peaks. Relationship between the heating rate and the positions of peaks is as follows:

 Table 2: The movement of TL spectrum peaks to the different heating rates

$\beta_i(^{o}C/s)$	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)
2	158	188
4	168	194
6	174	198
8	168	188

The first peak		The second peak	
$\ln(T_{\max 1}^2 / \beta_1)$	1000/T _{max1}	$\ln(T_{\max 2}^2 / \beta_2)$	1000/T _{max2}
9.43	6.33	9.78	5.32
8.86	5.96	9.15	5.15
8.53	5.75	8.78	5.05
8.17	5.95	8.39	5.32

Table 3: Calculating the values of E and S by the method of change in the heating rate

When building the linear regression line with the data of the increasing range of TL sensitivity, we obtain the values of E and S of two peaks above as follows: $E_1= 0.64eV$; $S_1= 0.24s^{-1}$ and $E_2= 0.27eV$; $S_2= 2.69s^{-1}$. Conversely, if we build the linear regression line with the data of the decreasing range of TL sensitivity, we will obtain the values of E and S as follows: $E_1= 0.80eV$; $S_1= 1.37.s^{-1}$ and $E_2=0.82eV$; $S_2=1.16.s^{-1}$.

Comparing the obtained results with the results calculated by Glowsim illustrative program [5], we will notice that the results calculated to the range of decreasing TL sensitivity are more approximate. The cause of this problem is that the method used to determine the TL kinetic parameters to the different heating rates is only suitable for the materials form the first order kinetic. To the material form the complex kinetic, the parameters above will have a considerable difference.

4. Conclusion

Up to now, we have studied the characteristics of TL sensitivity of LiF:Mg,Cu,P in the range of temperature from $135^{\circ}C$ to $210^{\circ}C$ with the different heating rates. The results show that the TL radiation curve includes two different peaks: one peak is in the range of temperature from $160^{\circ}C$ to $170^{\circ}C$ and the other peak is in the range of temperature from $188^{\circ}C$ to $198^{\circ}C$ (Figure 4). The TL radiation intensity emitted from these two peaks has a good linearity when increasing the gamma exposure dose on samples (Figure 5). The result evaluating the change in TL sensitivity of the material with the measuring window from $135^{\circ}C$ to $210^{\circ}C$ (including both peaks) showed that when the heating rate is $6^{\circ}C/s$, the TL sensitivity of material will reach highest value (Figure 5).

Evaluating the TL kinetic parameters by Hoongenstraaten method showed a considerable difference when compare with the data calculated by Glowsim program. This proves that the kinetic process of *LiF:Mg,Cu,P* has many different orders.

References

- 1. Aitken M.J 1985. Thermolumenescence Dating. Oxford University Press.
- 2. McKeever S.W 2000. *Thermoluminescence of Solid*. Cambridge University Press.
- 3. Nguyen Quang Mien, Bui Van Loat, Le Hong Khiem. Kinectic Characteristics of the Thermoluminescence of Li(Cu, Mg,P).Báo cáo hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Núi cốc 5-7/11/2003.
- 4. Antoine Zink 1996. *Thermolumenescence des feldspaths: Emission par effect tunnel et par thermoluminescence dans l'infrarouge incidences sur ladatation des feldspáth.* Thèse Doctoral de l'universite' de Bordeaux III.
- 5. Vĩnh Hào, Lê Hồng Khiêm. Mô phỏng đường cong nhiệt huỳnh quang. Báo cáo hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Núi cốc 5-7/11/2003.

COMPARISON OF TRAP ENERGY SPECTROSCOPY OF CaSO₄: Dy AND Al₂O₃ : C BY FRACTIONAL GLOW TECHNIQUE

Huynh Ky Hanh, Vinh Hao, Tong Van Tuat, Ha Xuan Vinh, Dinh Van Kinh

Nha trang Institute of Technology Research and Application 02 Hung Vuong Nha trang

E-mail: huynhkyhanh@yahoo.com

Abstract: We present some results in analysis and comparison of trap energy distribution over temperature and trap energy density spectra (trap occupation- H_E) for two well-known thermoluminescent (TL) materials: CaSO₄: Dy and Al₂O₃: C using fractional glow technique (FGT). Our experimental results confirm the quasi-continuous distribution of traps in CaSO₄: Dy and trap density spectrum in Al₂O₃:C shows an simple exponential shape with maximum at 1.45eV after being corrected due to the influence of thermal quenching.

Keywords: Initial rise method, fractional glow technique, activation energy, trap energy density spectrum

1. Introduction

TL methods are widely used for investigation of point defects that create trapping states in materials. TL measurement of these materials could be used to evaluate trap parameters : trap depth or thermal activation energy (E), frequency factor (s), kinetics order (b)... The initial rise (IR) method is known as the simplest but the most reliable method for evaluating activation energy (E) of a single glow peak. It is assumed that the trap depths associated with the localized states are single –valued in energy (mono -energetic traps). This is only valid to high quality singles crystal materials. In highly defective or amorphous, vitreous materials, trap depths associated with particular defects will be expected to spread over a range of values rather than being unique defined. This is due to the structure of lattice surrounding the defect may exhibit random variations in the nearest neighbor bond angles and bond lengths and result in the activation energies tend to be distributed rather than discrete [1]. Actually, glow curves of many kinds of TL materials are complicated: it could be also said that there is a superposition of overlapping glow peaks. This problem led to development of more effective methods to get the image of the actual trap distribution function (TDF), [2].

FGT, an extension of the IR method, is then chosen as an experimental method for such trap spectroscopy analysis. FGT was first carried out by Gobrecht and Hofmann (1966) and then was developed, improved by some authors.

Using the concept of trap energy density spectrum, the TL intensity dependence on time of a TL material could be presented as by an integral below:

$$I(t) = \iint_{E,s} \gamma H_{E,s} x_{E,s,t} dEds$$
(1)

where γ is the probability of thermal trap emptying, $H_{E,s}$ is the trap energy density spectrum, $x_{E,s}$ is trap population, s : frequency factor.

From the familiar equation of IR method:

$$d(\ln I)/d(1/T) = -E/k$$
 (2)

and assuming the trap population x to be constant in subsequent cycles:

$$\frac{d(\ln I)}{d(1/T)} = \frac{\iint E\gamma Hx dEds}{k \iint \gamma x H dEds} = -\frac{\langle E \rangle_i}{k}$$
(3)

The highest temperature of each cycles is then elevated at about only several K degree and the heat regime of FGT experiments must be strictly carried out to valid the above equations (2, 3). [2].

Linear regression by least squares method is used to calculate the mean thermal activation energy of each FGT cycle E_{i} (noted as E_{ih} : heating stage , E_{ic} : cooling stage). If the heating rate is equal to cooling rate, E_i is calculated by the formula below [3]:

$$E_i = \frac{1}{2} \left(E_{ih} + E_{ic} \right)$$

The density spectrum H_E of trap energy (trap occupation) is then calculated using the formula [3]:

$$H_{E} = L_{i} / | < E >_{i+1} - < E >_{i} |$$
(5)

where Li: light sum (calculated by integrating the heating and cooling glow curve of i cycle).

2. Experiments

Our FGT system consists of a photomultiplier- R928, a photon counting unit C9744--Hamamatsu, an USB-DAQ card (National Instruments). The system is completely controlled by a program using LabVIEW 8.0 software. The heat regime of the first cycle is programmed to heat the sample from 50 to 62° C, then to cool it from 62 down to 52° C, at the same constant rate: 0.1° C/sec. This regime was repeated for subsequent cycles and the higher temperature of the current cycle is 2° C higher than the previous one. In the final cycle, the temperature is maybe

could get to $300-350^{\circ}$ C depending on the number of necessary cycles. The total number of cycles is maybe up to 100 or more and it takes several hours of operating.

Sample CaSO4:Dy used in our experiments, in powder form, in- house prepared by sintered method, was irradiated by Co-60 gamma source with high dose (10KGy) at room temperature. Al₂O₃: C samples, single crystal commercial dosimeters, were excited by UV light (D2 lamp) in 5 min.

The upper graph in Fig. 1 is actual glow curves (TL intensity) and the lower one is to present the actual temperature of the sample.



(4)

Fig 1: FGT instrument front panel

3. Results & discussion

3.1. Trap energy spectroscopy of CaSO4:Dy

The mean thermal activation energies in CaSO4:Dy, plotted in fig. 2, were ranging from 1.05 eV to 1.8eV over the maximal temperature of each cycle.

The distribution of E_i shows clearly a "staircase" shape as expected (Gobrecht & Hofmann, 1966). There are some so-called plateaus at some ranges of 100-120^oC (corresponding to 1.15eV), 170-200^oC - the dosimetric peak (1.45eV), and 270-290^oC (1.8eV).

The shape also shows two rather steep parts $(120-160^{\circ}C \text{ and } 200-270^{\circ}C)$. All above suggests the actual distribution of trap energy in CaSO₄:Dy is quasi-continuous that includes some discrete trap energy levels . The trap energy density spectrum over activation energy scale in fig.3 reveals that there are some groups of peaks with peak about 1.15eV, 1.25eV, 1.45 eV ..., corresponding to the plateaus in fig. 2 . Our analysis agreed to results carried out by Srivastava [6] and it is expected to be clearer thanks to better FGT heater regime.

3.2. Trap energy spectroscopy of Al₂O₃:C

The plot of activation energies of traps in Al₂O₃: C over temperature scale (fig.4) shows a different tendency on the high temperature side (over about 100⁰C): activation energy decreases when temperature increases. This could be explained by the strong influence of thermal quenching in the samples on IR method which was confirmed by experimental and theoretical results before [7]. The luminescence efficiency η as a function of temperature, plotted in fig. 5 is nearly equal to 1 about $T_c \leq 100^{0}$ C and sharply decreases when temperature is over T_c .





Fig. 2: Dependence of thermal activation energy on maximal temperature of the FGT cycles

Fig 3: Trap energy density spectrum of CaSO4:Dy (50meV step)



The real values of activation energy E should be corrected by adding ΔE as the formula below: $\Delta E(T) = W/(1+1/[C.exp(-W/kT)])$

The dependence of real activation energy of traps on temperature in Al_2O_3 : C is presented in fig 6 and its trap energy density spectrum is on fig. 7.

The distribution of trap energy in Al_2O_3 : C has an simple exponential shape with maximum at 1.45eV (main peak) after being corrected by the influence of thermal quenching phenomenon.



Fig. 6: The dependence of real activation energy of traps in Al_2O_3 : C and the light sum on temperature



The trap energy spectra of the two TL materials above show two different types of real trap distributions that could be clearly recognized by FGT method.

Acknowledgments: We are thankful to Fundamental Research Support Fund (VAST) for financial support, to Prf. Vu Xuan Quang and Ngo Quoc Buu for helpful scientific advices.

References

- 1. Reuven Chen, Stephen W.S. McKeever, Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific (1997) 511-512.
- 2. I. A. Tale, Trap Spectroscopy by the Fraction Glow Technique, Phys. stat. sol. (a) 66, 65 (1981).
- 3. Alicia Chruscinska, The fraction thermoluminescence: some aspects concerning the experimental data analysis, Journal of luminescence 62 (1994) 115-121.
- 4. A. Pietkun, H.L. Oczkowski, Trap spectroscopy of quartz by the fractional glow technique, Journal of Luminescence 59 (1994) 65-70.
- 5. Alicja Chruscinska, The Fractional Glow Technique as a Tool of Investigation of TL Bleaching Efficiency in K-Feldspar. Geochronometria Vol. 20, pp 21-30, 2001.
- 6. J.K. Srivastava & S. J. Supe, Trap distribution analysis for Thermoluminescence of CaSO₄:Dy, J.Phy. D: Appl. Phys., 16(1983), 1813-1818
- 7. G. Kitis, Confirmation of the Influence of Thermal Quenching on the Initial Rise method in α -Al₂O₃: C. Phys. stat. sol. 191, No 2, 621-627 (2002).

PREPARATION AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF CHITOSAN NANOSPHERES CROSS-LINKED WITH CURCUMIN

Nghiem Thi Ha Lien^a, Nguyen Thanh Binh^a, Tran Thanh Luong^b, Vu Thi Bich^a

^a Center for Quantum Electronics, Institute of Physics, VAST 10, Daotan Road, Badinh District, Hanoi, Vietnam
 ^b Institute of Materials Science in HCM City, VAST 1, Mac Dinh Chi, District 1, Ho Chi Minh City, Vietnam *E-mail: vtbich@iop.vast.ac.vn*

Abstract. Curcumin, a yellow polyphenol extracted from the rhizome of turmeric (*Curcuma longa*), has potent anti-cancer properties. Nevertheless, clinical application of this agent in cancer and other diseases has been limited due to poor aqueous solubility, and consequently, minimal systemic bioavailability. Nanocurcumin, unlike free curcumin, is readily dispersed in aqueous media. That demonstrates comparable in vitro therapeutic efficacy. Moreover, chitosan (CS) has shown the favorable bicompatibility characteristics. Therefore the major goal of the present work is to create a kind of new nanoparticles to orient their capacity of clinical application. A polymeric chitosan nanoparticles and nanocurcumin (nanoparticle encapsulated curcumin) have been prepared by ionic gelation of chitosan with polyphosphate anions (PP) and a mix of chitosan and curcumin solutions with polyphosphate anions (PP), respectively. By TEM technique, the morphological aspects and the particle size of 20 nm of these nanoparticles have been determinated. The spectroscopic and structural characterizations of obtained nanoparticles have been also investigated by FTIR spectroscopy and UV-Vis analysis. All these results showed that the chitosan can complex PP to form stable cationic nanoparticales and can encapsulate quantities of curcumin to create a nanocurcumin.

Keywords: cross-linked chitosan; nanocurcumin; TEM; FTIR and UV-Vis.

1. Introduction

Curcumin, a natural yellow-orange polyphenol, the main constituent extracted from the rhizome of turmeric (*Curcuma longa*), has been used for a long time as dye, medicine and food additive in the Asian countries. It has been reported that curcumin has powerful antioxidant and HIV antiproteases activities, anti-inflammatory and cancer preventive properties and it may help in Alzheimer's Disease (AD) [1-2]. Nevertheless, clinical application of this agent in cancer and other diseases has been limited due to poor aqueous solubility, and consequently, lower bioavailability. The majority of the orally administered curcumin is excreted in the feces and the urine, very few is detected in blood plasma. One reason for the low bioavailability of curcumin is that curcumin is almost insoluble in water at acidic or neutral pH, and thus is difficult to absorb. After oral dosing, curcumin is rapidly metabolized in the intestine to several reduced products.

Chitosan (CS) is a biopolymer obtainable from renewable resources such as crustacean shells, which is formed from basic units of 2-deoxy-N-acetyl-D-glucosamine and 2-deoxy-D-glucosamine linked by β -1,4 glycosidic bonds, a naturally abundant polysaccharide. Chitosan is a hydrophilic, tough and inert solid and also insoluble in water. Chitosan in in acidic media can interact with negatively charged species such as TPP leads to formation of biocompatible cross-linked chitosan nanoparticles. Chitosan has been extensively studied as protein carriers and gels for the entrapment of cell in the pharmaceutical and cosmetic industry [3-4]. Moreover, chitosan have been abundantly investigated and became commercial product of Institute of Chemistry, VAST, Vietnam.

To create a kind of new nanoparticales to orient their capacity of clinical application, our objective in the present work is to prepare nanoencapsulated curcumin in nanospheres of

chitosan cross-linked with sodium polyphosphate and to investigate a spectroscopic characterization these obtained nanoparticles.

2. Experimental methods

2.1. Materials.

The curcuminoid was obtained by extraction and isolation from a rhizome of turmeric (*Curcuma longa*) as described in detail in [5]. Chitosan was a kind gift of Institute of Chemistry –VAST, Vietnam, Sodium polyphosphate was product of Merck Ltd. And all other chemicals were of analytical grade.

Preparation of cross-linked chitosan.

Chitosan nanoparticles were prepared according to the procedure reported by Calvo et al. based on the ionic gelation of chitosan (CS) with sodium polyphosphate anions (PP) [6]. To refine chitosan, we dissolve a chitosan in hydrochloric acid media, the undissolved constituents were removed by filtration. Chitosan solution was precipitated with 0.2 M NaOH solution. The purified chitosan was washed with distilled water and dried. To obtain chitosan solution, chitosan was dissolved in acetic aqueous solution at concentration 0.2 mg/mL. The concentration of acetic acid in aqueous solution was 0.05 M. The pH was adjusted to 5 with NaHCO₃. Under magnetic stirring at room temperature, un various quantities (5, 6, 7, 8, 9 mL) of polyphosphate aqueous with concentration 0.4 mg/mL was added to 50 mL chitosan solution, respectively. The opalescent suspension of cross- linked chitosan particles were obtained (Fig1a). *Encapsulation of curcumin.*

For the association of cucurmin with chitosan nanoparticles, free cucurmin was saturated in ethanol solvent. A 100 μ l cucurmin solution was added in 50mL chitosan solution and then we repeat the same process with the addition of polyphosphate aqueous. The transparent yellow solution was obtained. (Fig.1b).

The cross- linked chitosan and encapsulated curcumin in cross- linked chitosan particles were dried at room temperature for FTIR spectral analysis. For the Transmission Electron Microscope (TEM) analysis, these samples were immobilized on copper grids coated with carbon. They were dried at room temperature and then coated with uranium acetate 0.5%.

2.2. Apparatus.

The Transmission Electron Microscope (TEM) image, the zise and the morphology of the obtained cross-linking chitosan and encapsulated curcumin were taken in JEOL, JEM 1010

instrument (Japan). The spectroscopic characterizations of these particles were analyzed by FT-IR and UV-Vis methods. The FTIR spectra of all obtained samples were recorded at room temperature on a Nicolet 6700 FTIR (Thermo-USA) in the 400- 4000 cm⁻¹ range with 32 scans in using the KBr pellet technique. Spectral resolution was 4 cm⁻¹. Ultraviolet–visible (UV-Vis) absorption spectra of chitosan, cross-linking chitosan and encapsulated curcumin were recorded on a Cary 5000 UV-Vis NIR spectrophotometer (Varian-USA) with 1 cm optical path. Normalyzed bands were obtained using a curve-fitting technique by OriginPro V7.5 software.



Fig. 1. The opalescent suspension of cross- linked chitosan particles (a) and the transparent yellow encapsulated curcumin in nanospheres of chitosan (b)

3. Results and discussion

3.1. Chemical structure of initial materials.

Curcuminoid (Cur). Molecule of curcumin have a conjugated symmetrical structure with single (-C-C-) and double (-C=C-) bonds alternately. They have two benzene rings, two methoxy and particular two hydroxy groups. Curcumin undergoes keto- enol tautomerism and exists in enol form both in solution and solid phase. In the central part of the molecule it can have a C=O and a C-OH group for the enol form (a) and two C=O groups for the keto form (b). Since the enolization allows conjugation between the π - electron system of the two feruloyl chromophore, light absorption occurs in the visible region causing the yellow color of curcumin [7]. The chemical structure of curcumin, is as shown in the figures:



Chitosan (CS) is a linear polysaccharide composed of randomly distributed β -(1-4)-linked D-glucosamine (deacetylated unit) and N-acetyl-D-glucosamine (acetylated unit). Chitosan has free amine as well as hydroxyl groups, which can be modified to obtain different chitosan derivatives. The chemical structure of chitosan is as shown in the figure:



Sodium polyphosphate (PP) is anionic phosphate polymers. The polymerization that takes place is known as a condensation reaction. The chemical structure of chitosan is as shown in the figure:

$$\begin{array}{c} O \\ II \\ NaO - P \\ I \\ O \\ Na \end{array} \begin{bmatrix} O \\ II \\ O - P \\ I \\ O \\ Na \end{bmatrix} ONa \\ X$$

3.2 Characterization.

Transmission Electron Microscope (TEM). Figure 2 illustrates TEM photograph of obtained opalescent suspension of cross- linked chitosan particles (a) and encapsulated curcumin in spheres of chitosan (b). The TEM both images show that the cross- linked chitosan and the cross-linked chitosan encapsulated curcumin were spherical and have an average diameter of ~ 20 nm.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectral analysis. The FTIR spectra of chitosan- CS (Fig.3a), sodium polyphosphate- PP (Fig.3b), cross-linked chitosan- CSPP (Fig.3c) and cross-linked chitosan encapsulated curcumin- CurCSPP (Fig.3d) at pH5 in the 400-4000cm⁻¹ range are shown in Figure 3. In the infared spectrum of chitosan (Fig. 3a) we have seen a broad band at 3426 cm⁻¹ which can be attributed to the asymmetric -NH₂ and –OH group stretching vibrations. The very clearly peak at 1634 cm⁻¹ and a very weak broad band about 830 cm⁻¹ can be attributed to the N-H bending, and the bending of –NH₂ for primary amide, respectively [8]. On the other hand, the spectrum of chitosan showed very weak broad band at 1360 cm⁻¹, indicative of C-N stretching of primary amide and an other weak broad band about 1056 cm⁻¹, which is showed at

1082 and 1030 cm⁻¹ by Davidenko et al.[9] and can be attributed to C-O-C stretching of the chitosan saccharide structure. We know that the chitosan is polycationic when dissolved in acid media and presents $-NH_3^+$ sites. The sodium polyphosphate (cross-linking agent) dissolved in water dissociates to give both OH⁻ and phosphoric ions. Thus, the interaction of chitosan with polyphosphate could be either by deprotonation or ionic interaction. In our case, the FTIR spectra of the crosslinked chitosan CSPP (Fig.4c) was showed that the characteristic N-H bending peak of for primary amide at 1634 cm⁻¹ disappears and two new peaks at 1568 cm^{-1} and 1409 cm^{-1} which could be attributed to -NH₃ asymmetrical and symmetrical $(PO^{-}NH^{+}_{3}),$ deformation modes respectively, appear. Meanwhile the vibration modes of phosphoric ions such as P = O at 1337 cm⁻¹ and P-OH at 1646 and 1013 cm⁻¹ always existed, for cross-linked chitosan even encapsulated CurCSPP curcumin-(Fig.3d). The disappearance of the bending band of -NH₂ and the existence of the vibration modes of phosphoric ions could be considered phosphoric of that the groups polyphosphate were cross-linked with



Fig. 4. The interaction of chitosan with polyphosphate by ionic cross-linking.



Fig. 2. The TEM images of opalescent suspension crosslinking chitosan nanoparticles (a) and encapsulated curcumin in nanospheres of chitosan (b)



Fig. 3. FTIR spectra of chitosan- CS (a); sodium polyphosphate- PP (b); cross-linked chitosan- CSPP (c) and cross-linked chitosan encapsulated curcumin- CurCSPP (d) at pH 5 in the 400–4000 cm⁻¹ range.

the ammonium groups of chitosan to form a nanoparticle. In the case of the addition of amount of cucurmin- CurCSPP (Fig.3d), we have seen the almost bands in the same positions of the FTIR spectra of CSPP (Fig.3c), unless the characteristic band of chitosan at 3426 cm⁻¹ became more and more wider in comparison between four FTIR spectra (Fig. 3 a-d). It is the indication of enhanced hydrogen bonding. Thus, we could think that the curcumin was encapsulated in polymeric cross-linked nanochitosan which was formatted by the interaction of chitosan with polyphosphate by ionic mechanism, which could be presented in the figure 4.

CS	PP	CSPP	CurCSPP	Assignment
3426	3449	3426	3406	vas N-H str. of Amide; OH str.
1634				N-H bend . of Amide
	1646	1646	1646	P-OH
		1568	1568	δ_{as} NH ₃ def. (PO ⁻ -NH ⁺ ₃)
		1409	1409	$\delta_{\rm s}$ NH ₃ def. (PO ⁻ -NH ⁺ ₃)
1360				C-N str. of Amide
	1337	1337	1337	$\mathbf{P} = \mathbf{O}$
	1196			$v_s PO_2$
	1165	1165	1165	$v_{s} PO_{2} (PO_{2}-O)_{n}$
1056				C-O-C str.
	1093	1093	1093	$v_s PO_2$
	1013	1013	1013	P-OH
	960			v _{as} POP
	890	890	890	$v_{as} POP$
830				bend. of -NH ₂ of Amide
	819			v _s POP
	707			$v_s POP (PO_2-O)_n$

Table 1. Observed FTIR frequencies in (cm⁻¹) of chitosan- CS, natripolyphosphate-PP, cross-linked chitosan- CSPP and cross-linked chitosan encapsulated curcumin-CurCSPP at pH 5

All observed FTIR frequencies of chitosan- CS, sodium polyphosphate- PP, cross-linked chitosan- CSPP and cross-linked chitosan encapsulated curcumin- CurCSPP at pH 5 are listed in table 1.

UV-Visible spectroscopic analysis. The UV-vis absorption spectra of the cross-linked chitosan, the cross-linked chitosan encapsulated curcumin- CurCSPP at pH 5 and the free curcumin in the solution (ethanol + water) in the range of 300- 600 nm are shown in Figure 5. Since chitosan has a broad absorption band at around 300 nm, it was shown that neither band correspond to chitosan nor cross-linked chitosan- CSPP in this region. We have seen only a broad absorption band at 425nm and a shoulder at 356 nm that correspond to the curcumin molecule. The nearly-unchanged absorption peak of the curcumin indicates that the stability of the cross-linked chitosan encapsulated curcumin (nanocurcumin) can be maintained in water.



Fig. 5. The UV-vis absorption spectra of the nanocurcumin (cross-linked chitosan encapsulated curcumin)- CurCSPP at pH 5 and the free curcumin in the solution of water/ethanol (a) and normalized absorption bands of cross-linked chitosan encapsulated curcumin (b)

4. Conclusions

Spherical both cross-linked chitosan and cross-linked chitosan encapsulated curcumin nanoparticles with an average diameter of around 20 nm can be easily obtained by the ionotropic gelation method between chitosan with polyphosphate anions (PP). FTIR and UV-vis spectroscopy were used to study the nature of this interaction and suggested that the curcumin was encapsulated in polymeric cross-linked nanochitosan which was formatted by the interaction of chitosan with polyphosphate by ionic mechanism between the amine group of chitosan and the phosphoric ions of polyphosphate. The FTIR result also affirm the leading role of the polyphosphate anions in the formations of cross-linked nanoparticles. We wish the capability of water-soluble of cross-linked chitosan encapsulated curcumin nanoparticles could be developed for the application not only in drug- drinking and drug-injection, even in the biomarker.

Acknowledgments

This work is financially supported by Institute of Physics- VAST and The National Fundamental Research Program on Physics, N.403006. The authors are thankful to Prof. Nguyen Thi Ngoc Tu (Institute of Chemistry-VAST) for a gift sample of chitosan.

References

- 1. US Patent 6649192 Application of nanoparticles based on hydrophilic polymers as pharmaceutical forms.
- 2. Larry Baum and Alex Ng, J.Alzheimer's Disease, 6-4 (2004) 367.
- 3. Narayan Bhattarai, et al. Chitosan and lactic acid-grafted chitosan nanoparticles as carriers for prolonged drug delivery. Int J Nanomedicine. 2006 June; 1(2): 181–187.
- Helder L. Vasconcelos, et al. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption. Reactive & Functional Polymers 68 (2008) 572–579
- 5. Tran Thanh Luong, Nguyen Duc Hai and Pham Nguyen Dong Yen, Reports and SRW of IMS, HCM-Brand (2002)
- 6. Calvo P, Remunan-Lopez C, Vila-Jato CL, Alonso MJ. Novel hydrophilic chitosanpolyethylene oxide nanoparticles as protein carriers. J Appl Polym Sci. 1997;63:125-132.
- Xiaoyong Wang, Yan Jiang, Yu-Wen Wang, Mou-Tuan Huang, Chi-Tang Ho, Qingrong Huang. Enhancing anti-inflammation activity of curcumin through O/W nanoemulsions. Food Chemistry 108 (2008) 419–424.
- 8. DEAN'S ANALYTICAL CHEMISTRY HANDBOOK. Downloaded from Digital Engineering Library @ McGraw-Hill (<u>www.digitalengineeringlibrary.com</u>)
- 9. N. Davidenko, C. Peniche, J. M.Díaz J. San Roman and R. Sastre. Photopolymerisation of acrylic acid and chitosan gels (I). Influence of preparation method on the formation and kinetic behaviour of interpenetrating complexes. Latin American Applied Research, ISSN 0327-0793 versions impresa

POROUS SILICON AS A PROMISING MATERIAL FOR PHOTONICS

Bui Huy, Pham Van Hoi, Phi Hoa Binh, Phan Hong Khoi, Do Khanh Van, Pham Thanh Binh and Tran Thi Cham

Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay Distr., Hanoi, Vietnam Email: buihuy@ims.vast.ac.vn

Abstract. The considerable and controllable changes in electronic structure and refractive index of porous silicon fabricated by electrochemical anodization make it become a promising material for photonics in comparison with bulk silicon. As study of PS in terms of a low-dimensional material, we reviewed the effect of the surface passivation of silicon nanocrystals on photoluminescence spectra of such zero-dimensional crystals. In terms of an optical material, we show the fabrication method and optical properties of planar waveguide as well as active waveguide operated in the range of 1.54 μ m wavelengths. We have been also investigated the effect of energy transfer from silicon nanocrystals to erbium ions based on erbium-doped porous silicon waveguide.

Keywords: Porous silicon, Low-dimensional material, Decay rate, Planar waveguide.

1. Introduction

Since 1990 when Canham reported on the efficient visible photoluminescence (PL) from porous silicon (PS) [1] this material have been attracting an increasing interest for research in natural physic as well as applications [2]. The considerable and controllable changes in electronic structure and refractive index of PS fabricated by electrochemical anodization make it become a promising material for photonics in comparison with bulk silicon. In the structure, PS consists of many micropores and silicon residuals with the size and width of the order of a few nm. The exciton Bohr radius in Si is around 4.3 nm, so that quantum confinement can occur and change in electronic structure of those silicon nanocrystals [3]. On the other hand, because the value of porosity (the fraction of Si removed from the substrate) is directly linked to the effective index of refraction of the PS layer, this layer appears as an effective medium, whose refractive index has a tunable value between the index of refraction of bulk Si and that of the air (pores) [2]. The considerable and controllable changes in electronic structure and refractive index of PS as compared to bulk Si make it fascinating in terms of both a low-dimensional material and an optical one.

In the initial work [1], Canham proposed that the upship of the luminescence spectrum into the visible was due to quantum confinement in the silicon crystalline wire structure and hydride passivation of the Si wire was the reason for the high efficiency of the observed PL. For a no-long time after that, spectroscopic studies, particularly of the polarization of the PL [4, 5] and of features observed under conditions of resonant excitation [6], have provided strong positive proof of the quantum confinement model. However, there were a lot of spectroscopic phenomena that can not be explained in the frame of the simple quantum confinement model. In this embarrassing situation, numerous models have been put forward as alternative explanations of the PL from PS such as hydrogenated amorphous silicon, surface hydrides, defects, molecules, surface states [3]. It is well known that in PS the surface to volume ratio is very large, so the surface effects are expected to play important role in the material properties, especially optical ones [7]. Because the Si atoms in Si nanocrystals are either at the surface or a few lattice sites away, the arrangement of interfacial atomic bonds, i. e. the passivation with Si-H or Si-O bonds, strongly affects the energy distribution of electronic states [8]. In this paper, we present effect of ageing on the spectral, intensity and lifetime of PL from PS. Our results show that effect of the surface passivation on the re-distribution of electronic states and the luminescence efficiency is dependent on the size of nanocrystals in PS.

As study of PS in terms of a low-dimensional material, we focus attentions on strong emission properties and employ PS as materials for light sources, i. e. light emitting diodes and lasers operated in visible region. Concentration on controllable changes in refractive index of PS, we would like to use PS as materials for filters, optical planar waveguides and amplifier waveguides. In the paper, we also present the fabrication method and properties of optical planar and amplifier waveguides operated in the range of 1.54 μ m wavelength. An advance of amplifier waveguides based on erbium doped PS is effect of efficient energy transfer from electron-hole pairs generated in the Si nanocrystals to their near erbium ions, which radiatively decay by emitting photon at 1.54 μ m. The effective Er excitation cross-section in Er-doped PS is more than two orders of magnitude higher with respect to the Er resonant absorption of a photon [9], so that the pump efficient in amplifier Er-doped PS waveguides can be very high. The effect of energy transfer have been also explored in elaborated Er-doped PS waveguides.

With the before-mentioned aim this paper consists of sections as following: 2- PS as a low-dimension material, 3- PS as an optical material, and 4- conclusions.

2. Porous silicon as a low-dimension material

In the first of this section we present the affect of surface states on the PL properties of PS based on the ageing processs in the air. In the last, we would like to show the reason of the intense and stable luminescence of blue region which has been interested in recent studies [10].



Fig. 1. PL spectra of the as-prepared samples and after exposure to air for 1-month; samples, denoted as 1,2 and 3, were prepared by the anodical etching in 20%, 13% and 10% HF solution, respectively. (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3 [10].

Previous studies on the interaction of oxygen in the air on the as-prepared PS [8] show that i) the samples as-prepared were well passivated by hydrogen and free of oxygen, ii) after exposure to air the samples were gradually pasivated by oxygen and the red-shift of PL spectral occurred as exposure samples to air and was nearly completed after ageing of 24 h. They suggest that the ageing process can be divided into periods: the first one in which the transition of the luminescence mechanism occurs after exposing sample to air for a short time and the second one in which non-radiative center concentration is changed by oxygen passivation [11].

In order to reveal the dependent of surface passivation effect on the size of Si nanocrystals a series of PS samples, denoted as 1, 2 and 3, were prepared by the anodical etching in 20%, 13% and 10% HF solution, respectively. As seen in Fig.1, the PL peaks of the as-prepared samples 1, 2 and 3 have energy of 1.73, 1.84 and 2.00 eV, respectively. It is related with a decrease of particle size in the considered samples. The figure also reveals that the ageing produces a pronounced increase in PL intensity from sample 1 and only a small increase for samples 2 and 3. As seen in Fig. 2, the decay rate of the as-prepared samples (the curves 1a, 2a and 3a) shows that concentration of non-radiative centers in the sample 1 is higher than those in samples 2 and 3. The pronounced increase in intensity (in Fig. 1) as well as the pronounced decrease in decay rate

(in Fig. 2) of sample 1 could be caused by the oxygen passivation of non-radiative defects. In the samples 2 and 3 containing smaller particles, the initial passivation degree is higher, therefore the ageing is expected to induce a small change both in intensity and decay rate. The comparison of data from curves 2a and 2c in Fig. 2 reveals that the modification of emission mechanism has no effect on the decay rate as well as its energy dependence $\tau^{-1}(E)$. This result seems to indicate that the replacement of Si-bond by Si-O one acting as a radiative center has no effect on the lifetime. From Fig. 1 and 2 the relation between the size of particle, intensity and decay rate during ageing was received. In the sample containing larger nanocrystals, the change of intensity and decay rate, i.e. the luminescence lifetime, are much larger during ageing.



Fig. 2. Evolution of decay rate as a funtion of emission energy from sampes after preparation, curves 1a, 2a, 3a and after exposure to mair for 1-month, curves 1b, 2b.



Fig. 3. Evolution of PL spectral measured at the end of excitative pulse from a PS sample after different exposure time (1): as-prepared, (2): after 26, 72 and 94 h of exposure to air, respectively, (4im): corresponding to sample exposed

Fig. 3 shows the evolution of PL spectra, measured at the end of an excitative pulse after different exposure time. The figure reveals that the blue zone with the PL emission peaked at 470 nm is only observed after 72 hours of exposure to air. Furthermore, the figure also reveals that the PL intensity increases by increasing the air exposure time. These observations are different as compared to those reported in Ref. [8] in which the intensity of blue emission from the as-prepared sample containing the small Si particles was shown to decrease as the exposure time increased. This result indicates that blue-light emission observed in the present work does not arise from very small nanocrystals. Curve 4im shows the PL spectrum of a sample, which has exposed to air for 94 hours and then immersed in HF: ethanol solution. Comparing curves 4 and 4im, one can state that the blue zone in the PL spectrum, observed for the sample after 94 hours of exposure to air, is completely quenched. This quenching clearly relates to the fact that the silicon oxide layers in the exposed sample have been removed. The above results indicate that the intense and stable emission in the blue zone of the PL spectra, which observed in considered samples, relates to defects in silicon oxide layers.

3. Porous silicon as an optical material

In this section, before presentation of the fabrication method and properties of optical planar and amplifier waveguides we would like to show the ways of producing PS multilayer which is the base of elaboration of those waveguides. In the last, effect of energy transfer in prepared samples is shown.

Two main ways of producing PS multilayer have been proposed up to now [2]: by periodically varying the etching parameters, such as for example the current density or the light power on the surface of Si under etch, or by using periodically doped substrates and maintaining constant the various etching parameters. In the following we will discuss the first approach, because it is more easily accomplished and it has been the one employed by us. This approach is

based onto the following statements:

• the etching process is self-limited (once a porous layer is formed, the electro-chemical etching of this layer stops);

- the etching occurs mainly in correspondence of the pore tips;
- the porosity depends only on the current density once the other etching parameters are kept fixed;
- the refractive index of PS, n, depends on its porosity;

Hence, by varying the current density during the etch process, it is possible to vary the porosity in the etching direction only at the etch front. In this way, the current versus time profile is transferred in the porosity versus depth profile, i.e. n versus depth profile.

Our prepared process of an optical planar waveguide consists of 2 steps: making a PS film contained a core layer and a cladding one and stabilizing the structure of the PS film by thermal annealing at high temperature. In the fabrication of an optical amplifier waveguide, a step of deposition of Er ion into the PS film is added before thermal annealing. The treatment of high temperatures can cause an optical activation of Er ions in PS.



Fig. 4 Core-cladding structure of PS film on Si-substrate of a planar waveguide laver

The PS films were formed by electrochemical etching of 1 Ω cm p-type Si wafers in 30% HF: ethanol solution. The top core layer has been fabricated by applying a 15mA/cm² for 7 min. The cladding has been formed in the same way, with a 65mA/cm² current density for 3 min. These conditions allow receiving a porosity of about 60% and 65%, corresponding, for the core and cladding. To deposit Er ions into the PS layers, the film was immersed in a 0,2 m/L ErCl₃ solution and the negative bias, relatived to a platinum electrode, was applied to the sample at a constant current density in the rang from 175 μ A/cm² to 450 μ A/cm² for 5 min. For optical

activation of Er ions distributed in pores of PS layer, the sample was annealed at 400° C for 2 h, and then at 800° C for 15 min. in dry oxygen.

A cross section of the PS film was characterized by using a High Resolution Scanning Electron Microscopy (HRSEM) measurement as presented in Fig. 4. Base on the different contrast between the core and the cladding due to the difference in porosities, it is observed that the film consisted of two layers in which the core layer thickness is about 4,5 μ m, and the cladding about 7 μ m. These data consisted with the layer thickness received from the prism-coupling method.

Fig. 5 shows the HRSEM image of surface of the core and cladding before and after the period of thermal annealing. As seen from figures 5a and 5c, the difference in density of the black area presented the pores in the PS layer shows that the porosity in the core layer is lower than that in the cladding. From this figure we also observed the differences in density of the black area and in the contrast between the black area and the while one from the PS layers before (figures 5a and 5c) and after (figures 5b and 5d) the thermal treatment. Those differences appear that the treatment can cause decrease in the size of pores and the porosity of PS layers. The prepared PS layers have been densed and therefore optical properties of the waveguides would be stabilized.

Fig. 6 shows the m-line received from the prism-coupling measurement in the prepared samples. As seen in Fig. 6a, the optical waveguide effect did not occur in the sample containing only a core layer. However, the m-line in Fig. 6b from the sample having the core-cladding structure showed an existence of the coupling angles at which the waveguide effect appeared. Base on the measured coupling angles, the effective refractive indices of 1.45 and 1.42, respectively, from the core and the cladding layer have been determined. The prepared optical waveguide with a refractive index contract up to 0.03 is suitable in optical integrated devices.



Fig. 5 HRSEM image of surface of the core (c, d) and a PS layer, which was prepared in the same etching parameters for the cladding (a, b) before (a, c) and after (b, d) thermal annealing in order to estimate their porosities



Fig. 6 The m-line from the sample having the single layer structure (a) and the core-cladding structure (b) in order to determine the waveguide modes and effective refractive index of each layer

As above mentioned, Er ions need to incorporate into the core layer during fabrication process of the amplifier waveguides. In our method, the Er-ion concentration, which doped into PS, can be controlled by Er concentration in ErCl₃ solution or drift current density in electrochemical cell. For the purpose of obtaining high-concentration Er-doped SRO materials (more than 0.1 atomic % of Er) without Er-clusters, that will be good candidate for planar-waveguide amplifier, we have been carried out very carefully study of the distribution of Er-ions along the deep of the prepared PS layers. Figure 7 shows the Er concentration profile as a function of the waveguide depth that has been characterized by EDX method with the SEM technique. The Er-ion concentration was increased from 0.11 atom% from top-surface to 0.2 atom% in the deep of 3.5 micron from the top-surface. But the Er-ion concentration became decreased with the deep inside the samples.



20 _{xc} = 976 nm Intensity (a.u.) 16 T=300 K 12 8 2 3 4 2 1500 1600 17'00 1400 Wavelength (nm)

Fig. 7: Er concentration profile as a function of the waveguide depth



Fig. 8 presents the luminescence spectra at 1550nm-region of the samples with different drift currents from 0.17 to 0.45mA.cm⁻² under excitation of 976nm-laser beam. The 1550nm-luminescence intensity of all kind of samples has been increased with increasing drift current density from 0.17 to 0.25mA.cm⁻², but when the drift current density is more than 0.25mA.cm⁻² the luminescence would be slightly decreased with increasing the drift current. In general, the intensity of luminescence emission at 1550nm-region would be increased with in



Fig. 9 Dependence of luminescence intensity at 1534 nm on the power of the excitation laser at wavelengths of 488 nm and 976 nm

been reached the certain value, the luminescence intensity at 1550nm-region would be decreased by the quenching effect from Er-ion clusters [13].

Fig. 9 demonstrates the photoluminescence intensity at 1550nm-region as a function of the light power from pumped lasers radiating at wavelengths of 488nm and 976 nm. A difference in the intensity dependence on excited power from lasers radiating at 488 nm and 976 nm was observed in the figure. The pump at 976 nm only causes a direct excitement of Er ions (from ${}^{4}I_{15/2}$ to ${}^{4}I_{13/2}$ level), whereas the pump at 488 nm causes both a direct

excitement of Er ions (from ${}^{4}I_{15/2}$ to ${}^{4}F_{7/2}$ level) and an indirect one related to the energy transfers from Si-nc to Er ions. Because the effective Er excitation cross-section in Er-doped PS is more than two orders of magnitude higher with respect to the Er resonant absorption of a photon, so that the pump at 976 nm causes a linear dependence of intensity on excited power and the pump at 488 nm causes the non-linear one as seen in the figure.

4. Conclusion

Studies of PS as a low-dimensional material show that the modification of PL mechanism in the ageing process that causes the red-shift of the luminescence spectra and has no effect on the PL decay rate. The oxygen passivation causes a pronounced increase in intensity and decay rate in the sample containing large Si particles, whereas it causes only an unconsidered increase for the sample containing small ones. Evolution of spectra for difference ageing time indicates that the intense and stable emission in the blue zone of the PL spectra relates to defects in silicon oxide layers. The high thermal treatment could cause a stabilization of structures and optical properties of waveguides as well as an optical activation of Er ions incorporated into PS layers. Based on the dependence of PL intensity on pumped power from lasers radiating at different wavelengths, the effect of energy transfer from Si nanocrystals to Er ions has been showed in prepared waveguides.

Acknowledgments. This work is supported in part by the Vietnam National Basic Research Program on Physic under Project 408306.

References

- 1. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990)
- 2. P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. Dal Negro, B. Danese, Z. Gaburro, C. J. Oton, G. Vijaya prakash and L. Pavesi, J. Phys.: Condens. Matter 14, 8253 (2002)
- 3. G.Amato, C. Delerue, von Bardeleben, Structure and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures, Gorden and Breach Science Publishers, 1997
- 4. A. N. Starukhin, A. A. Lebedev, I. M. Kapitonova, Sov. Tech. Phys. Lett. 18, 535 (1992)
- 5. F. Koch, D. Kovalev, G. Polisski, M. Ben-Chorin, M. Rosen, J. Lumin. 70, 320 (1996)
- 6. P. D. J. Calcott, K.J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, J. Lumin. 57, 257 (1993)
- 7. Y. Kanemitsu, H.Uto, Y. Masumoto, t. Futagi, H. Mimura, Phys. Rev. B 48, 2827 (1993)
- 8. M. V. Wolkin, J.Jorne, and P. M. Fauchet, Phys. Rev. Lett. 82, 197 (1999)
- 9. F.Friolo, G.Franzo, D.Pacifici, V. Vinciguerra, F.Iacona, J. Appl. Phys. 89, 264 (2001)
- 10. Yu. V. Gorelkinskii, Kh. A. Abdullin, Mater. Sci. Engin. B 147, 258 (2008).
- 11. Bui Huy, Phi HoaBinh, Bui Quang Diep, Phi Van Luong, Physica E 17, 134 (2003)
- 12. Bui Huy, Pham Van Hoi, Phi Hoa Binh, Nguyen Quang Liem, J.Phys.IV Fr. 132, 321 (2006)
- 13. P. G. Kit, A. Polman, J. Appl. Phys., 88, 1992 (2000).

APPLICATION FBG SENSORS IN THE STRUCTURAL HEALTH MONOTORING of BUILDING

Tran Anh Vu, Dang Quoc Trung, Le Huu Minh

Institute of Materials Science, 18 Hoang Quoc Viet Road, NghiaDo - Cau Giay – Hanoi *E-mail : tavu@ims.vast.ac.vn*

An optical fiber strain sensor based on fiber Bragg grating (FBG) technology was developed in the Institute of Materials Science. This sensor was applied to monitor the displacement of 2 blocks building for long time. The sensor had an external dimension of 425 mm x \emptyset 10 mm and the displacement range of 2000 µ ϵ . The Bragg reflected wavelength was determined by the Optical Spectrum Analyzer (OSA). The dependence of the waveshift on the temperature was investigated in the experiment The result showed that the suitable change of the building during the test.

Key words: fiber Bragg grating (FBG), sensor, Optical Spectrum Analyzer (OSA).

1. Introduction

Fiber optic sensors (FOS) use optical wavelength of fibre Bragg grating to measure temperature and strain [1,2]. FOS has many advantages over the traditional electrical system such as [2]:

- Suitable for long-term permanent structural health monitoring
- Simple installation
- Fibre optic sensors use light signal no electrical sparking, intrinsically safe
- can be highly multiplexed (many sensing points in a single fiber cable),
- low fiber loss (transmission over several kilometers),
- environmentally more stable and durable (free from rust)

Aiming at the practical applications, a FBG sensor is applied in the field for this propose.

2. Principle of operation of a FBG

The physical principle behind the FBG sensor -that a change in strain, or temperature will alter the center of the wavelength of the light reflected from the FBG - also makes it well suited to these applications. Fiber Bragg gratings were made using an ultraviolet laser to "write" a grating pattern into the core of the fiber, transforming the length of fiber into an optical filter

with a specific bandpass (fig.1). This index grating reflects a narrow spectrum that is directly proportional to the period of the index modulation and the effective index of refraction. The wavelength at which the reflectivity peaks is called the Bragg wavelength [1].



Fig.1: Principle of operation of a fiber Bragg grating

The resulting grating reflects selectively the light guided by the optical fiber at the Bragg wavelength $\lambda_B = 2n\Lambda$, where *n* and Λ are the effective index of refraction of the fiber and the pitch of the grating in the fiber, respectively.

The Bragg wavelength shift was converted into a strain using the relation [3]:

$$\Delta \lambda_B / \lambda_B = \gamma \varepsilon + \xi \Delta T (1)$$

where $\Delta \lambda_B$ is the strain-induced wavelength shift, λ_B is the Bragg grating's peak reflection wavelength, γ is the longitudinal strain optical gauge factor of the FBG, ε is the strain, ξ is the Bragg grating's thermal coefficient and ΔT is the temperature change of the FBG, respectively. These coefficients generally depend on the type of optical fibers used and the wavelengths at which they are written and measured.

Temperature and strain directly affect the period of the index modulation as well as the effective index of refraction. Thus, any change in temperature and strain directly affects the Bragg wavelength. To measure wavelength shifts that result directly from changes in temperature or tension, FBG sensor systems must include an optical source that continuously interrogates the reflection spectrum, and a detection module that records the shifts in the peak reflectivity versus wavelength.

3. Experiment and results

The simplest FBG sensor system combines a broadband light source, such as an amplifiedspontaneous-emission (ASE). The light was sent from a broadband source down to the fiber and the reflected spectrum for the wavelength of the FBG peak to analyze. The optical circulator is a device that efficiently transmits the outgoing light into the transmission fiber and redirects the back-reflected light to the optical spectrum analyzer (OSA) [4].

In our experiment the light from a broadband source EDFA propagates to the head sensor (Fig.2) and the light back-reflected from the FBG is launched into the OSA. The wavelength shift is recorded by the OSA Agilent 86142 B. An FBG element (made in IMS, Vietnam) with the Bragg wavelength about 1548.6 nm was used and a prototype of sensor was developed.



Fig.2: FBG measurement with a broadband source and optical spectrum analyzer

The sensor housing (tube of 10 mm diameter) consisting of copper, is foreseen of a sliding mechanism that allows both ends freely to move reactive to each other. The bare FBG element connected the two ends of the tube. The FBG was fixed in the two ends at the distance of 385 mm.

A mechanical system was used to calibrate the FOS. The grating of FOS was pulled straight by a spring in combining with a Digimatic Micrometer (Mitutoyo, Japan, 0-25 mm) with the resolution of 0.001 mm. The result was shownd in fig. 3.





The results shown a linear dependence of the wavelength shift on the strain . The maximal strain was noticed over 2000 $\mu\epsilon$ (total displacement range is 900 μm). After that, the FBG was prestrained so that is possible to measure both extension and compression. Now the two free ends were fixed with the housing copper tube. The housing terminated with an optical connector. The FOS can be mounted on a structure using the two anchoring pieces.

The sensor also can be connectorised at both ends to make series configurations possible. Pigtail lengths and connector can be specified following the needs of every application.

The mountable strain sensor was applied for measuring small displacements of 2 blocks structure of the house A2 of the VAST. The house was builded since 33 years. It is to investgate the displacement of the 2 blocks with 2 FOS. The middle block was the reference point, therefore the displacements of two other blocks were in the opposite direction. The results were shown in the

fig 4.

The upper line described the displacement at the point 1 and the lower line notice the other one at point 2. Both lines were remarked without the influence of the temperature. The on temperature depent wavelength shift was described in dotted line.

In the other work, the temperature dependence of this fiber materials was noticed of 10.6 pm^{0}C to 12.0 pm^{0}C [5]. The on temperature dependent Bragg wave shift and the two corrected lines of displacement were shown in the fig.5. A block fluctuated around the value of 120 μ m, the other one around the value of 0 μ m, respectively. A sudden discrepancy of 200 μ m in September 2007 was recorded according to a geological vibration



Fig 5. The displacement of two blocks

4. Conclusion

A structural health monitoring(SHM) system using FBG-based sensors for 3 block is presented. This report has described the investigation of a FBG which was applied in the structural health monitoring of building of VAST. The FOS has the dimension of 425 mm x \emptyset 10 mm. The experiment demonstrated the result without and with the temperature corrector. The results showed a small displacement of the blocks (120 and 0 µm) due to the long existence of the house (33 years). The mountable strain sensor can be applied for measuring small displacement or fissurisation of walls and structures. In order to compensate directly for temperature influences, a high resolution temperature probe (FBG) should be intergrated within the housing of FOS.

Acknowledgement

The authors would like to express thanks for the supports from Institute of Materials Science (IMS – VAST.

References

- 1. Iwaki H, Yamakawa H and Mita A 2000 FBG-based Displacement and strain sensors for health monitoring of smart structures *Fifth International Conference on Motion and Vibration Control (MOVIC 2000), 4-8 Dec.2000, Sydney, Australia*
- 2. Ecke W, Latka I, Willsch R, Reutlinger A and Graue R 2001 Fibre optic sensor network for spacecraft health monitoring *Meas.Sci.Technol.* **12**, pp 974 980
- 3. Haran F M, Rew J K and Foote P D 1998 A strain- isolated fiber Bragg grating sensor for temperature compensation of fiber Bragg grating strain sensors *Meas.Sci.Technol.* **9**,pp 1163-1169
- 4. Gornall W and Amarel T 2003 Applications and techniques for fiber Bragg grating sensor measurements 2003 EXFO Burleigh Products Group Inc., 7647 Main Street Fishers, Victor, NY 14564
- 5. T.T.Tam. D.Q.Trung, T.A.Vu,L.H.Minh, D.N.Chung. An investigation of the embedded FBG temperature sensor. Bulettin of HTC (to be publ.)

LIGHT EMITTING DEVICE BASED ON SILICON RICH SILICON DIOXIDE THIN FILM

Nguyen Thi Thanh Ngan^a, Pham Hong Duong^a, Chu Anh Tuan^a, Vu Van Thu^b and Pham Thanh Huy^b

^{a)}Institute of Materials Science, Vietnamese Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

^{b)}International Training Institute of Materials Science (ITIMS) and Hanoi Advanced Institute of Science and Technology (HAST), Hanoi University of Technology, 1 Dai Co Viet, Hanoi, Vietnam. *E-mai:l duongphamhong@yahoo.com*, Phone: +84 903266399

Abstract: Room temperature light emitting device was fabricated based on the SiO₂:Si active layer. The ITO-oxide-metal structure of the device is different with those LED fabricated previously. The photoluminescent and electroluminescent spectra were recorded and compared. The electrical properties and emission spectra of the device were studied. The results show that they depend strongly on the deposition condition, thickness of the active layer and annealing temperature. The mechanism of the conversion from electrical energy into light was discussed and attributed to the recombination of the excited nanocrystals embedded in the silicon dioxide film. **PACS** 71.35.Gg, 73.21.Ac, 78.55.Mb, 78.67.Pt

1. Introduction

Research on silicon based light emitting diode (LED) has been attracted great interests of scientists in the last 20 years. Light emission in bulk silicon based devices is constrained in wavelength to infrared emission, and in efficiency by the indirect band gap of silicon. Porous silicon and silicon nanocrystals (NCs) have high efficiency luminescence in the visible region, so they were investigated intensively in a recent time. A critical challenge for devices based on silicon nanocrystals embedded in silicon dioxide matrix has been the development of a method for efficient carrier injection. Walters and co-workers have proposed a scheme for electrically pumping charge carriers to an array of silicon nanocrystal by field effect electroluminescence mechanism (FE-LED) [1]. In this excitation process, electron and hole are alternatively injected into the silicon nanocrystal layer through the potential barrier by tunnel process, instead of the charge carrier simultaneous injection into p-n junction in the conventional LED. This model requires a complex structure, similar to the structure of the field effect transistor, consisting of source, drain and gate electrodes. Furthermore, in order to ensure the light emission of the device, the power supply is complex in frequency and voltage. FE LED device has a long lifetime because the process of carrier injection can be well controlled.

Another proposed method to excite the nanocrystal is the use of impact ionization process in which hot electrons create the NC bound exciton [2, 3]. In such a process, the excess hot carrier energy is lost to thermalization, which degrades the dielectric quality and decrease device lifetime. Despite of these disadvantages, many kinds of silicon NCs light emitting devices have been investigated based on this excitation principle.

In this paper, we report on the research results of nano-structure of silicon film, fabricated by different methods, such as multilayer film sputtering, silicon and SiO_2 co-sputtering, then on the results of using this silicon NC film in the study of the electroluminescence by impact ionization mechanism. Based on these results, we will suggest a new model of EL excitation with asymmetric structure to enhance emission efficiency which is a new direction for further investigation.

2. Experimental and results

We have studied the silicon NC film produced by several methods such as solgel, cosputtering and multilayer depositions that served for the fabrication of electroluminescent devices. Position and intensity of the photoluminescence (PL) spectra of these structures are influenced by the thickness of the film and annealing temperature [4]. At low annealing temperature (800° C) the PL spectra exhibits white-blue band peaks around 450 - 500 nm, which is attributed to the defect between nano cluster silicon and SiO₂ matrix. When we increase annealing temperature to 900°C, the spectra of our samples show two PL bands: the white-blue band and the red band with the peaks around 750 nm that is assigned to the PL of silicon NC [5]. The intense red band are observed in the silica implanted silicon ion sample, Si/SiO₂ multilayer or co-sputtered sample annealed at higher temperature, over 1100°C.



Fig. 1: PL spectra of the active layer (SiO₂: Si) annealed at different temperatures, excited by 325 nm line of He-Cd laser.

We have also observed very strong PL enhancement effect, when the sample was illuminated by 325 nm laser beam in vacuum [6]. We have found that the enhancement and quenching mechanism of silicon NCs is due to the energy transfer interaction of hot carrier to oxygen molecular, existing on the surface of nanocrystals [7]. This knowledge is helpful for us in the design and fabrication of electroluminescent devices based on silicon dioxide thin film containing silicon NCs.

Structure of light emitting device is illustrated in Fig. 2. At first, 30 nm thick SiO_2 film, used as a buffer layer, was deposited on a p-type Si (100) wafer by thermal oxidation technique. An active layer of SiO_2 :Si, around 400 nm thick, was deposited on the oxide layer by co-sputtering method. A conductive and optically transparent film (ITO) was sputtered on top of the active layer with 150 nm thickness that serves as transparent electrode. An aluminum electrode was formed by thermal deposition technique in vacuum. Details of the fabrication procedure were published in our previous work [8].



Fig. 2. Schematic illustration of the light emitting device with ITO - Oxide- Semiconductor structure and the electrical bias scheme for electroluminescent measurement.

Let us consider the transport process in the case where the silicon NCs are distributed uniformly in the silica matrix. When a forward bias voltage is applied on the electroluminescent device, all the bias potential drop on the matrix layer, carriers can jump from one NC to the other by tunneling process and a small direct tunneling current appears as we can see in the first corner of the Fig. 3. When the bias voltage increases over 5 V, the current flowing though the sample increases super-linearly, as a result of the combined process of the Fowler-Nordheim (FN) injection for the case of triangle barrier [9] and impact ionization of hot electrons.



Fig. 3: I-V characteristic curve of the device with active layer annealed at 1100^oC



Under high electric field, the free electrons are accelerated quickly, causing impact ionization process and in some case, the thermal break down can occur. Hence, an appropriate value of the resistance R must be chosen to prevent the breakdown when applied voltage is larger than thermal breakdown limit, as shown in Fig. 2.

When the negative potential is applied to the semiconductor side electrode, the device is not conductive, since p-type silicon has no electron. Hence the current flow in the case of negative bias is very small.

In our sample, intense colorful lights from electroluminescent device were observed when the applied voltage is around 28V. The light dots are dispersed separately in the surface of the device with different colors.


Fig. 5: Comparison between the EL spectrum form the EL device and PL spectrum of the active layer annealed at 1100°C. The PL spectrum was measured under 325 nm laser line excitation. The EL spectrum was measured when the current flow is 40 mA.

As we can see in Fig. 5, EL spectra show broad band from 450 nm to 950 nm with some peaks at different wavelengths. When we compare the EL and PL spectra, we see that their peaks are closed in the wavelength, around 705 nm, however, the band-width of the EL spectrum is quite broader, compared with that of the PL spectrum. The reason of this phenomenon can be understood, since when the EL spectrum was taken, no lens was used, so the recorded signal was the integration of all the lights coming from different dots. In the case of PL measurement, only the NCs under small laser spot were excited and their PL emission was recorded.

3. Discussion

The fact that the light dots are localized separately, as we see in the Fig. 4 shows that there are different reasons. The first one, our sample is not uniform, both in the thickness of the active layer and the NCs distribution. However, the sharp edges of the light dots also show that, as second reason, that there is an emission threshold of NCs excitation, depending on the acceleration field inside the active layer.

Consider the case, when the Si NCs are distributed uniformly inside the silica matrix, under external electric field, electron and hole can be injected from electrodes into Si NCs by tunneling process. When both carriers are trapped in the same NCs, radiative recombination results in light emission. Since the potential barrier of SiO₂ for hole is larger (6.5 eV) than that for electron (2.4 eV), the electron tunnel currents is dominant (10^3 times larger than hole current), so almost no recombination process occurs here. The device conducts current, but EL can not be observed. This is the case when the density of the NCs is very large, electrons jump from one NC to the other, I-V curve is beautiful, but the device works as the conventional diode.

The ITO-oxide-metal structure of our device is different with those devices mentioned previously in the sense that the density of the NCs is much smaller. This density must be chosen adequately by the sputtering condition, by changing the area ratio of Si and SiO₂ targets, as described in the previous works [8]. In this case, when high bias voltage was applied, some electrons can acquire enough of kinetic energy to excite the NCs, resulting in the EL emission, as we have seen in our sample. However, as the NCs are distributed randomly in the matrix, the electrons injected from the ITO electrode can collide with them, via elastic or Auger processes, and lost its energy quickly. Only one small part of electrons can have enough of energy to excite NCs, depending on the active layer structure and bias field. This can be the reason why the light

dots are dispersed in the EL image of our sample. The EL device produced by more sophisticate method, such as MBE deposition may have better uniformity, but the symmetrical structure of the active layer as described in Ref. 9 and Ref. 10 has an inherent disadvantage, that we will describe later.







Fig. 7. Energy band diagram describing the charge carrier transport mechanism in the new device, based in high field operation.

Based on the analysis of the obtained results, we propose a new design of the EL device, which have an asymmetrical structure as shown in Fig. 6. The difference of the new design is that, beside the symmetrical structure, consisting of electrodes and active layer, 500 nm thick layer of SiO₂ was deposited between ITO and active layer. This new layer serve as a carrier acceleration region, where electron can acquire enough of kinetic energy before colliding with NCs. When a large forward bias potential is applied to the device (positive pole applied to p-Si substrate), the voltage drop become very large in the tunneling and acceleration regions. Electrons are accumulated at the interface between the ITO electrode and SiO_2 film. The dependence of the tunneling current on the bias potential can be described by the Fowler-Nordheim (FN) injection for the case of triangle barrier. The minimum potential drop necessary for the FN regime in this region is equal to the barrier height, i.e. 2.4 V for electron in SiO₂. Let us consider the minimum bias voltage necessary to efficiently excite the Si NC by impact excitation. The average band gap for Si NC which emits visible light is 2.5 eV, so tunneling electron must acquire 2.5 eV before colliding with Si NCs. During the collision, this part of the kinetic energy of the hot electron is transferred to the Si NC, and one e-h pair can be created. The total energy for an electron is the sum of electron barrier height, hole barrier height and NC minimum excitation energy, i. e. $V_e = 2.4 + 8.5 \text{ eV} + 2.5 \text{ eV} = 11.4 \text{ eV}$. It means that the EL device based on Si/SiO₂ multilayer may efficiently operates with bias voltage greater than 11.4 V. Furthermore, the thickness of the accelerating zone must be large enough, compared with the active layer thickness, so that 4.9 V potential can drop on it, without dielectric breakdown. For an example, in the device where 500 nm thick SiO₂ film deposited on top of 400 nm Si/SiO₂ film, the EL operating condition can be satisfied.

4. Conclusion

Light emitting device based on Si:SiO2 active layer was fabricated and investigated. The I-V curve shown the rectification characteristics as a conventional LED, with larger bias voltage. The photoluminescent and electroluminescent spectra were recorded and compared. The device exhibits intense light dots of different color when 28 V bias voltage is applied. The mechanism

of light emission and observed phenomena were discussed and explained. A proposal for a new design based on the asymmetrical structure was discussed, expecting better emission efficiency.

Acknowledgement

This work was supported by the Vietnam National Basic Research Program through Grant No 405006 and Grant No 408406. The authors would like to thank Prof.T. Itoh for useful discussion.

References

- 1. R. J. Walters, G.I. Bourianoff and H.A. Atwater, Nature Materials, Vol. 4, Fab. (2005)
- 2. G. Franzo, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica and F. Priolo, *Appl. Phys. A* **74**, 1–5 (2002).
- 3. Photopoulos, P. & Nassiopoulou, A. G. Appl. Phys. Lett. 77, 1816–1818 (2000).
- 4. Phạm Thành Huy, Phạm Hồng Dương, Nguyễn Trí Tuấn, Nguyễn Đức Chiến. Kỷ yếu hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ IV, Hà Nội 11/2005.
- 5. C. Barthou, P.H. Duong, A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, L. Rodriguez-Fernandez, A. Crespo, T. Itoh, and P. Lavallard, J. of Appl. Phys. vol. 93, N12 (2003).
- 6. P.T. Huy and P.H. Duong, Advanced Materials Research Vol. 31 (2008) pp. 74-76.
- P.H.Duong, P.T.Huy, N.T.T.Ngan, C.A.Tuan, T.Itoh, accepted to be pub. in Phys. Stat. Sol. b, Vol. Aug. (2008).
- Vũ Văn Thú, Phạm Thành Huy, Nguyễn Đức Chiến, Nguyễn Văn Toán, Phạm Hồng Dương, Nguyễn Thị Thanh Ngân. Kỷ yếu hội nghị Vật lý Chất rắn toàn quốc lần thứ V, Vũng Tàu 11/2007, trang 383–386.
- 9. D. Schroder in "Semiconductor material and device characterization" Wiley-Interscience, New York 1998.
- 10. Final Report: SMILE MEL-ARI Project n°28741—Chapter IV

THE SIMULATION STUDIES OF THE LASER PROPAGATION IN COAL MINING

Bui Thi Thanh Lan^a, Le Hong Khiem^b, Pham Van Ben^c

^{a)}University of Mining and Geology ^(b)Institute of Physics – VAST ^{c)}Hanoi University of Science- Vietnam National University

Abstract: The extinction and broadening of the laser beam have been caused by absorption and scattering of coal dust. This phenomenon can be determined by a Van de Hulst model. The transmission experiments are applied to measure the characteristics of the laser beam. In this paper we present the study results on the laser extinction and broadening by coal dust in mining condition. The simulation methode is applied to find the mining extinction parameters.

Keywords: laser orientation technique, laser extinction, laser scattering, transmission measurement, coal dust.

1. Introduction

The factors of underground coal mining environment cause the measurement deviation because the laser beam has been scattering by the turbulence air and aerosols dust. The concentration dust is about 2mg/m3 in the HaLam underground coal mining. The laser beam with power 1 mw gives 5 mm spot at distances up to 100m in the normal condition. Where there are air turbulence and/or a high concentration of dust and water droplets, the readability of the beam on the target is reduced to about 40m.

Studying the laser propagation and scattering in aerosol dust is important for [1]:

- Designing electro-optical systems
- Learning the optical properties of aerosol dust
- Knowing the effect on propagation of laser beam

1.1. The effect on propagation of focus laser beam

According to Lee W. Casperrson et al. [4] a laser beam with spot size $\omega_0 = 4,19\lambda$ and radius sphere a = 1,47 λ have the scattered field distribution similar with the case of the plane wave. That results is determined when a Gaussian beam is incident on a conducting sphere. In the figure 1 the scattered field distribution is showed, where solid line is the experiment result and dashed lines in the case of the plane wave.



Fig 1. The scattered field distribution when a Gaussian beam is incident on a conducting sphere (solid line is the experiment result, dashed lines in the case of the plane wave)

This result is a piece of envidence that in the case of the particles size small compared to the beam diameter, the scattering pattern for a Gaussian beam is essentially identical to the more familiar plane wave scattering data.

Laser beam extinction

Laser beam extinction is characterised by spectral extinction, that directs relation to the forward scattering and transmission as follows [3]:

$$D(v) = \frac{I_0(v, z_0) - I(v, z_l)}{I_0(v, z_0)}$$
(1.1)

where $I(v,z_l) = I(v,z_0)exp\mu(z-z_0)$

with $I(v,z_0)$ is the intensity at z_0 , $I(v,z_1)$ is the intensity at z_1

 μ is the extinction coefficient

 $(\mu = N\sigma, N \text{ is population density}, \sigma \text{ is extinction cross section}).$

2. Radiative transmission model

2.1. A two-stream model of HC. Van de Hulst

One of the development study of the LMT theory is a model of HC. Van de Hults, the twostream model. In this model the scattering is divided into strictly forward and backward scattering (i.e., transforming a three-dimensional problem into one- dimensional problem). The steady-state ilumination source is required for this model. There are two case of this model as following [1]:

- For the optically thin layer with optical depth τ <5
- For the optical thick layer with optical depth τ >5

2.2. The probability distribution

The process of scattering and absorption is random, following the probability distribution, it dependence on the albedo $\alpha(\lambda)$ and the symmetry factor $g(\lambda)$.

The probability of the forward scattering [1]:

$$p(\lambda) = \alpha \left(\lambda\right) \left[1 + g(\lambda)\right]/2 \tag{2.1}$$

The probability of the backward scattering [1]:

$$q(\lambda) = \alpha(\lambda) [1-g(\lambda)]/2$$
(2.2)

And the absorption probability: $1 - \alpha(\lambda)$.

2.3. The case of an optically thin layer ($\tau < 5$) [1]

The transmitted flux is simplified for an optically thin layer $UT(\tau, \alpha, g)$

$$UT(\tau, \alpha, g) =$$

$$2(1+\tau) - \tau \alpha(1+g)$$
(2.3)

When
$$g=1$$
, there are only forward scattering, the transmitted flux as the following:
 $UT(\tau, \alpha, g=1) = exp[-(1 - \alpha)\tau]$ (2.4)

In the case of the small optical depth τ the transmitted flux can be simply as:

$$UT(\tau, \alpha, g) = 1/[1 + (1 - \alpha)\tau]$$
(2.5)

Where $\tau = \mu(z_1 - z_0)$: optical depth; $\alpha = \mu_s / \mu$: albedo;

3. Monte Carlo simulation

Our simulation can be described briefly as follow [3,5,6]:

- 1) Source photon generation: In our experiment, a single mode laser beam of wavelength 650 nm is used. It is assumed that a beam of finite diameter is collimated and therefore the photons are emitted in forward direction. In this case, the position of the launch should be varied in a random manner so that a uniform spatial distribution of photon launching is achieved.
- 2) Pathway generation : In the media with the number population density N, the photon takes a free path 1 of variable length determined by sampling the exponential probability density function p(1):

$$p(l) = (\mu_a + \mu_s). \exp\{-(\mu_a + \mu_s). l\}$$
(3.1)

where $\mu_a + \mu_s = N(\sigma_a + \sigma_s)$, σ_a and σ_a are the absorption and scattering cross section, recpectively. A random number q uniformly distributed between 0 and 1 is specified and used to sample 1:

 $L = -\log(q)/\mu \tag{3.2}$

The current position is updated by the projection of L onto each of the X, Y and Z axes. The photon now interacts with a molecule.

- 3) Reflection and absorption: The first interaction is to drop some photon weight due to absorption and reflection (at the beginning, the photon weight W is set to value 1: W=1). The albedo a equals the fractional probability of being scattered and (1-a) equals the fractional probability of being absorbed. So a fraction of the current photon weight is absorbed an amount W.(1-a) and the current photon weight is reduced by this same amount. If the calculated position of the photon is above the surface, specular reflection occurs. The weight of the photon is multiplied by the reflection coefficient calculated using Fresnel's law.
- 4) The remaining weight will be scattered into a new trajectory. The azimuth angle ϕ is simulated by: $\phi = 2\pi q_i$

and the cosine θ of the scattering angle according to the Henyey-Greestein phase function can be sampled as:

$$\cos\theta = [(1+g^2) - (1-g^2)^2 (1-g+2gq_j^{-2})][2g]^{-1}$$
(3.3)

A new pathway is generated and then a new scattering point is determined. This procedure is continued until the photon is absorpted or escaped.

5) Elimination: Before a new scattering point is simulated the weight is compared with a critical weight. Photons whose weight is lower than the critical weight are eliminated. In our simulation model, the critical weight is chosen 0,01. If the calculation position of the photon is out of the experimental scattering box, the photon is eliminated too.

4. Measurements and result

4.1. Experiment

The laser intensity is measured in the underground mining by the transmitted measurement. The optically thin layer ($\tau < 5$) is responded and the laser source is diode laser with the wavelength of 670nm. In the figure 2 showing the laser spot in the normal condition and in the underground coal mining condition.



Fig 2. Laser spot in normal condition and in underground coal mining

Laser beam in coal mining is extinction, broaden and deformation by scattering and absorption. According to the phase-screen theory of laser propagation through isotropic media, the laser beam shape has unchanged only the beam size has changed [2]. In our case the beam shape has changed, it has suggested us that the mining environment is anisotropic medium;

4.2. Extinction coefficient determination

The figure 3 shows the intensity versus the distance. The laser intensity is decreased by dust. From this result the extinction coefficient is founded. Because of extinction and broaden the distance alignment in coal underground mining condition is limitted about under 300m.

The scattering coefficient and the absorption coefficient are founded when having the best fitting of the simulation result with the measurement result (scattering coefficient $\mu_s = 0.25 \mu$, absorption coefficient $\mu_a = 0.75 \mu$). The absorption coefficient is larger than the scattering coefficient, that agreement with the theory of the coal dust properties. The assymetry factor also founded by HC. Van de Hulst model.



Fig 3. The intensity versus the distance

4.3. Scattering coefficient and absorption coefficient determination

The figure 4 shows the comparing result beween the simulation and the measurement.



5. Conclusion

The figure 5 shows the errors between the simulation results and experiments. The errors increase with the distance as the theory prediction.

The simulation errors are caused by the simulation program not including all coal mining condition (high temperature, high moisture, air turbulence...).

The laser beam with the wavelengths from 480÷520 nm will be studied for orientation measurement, because they are less environmental-dependence than the red beam. It is known that the eyes are more sensitive with the green beam than the red beam.

Reference

- Avishai Ben-David (1993), "Wavelength dependence of backscattering and extinction of kaolin dust at CO₂ laser wavelengths: effect of multiple scattering". Applied Optics, Vol. 32 (9), pp. 1598-1605.
- 2. B. J. Uscinski (1986), Wave propagation and scattering, Clarendon Press. Oxford.
- 3. 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.
- 4. Lee W. Casperrson et al. (1977), "Single particle scattering with focused laser beam", Applied Optics, Vol. 16 (4), pp.1104 1107.
- 5. R. A. J. Groenhuis et al. (1983), "Scattering and absorption of turbid materials determined from reflection measurement. 1: Theory", Applied Optics, Vol.22, (No.16), 2456 -2462.
- 6. R. Graaf et al. (1993), "Condensed Monte Carlo simulation for the description of light transport", Applied Optics, Vol.32, (No.4), 426 434.

QUANG KẾ MẶT TRỜI COMPACT DÙNG ĐO ĐỘ SÂU QUANG HỌC KHÍ QUYỀN

Nguyễn Văn Thưởng ^a, Nguyễn Thanh Bình ^b, Đinh Văn Trung ^a, Vũ Trần Thanh Thuỷ ^a, Bùi Văn Hải ^b.

^{a)} Viện Vật Lý, Viện Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội ^{b)} Học viện Kĩ thuật Quân sự, 100 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

1. Giới thiệu

Son khí là hỗn hợp các chất lỏng hoặc rắn lơ lửng trong môi trường không khí. Các tính chất vật lý (như kích thước, hình dạng, cấu tạo) và tính chất hoá học của chúng biến đổi rất nhiều, do vậy quá trình di chuyển của chúng (thời gian cư trú) cũng biến đổi nhiều. Các hạt son khí có kích thước và thành phần khác nhau đóng một vai trò quan trọng trong nhiều sự tiến triển của khí quyển, như tầm nhìn xa, cân bằng bức xạ, điện khí quyển, ô nhiễm không khí và sự hình thành mây [2], [4]. Sự kiểm tra định lượng hệ thống các tham số của son khí là rất cần thiết bởi vì những sự biến đổi không gian và thời gian của nó. Trắc quang học mặt trời là một trong nhiều những kĩ thuật để đo các tính chất của son khí. Độ sâu quang học có thể thu được trực tiếp theo kĩ thuật này [1], [2].

Rất nhiều quang kế mặt trời đa kênh (xoay theo mặt trời bằng tay hay tự động) đang được sử dụng khắp thế giới để đo độ sâu quang học trên cơ sở thông thường [2]. Các quang kế về cơ bản gồm có một kính lọc giao thoa để lựa chon một bước sóng mong muốn và một photodiode thích hợp. Quang kế mắt trời sử dụng LED như đầu thu chọn lọc phổ. Vùng nhìn thấy của quang phổ mặt trời thường được sử dụng để đo độ sâu quang học son khí [1], [3].

Ưu điểm của quang kế mặt trời là rất gọn nhẹ và chắc chắn. Chúng tôi đã phát triển hệ thống quang kế sử dụng các LED như các đầu thu chọn lọc phổ hiệu quả cũng như các yếu tố phi tuyến trong vòng phản hồi của các bộ khuếch đại thuật toán để cho phép đo trực tiếp độ sâu quang học của khí quyển. Các đèn LED thương mại (rẻ hơn rất nhiều so với photodiode) hoạt động trong vùng nhìn thấy được sử dụng. Nói chung các đèn LED này phù hợp với nghiên cứu độ sâu quang học của son khí [1].

2. Nguyên lý

Cường độ bức xạ mặt trời hay dòng đo được bằng một quang kế truyền thống được cho bởi định luật Beer Lambert:

$$\boldsymbol{I} = \boldsymbol{I}_0 \exp(-\tau \ m) \tag{1}$$

$$\ln \mathbf{I} = -\tau \ m + \ln \mathbf{I}_0, \tag{2}$$

với I_0 là cường độ bức xạ mặt trời ở đỉnh của khí quyển, τ là tổng độ sâu quang học và m là airmass, nó được định nghĩa như sau:

$$m = sec\{[(r^{2} \cos^{2} \chi + 2rH + H^{2})^{1/2} - r \cos \chi]/H\}$$
(3)

với *r* là bán kính của trái đất tại vĩ độ quan sát, *H* là độ cao tỉ lệ (the scale height) và \mathcal{X} là góc thiên đỉnh. Vậy độ sâu quang học của khí quyển là

$$\tau = \tau_{\rm rs} + \tau_{\rm aerosol} + \tau_{\rm ma}, \tag{4}$$

với τ_{rs} là độ sâu quang học tán xạ Rayleigh (tán xạ do các phân tử khí), $\tau_{aerosol}$ độ sâu quang học của các son khí, và τ_{ma} là độ sâu quang học nó phụ thuộc vào sự hấp thụ của các phân tử như ozôn, hơi nước, hay N0₂. Độ sâu quang học $\tau_{aerosol}$ có thể tính được khi τ trừ đi τ_{rs} và

 $\tau_{\rm ma}$. $\tau_{\rm rs}$ và $\tau_{\rm ma}$ thu được từ các giá trị khí quyển mô hình.

Thông thường trong trắc quang mặt trời, dòng được tạo ra bởi bộ thu, nó phụ thuộc vào bức xạ mặt trời, và được chuyển thành hiệu điện thế nhờ một bộ chuyển đổi vol - ampe tuyến tính. Logarit của đầu ra được vẽ dựa vào airmass. Độ dốc của đường cong cho ra tổng độ sâu quang học của khí quyển.

Chúng tôi đã phát triển một quang kế compact đầu tiên tại Việt Nam, đầu ra của nó tỉ lệ với lôgarit của cường độ bức xạ mặt trời, từ đó chúng tôi có thể tính ra độ sâu quang học khí quyển. Nó có duy nhất một LED và một bộ khuếch đại thuật toán dòng rò nhỏ. Đèn LED được sử dụng như là một đầu thu (detector) chọn lọc phổ và nó được kết nối như một yếu tố phản hồi của bộ khuếch đại thuật toán. Đặc trưng của diode tiếp xúc p-n là hàm e mũ, đầu ra của bộ khuếch đại thuật toán tỉ lệ thuận với lôgarít của cường độ ánh sáng tới.

LED là những thiết bị được thiết kế, có khả năng chuyển năng lượng điện thành bức xạ điện từ. Dải phổ phát xạ phụ thuộc vào thành phần của chất được sử dụng. LED là một loại diode tiếp xúc, nó có thể phát sáng hay cho phát quang điện. Ánh sáng được phát ra trong trường hợp này có nguồn gốc từ sự tái hợp điện tử lỗ trống. Diode tiếp xúc p-n được dùng như một nguồn sáng và một bộ tách sóng quang bù trong hoạt động. LED có thể hoạt động như một photodetector có độ nhạy đáp ứng phổ tương tự với dải phổ phát xạ của nó. Độ rộng dải điển hình của phát xạ cỡ từ 20-60 nm. Vì đặc trưng loga của đèn LED thì hoàn toàn tuyến tính (hình 1) trên một dải rộng, dụng cụ có thể được sử dụng cho đầu vào biến thiên lớn đó là mặt trời



LED đỏ, vàng, xanh



Hình 2: Sơ đồ Quang kế mặt trời hoạt động trong chế độ cấu hình tuyên tính, 741 là bộ khuếch đại thuật toán

Đặc trưng Vol-Ampe của diode tiếp xúc GaAs p-n được cho bởi phương trình diode:

$$I=I_s [\exp(qV/nkT)-1],$$

(5)

với q là điện tích, k là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối, n là hệ số có giá trị nằm trong khoảng 1 và 3, V là điện thế qua diode, và I_s là dòng bão hoà dự trữ nó thiết lập giới hạn đo dưới.

Một bộ khuếch đại loga được thực hiện khi một thiết bị phi tuyến được nối như một phần tử phản hồi trong mạch khuếch đại thuật toán (hình 2). Trong cấu hình này dòng vào Iin, và hiệu điện thế ra V_0 quan hệ với nhau bởi biểu thức



$$Iin=Is exp(qV0/nkT) - Is,$$
(6)

Vì Vo >> nkT/q nên

 $Iin=Is \ exp(qV_0/nkT),\tag{7}$

$$qVo/nkT = ln Iin-ln Is,$$
 (8)

Sử dụng pt (2), chúng ta có thể viết lại pt(8) như sau:

 $-\tau m + \ln Io = Vo/K1 + \ln Is, \qquad (9)$

$$Vo = -k_1 \tau m + k_2, \tag{10}$$

Với $K_1 = nkT/q$ và $K_2 = KI (ln I_o - ln I_s)$. Vo, mà được vẽ đối với những vị trí khác nhau của mặt trời như là một hàm của hệ số khối lượng không khí m, nó cho một đường thẳng mà có hệ số góc tương ứng với $K_1 \tau$ và Y giao điểm tới K_2 là hằng số của thiết bị.

Hình 1 biểu diễn đặc trưng Vol-Ampe của 3 đèn LED được sử dụng trong nghiên cứu này. Bằng việc phù hợp với pt(5) qua các điểm thực nghiệm đã quan sát được, chúng tôi xác định được hằng số K1 của 3 đèn LED, lần lượt là 0.0467, 0.0521 và 0.0517 V tương ứng với các LED xanh, vàng và đỏ.

3. Chi tiết hệ thống

Sơ đồ mạch của hệ thống được biểu diễn ở hình 2, gồm có một đèn LED duy nhất được kết nối trong vòng phản hồi của một khuếch đại thuật toán. Chúng tôi sử dụng 3 đèn LED (các đèn xanh, vàng và đỏ) cho các bước sóng khác nhau. Các đèn LED và các thiết bị đi cùng như bộ khuếch đại thuật toán, ... được lắp vào trong một hộp có kích thước 25 x 20 x 5 cm. Hộp này được sơn đen để tránh giảm bớt sự phản xạ. Thiết bị giúp định hướng các đèn LED được gắn ở bên ngoài hộp, được sử dụng để định hướng cho các LED bằng tay về phía mặt trời. Đặc trưng phổ của các đèn LED được biểu diễn trên hình 3. Bước sóng trung tâm và độ rộng dải được cho trong bảng 1.

Loại	Bước sóng trung tâm (nm)	Độ rộng dải (nm)
Đỏ	698	66
Vàng	596	30
Xanh	570	23

Bảng 1: Đặc trưng ph	của các đèn LED	được sử dụng
----------------------	-----------------	--------------

Chúng tôi tiến hành các phép đo sử dụng cấu hình như được biểu diễn ở hình 4. Trong cấu hình chế độ tuyến tính này, dòng tạo ra bởi đèn LED được chuyển thành hiệu điện thế bởi một máy đổi tuyến tính dòng thành thế với độ nhạy là $1V/\mu A$. Đầu ra bên kia đã được khuếch đại bởi bộ khuếch đại có khả năng chuyển độ khuếch đại (Gain) để điều tiết dải rộng lớn gặp được trong thời gian đo tương ứng với nhứng vị trí khác nhau của mặt trời.

4. Kết quả thí nghiệm và thảo luận

Ở đây chúng tôi đo cường độ mặt trời theo cấu hình tuyến tính, các đèn LED : đỏ, vàng, xanh được sử dụng. Phải lưu ý rằng đặc trưng lớp tiếp xúc p-n có chiều hướng thay đổi theo nhiệt độ. Ngoài ra, nhiệt độ xung quanh cũng thay đổi trong khoảng thời gian ta quan sát. Ví dụ, trong thời gian buổi sáng nhiệt độ tăng theo thời gian, tuy nhiên buổi chiều nhiệt độ có thể giảm trong quá trình quan sát. Mối liên hệ giữa đầu ra của tín hiệu thu được trong cấu hình tuyến tính liên hệ với hệ số airmass được thể hiện trên các hình dưới đây (hình 5).



Hình 5: Các kết quả đo đạc của Quang kế mặt trời LED hoạt động ở cấu hình tuyến tính ngày 13 tháng 8 năm 2008 (buổi chiều)

Bảng 2: Biểu diễn các kết quả độ sâu quang học thu được của một số ngày quan sát được thực hiện tại Hà Nội với việc sử dụng cấu hình tuyến tính

Ngày	Red	Yellow	Green
3 Mar 2008	1.94	0.79	0.95
4 Mar 2008	1.76	1.31	1.25
6 Aug 2008	1.41	0.076	1.67
13 Aug 2008	0.30	0.279	0.411

Hình 6 là biểu đồ tổ hợp của độ sâu quang học thu được cùng với quang kế LED trong một số ngày quan sát. Ta có thể nhìn thấy rằng, độ sâu quang học có giá trị khác nhau đối với các màu sắc khác nhau, các ngày khác nhau, sự khác nhau này liên quan đến tán xạ Rayleight cũng như sự tiêu huỷ son khí và có nguồn gốc do gió son khí trong khí quyển.



Hình 6: Độ sâu quang học thu được trong một số ngày tại Hà Nội

5. Kết luận

Một quang kế mặt trời compact đã được thiết kế và sử dụng, cho phép thu được một số kết quả ban đầu về độ sâu quang học khí quyển. Cấu hình của quang kế đơn giản, có giá thành rất rẻ, tránh việc sử dụng các bộ lọc giao thoa, các photodiode đắt tiền mà nó vẫn có thể tiến hành đo đạc trong khoảng thời gian kéo dài. Sử dụng LED như một yếu tố phản hồi có ưu điểm cho phép đo trực tiếp độ sâu quang học khí quyển . Vì vậy, hệ thống sẽ là sự lựa chọn tối ưu để tiến hành quan sát kiểm tra định lượng và tính chất hỗn độn của khí quyển tại mọi vị trí xa trên một nền liên tục.

Tài liệu tham khảo

- 1. Y. B. Acharya, A. Jayaraman, S. Ramachanchan, B. H. Subbaraya "*Compact light emitting diode sun photometer for atmospheric optical depth measurements*" Appl. Opt. **34**, 1209-1214.
- 2. F. E. Volz, "Spectral sky light and solar radiance measurements in the Caribbean: maritime aerosols and Sahara dust," J. Atmos. Sci. 27, 1041–1047 119702.
- 3. F. M. Mims III, "Sun photometer with light emitting diodes as spectrally selective detectors," Appl. Opt. **31**, 6965–6967 119922.
- 4. H. Horvath, *'Atmospheric light absorption—a review''*, Atmos. Environ.A **27**, 293–317 119932.

MỘT KỸ THUẬT MỚI NÂNG CAO DẢI ĐỘNG CHO CAMERA ĐỂ ĐO CHÍNH XÁC HÀM NHÒE ĐIỀM CỦA HỆ THỐNG QUANG HỌC

Lê Duy Tuấn^a, V.K. Kirillovski^b, Lê Hoàng Hải^a, Dương Chí Dũng^a, Nguyễn Hùng Vân^a

 ^{a)} Đại học kỹ thuật Lê Quý Đôn. 100 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội
 ^{b)} State University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO), Saint-Petersburg, Russia

Tóm tắt: Một phương pháp hiện đại và tin cậy để đánh giá chất lượng tạo ảnh của hệ thống quang học là xác định hàm nhòe điểm (PSF) của hệ thống bằng các camera, từ đó xử lý và tính toán ra các đặc trưng chất lượng ảnh khác như: hàm tập trung năng lượng, hàm nhòe biên, hàm truyền điều biến (MTF)... Tuy nhiên để đảm bảo độ chính xác cao phương pháp này đòi hỏi dải động ghi tín hiệu trong hàm PSF phải đạt $10^4 - 10^5$, trong khi đó dải động của các camera số thông thường chỉ xấp xỉ 10^3 và phạm vi tuyến tính để sử dụng vào mục đích đo lường không quá 10^2 . Báo cáo này trình bày một kỹ thuật mới mà chúng tôi đã phát triển dựa trên nguyên lý isophotometer cho phép mở rộng dải động của các camera số thông thường lên tới $10^4 - 10^5$. Trên cơ sở đó chúng tôi đã xây dựng một phần mềm cho phép điều khiển thiết bị, thu nhận ảnh và tự động xác định hàm nhòe điểm của hệ thống quang học một cách chính xác.

Từ khoá: Optical testing, PSF, MTF

1. Mở đầu

Sự phát triển của hệ thống và tổ hợp quang - quang điện tử như các thiết bị quan sát vũ trụ, thiết bị y tế, thiết bị nhìn đêm trong quân sự,... đặt ra yêu cầu ngày càng cao đối với chất lượng ảnh của hệ thống quang học (HTQH). Để đạt được chất lượng ảnh theo yêu cầu thiết kế nhất thiết phải kiểm tra, đánh giá các thông số cơ bản đặc trưng cho chất lượng tạo ảnh của HTQH sau gia công với độ chính xác cần thiết. Điều đó đòi hỏi phải hoàn thiện và phát triển các phương pháp và thiết bị kiểm tra, đánh giá sản phẩm quang học.

Một trong những phương pháp hiện đại cho phép đánh giá trực tiếp, chính xác và toàn diện chất lượng tạo ảnh của HTQH là xác định phân bố năng lượng trong mặt phẳng ảnh của vật điểm, tức là đo hàm nhòe điểm (PSF) của hệ thống [1, 2, 5]. Phương pháp này cho phép tính đến tất cả các khiếm khuyết của mặt sóng tạo bởi HTQH cần kiểm tra, trong đó có các lỗi tế vi của bề mặt quang học, những khuyết tật của vật liệu quang học, những chấm sáng và sai khác về độ truyền qua (hoặc phản xạ),... PSF là hàm cơ sở cho phép từ đó tính toán các đặc trưng chất lượng ảnh khác như: hàm nhoè đường (LSF), hàm tập trung năng lượng, hàm truyền quang học (OTF), hàm truyền điều biến (MTF), ... Có thể nói PSF chứa đựng tất cả các thông tin trong toàn bộ dải tần số không gian và lượng thông tin đó có thể nhận được chỉ với một phép đo. Điều này cho phép rút ngắn đáng kể thời gian đánh giá chất lượng HTQH.

Thời gian gần đây người ta thường đo PSF của HTQH nhờ các camera số sử dụng cảm biến quang - điện như CCD, CMOS đặt tại mặt phẳng ảnh của hệ thống quang học [3, 4, 6]. Hình ảnh nhận được từ camera phụ thuộc vào độ rọi tại các điểm trong vết nhoè của ảnh theo quy luật của đường đặc trưng quang điện của camera. Ở ngoài phạm vi tuyến tính trên đường đặc tuyến tín hiệu sẽ bị méo và không tỷ lệ với độ rọi. Do dải động và phạm vi tuyến tính hạn chế của các loại camera số nên kết quả đo cấu trúc quang năng trong vết ảnh sẽ bị biến dạng, gây ra sai số đo đáng kể.

Báo cáo này trình bày một kỹ thuật mới mà chúng tôi đã phát triển dựa trên nguyên lý isophotometer cho phép mở rộng dải động của các camera số thông thường lên tới $10^4 - 10^5$. Trên cơ sở đó chúng tôi đã xây dựng hệ thống thiết bị đo, viết phần mềm "KIZO-PSF" cho phép điều khiển thiết bị, thu nhận ảnh và tự động xác định PSF của hệ thống quang học một cách chính xác.



2. Phương pháp isophotometer để nâng cao dải động của camera

Để xác định khả năng ghi nhận phân bố độ sáng trong ảnh, chúng tôi đã làm thí nghiệm thu nhận ảnh nhiễu xạ qua lỗ tròn có đường kính 200µm bằng camera số VAC-135 đặt cách ở mặt phẳng lỗ một khoảng 230 mm. Hình ảnh và đồ thị phân bố độ rọi theo bán kính vết được biểu diễn trên hình 1b. So sánh kết quả đo với hình ảnh và đồ thị phân phối độ rọi tính theo lý thuyết nhiễu xạ (hình 1a) cho thấy cấu trúc của vết nhiễu xạ do camera ghi nhận bị biến dạng mạnh và khác rất nhiều so với cấu trúc theo tính toán lý thuyết. Trên hình ảnh và đồ thị thực nghiệm chỉ thấy được vòng nhiễu xạ đầu tiên, vòng nhiễu xạ thứ hai tương ứng với mức năng lượng 0,0045 bị mất. Như vậy phạm vi ghi nhận độ chiếu sáng của camera này trong 1 lần chụp chỉ vào khoảng 200. Khoảng tuyến tính trên đường đặc trưng quang điện của các camera thông thường chỉ cho phép đo độ chiếu sáng trong PSF với mức chênh lệch tín hiệu từ mức cao nhất xuống mức thấp nhất không quá 100 lần. Trong khi đó, để đánh giá chất lượng ảnh của HTQH một cách tin cậy, PSF phải được ghi nhận trong phạm vi $10^4 - 10^5$ lần [6, 7].



Hình 2. Sơ đồ phương pháp isophotometer và hệ thống isophoto

Để nâng cao khả năng của các camera trong việc xác định PSF, chúng tôi đã ứng dụng phương pháp isophotometer [7, 8, 9]. Bån chất của phương pháp này là dùng một camera ghi lại hàng loạt các bức ảnh vết sáng cần đo với thời gian phơi sáng khác nhau, mỗi bức ảnh đó sẽ tương ứng với một mức năng lượng nhất đinh, mặt cắt ứng với nó sẽ có dạng một đường biên khép kín và được gọi là đường isophoto (hình 2), từ tập hợp các đường này có thể phục hồi lại được phân bố độ chiếu sáng trong vết ånh, tức là xác đinh được PSF. Ưu điểm nổi bât của phương pháp này là phạm vi ghi nhận tín hiệu không phụ thuộc vào khoảng tuyến tính trên đường đặc trưng quang điên, mà phu

thuộc vào phạm vi thay đổi thời gian phơi sáng của camera, phạm vi này thường từ $10^3 - 10^5$. Trong thực nghiệm chúng tôi đã sử dụng camera VAC-135 có phạm vi thay đổi thời gian phơi sáng từ 1 đến 2047 (đơn vị tương đối), tức là cao hơn 10^3 . Khi đó phân bố năng lượng trong vết sáng sẽ nhận được trong phạm vi lớn hơn 10 lần so với khả năng của chính camera trong một lần chụp. Hình 1c cho thấy hình ảnh vết nhiếu xạ qua lỗ nhỏ, đường kính 200µm và đồ thị phân bố quang năng trong vết đó mà chúng tôi đã ghi được nhờ phương pháp isophotometer. Rõ ràng kết quả đo phù hợp với lý thuyết hơn nhiều.

3. Hệ thống thiết bị và kết quả thực nghiệm

Trên cơ sở phương pháp isophotometer chúng tôi đã xây dựng thiết bị đo hàm PSF của HTQH và viết phần mềm "KIZO-PSF" để điều khiển, thu nhận ảnh và tính toán. Trên hình 3 là sơ đồ của thiết bị.

Chùm tia từ laser 1 qua nêm điều chỉnh cường độ sáng 2 và được hệ quang 3 hội tụ vào lỗ nhỏ 4 (có đường kính cỡ 5µm) để tạo thành nguồn sáng điểm chuẩn. Nguồn sáng này nhờ vật kính chuẩn trực 5 sẽ tạo thành chùm tia song song và đi tới HTQH cần kiểm tra 6. Ảnh của



Hình 3. Sơ đồ thiết bị xác định PSF của HTQH. 1) laser; 2) nêm điều chỉnh cường độ sáng; 3) hệ quang hội tụ chùm laser; 4) lỗ nhỏ; 5) vật kính chuẩn trực; 6) HTQH cần khảo sát; 7) vết ảnh; 8) vật kính hiển vi; 9) camera; 10) máy tính.



Hình 4. Sơ đồ cấu trúc phần mềm "KIZO-PSF"

nguồn điểm sẽ được HTQH 6 tạo ra trên mặt phẳng ảnh của nó dưới dạng một vết sáng (kích thước, hình dạng của vết sáng này phụ thuộc vào chất lượng của HTQH và hiệu ứng nhiễu xạ). Vết sáng này thường là rất nhỏ và được phóng đại nhờ vật kính hiển vi 8 rồi đưa đến CCD của camera 9. Hình ảnh số hoá của vết sáng được truyền vào máy tính qua cổng USB. Phần mềm KIZO-PSF (với sơ đồ cấu trúc được biểu diễn trên hình 4) sẽ điều khiển camera để tự động ghi lại hàng loạt các ảnh của vết với thời gian phơi sáng tăng dần. Từ các ảnh thu được phần mềm sẽ tiến hành các thao tác xử lý ảnh để tổng hợp lại hàm PSF và tính toán các đặc trưng chất lượng khác như hàm truyền điều biến (MFT),...

Chúng tôi đã thực hiện đo hàm PSF của nhiều HTQH khác nhau, kết quả cho thấy hệ thống thiết bị và phần mềm được viết hoạt động tốt, cho kết quả chính xác và tin cậy. Trên hình 4 biểu diễn ví dụ kết quả khảo sát một HTQH đơn giản là một vật kính dán gồm 2 thấu kính. Do loại vật kính này chỉ có 3 mặt làm việc nên sẽ ít có sai số gia công và ảnh hưởng của chúng đến chất lượng ảnh sẽ nhỏ, do đó chất lượng của vật kính sẽ gần với các tính toán lý thuyết hơn. Trên hình 4a là kết quả tính hàm PSF và MTF theo lý thuyết còn trên hình 4b là kết quả thực nghiệm theo phương pháp isophotometer. Ta thấy rằng, kết quả thực nghiệm khá phù hợp với lý thuyết, đường cong MTF thực nghiệm thấp hơn một chút so với đường cong lý thuyết ở các tần số cao cho thấy ảnh hưởng của sai số gia công đến chất lượng tạo ảnh của vật kính.



Hình 5. PSF và MTF của vật kính dán 2 thấu kinh.a) tính toán lý thuyết; b) kết quả thực nghiệm theo phương pháp isophotometer.

4. Kết luận

Áp dụng phương pháp isophotometer, chúng tôi đã thành công trong việc nâng cao dải động của camera số thông thường từ cỡ 10^2 lên đến $10^4 - 10^5$, nhờ đó cho phép ghi nhận chính xác sự phân bố độ chiếu sáng của vết ảnh tạo bởi các HTQH. Điều đó cho phép đạt được độ chính xác và độ tin cậy cao trong đo đạc hàm PSF, phục vụ đánh giá chất lượng tạo ảnh của HTQH. Trên cơ sở đó chúng tôi đã xây dựng thành công hệ thống thiết bị đo và phần mềm "KIZO-PSF". Hệ thống thiết bị này đã được thử nghiệm, cho kết quả rất tốt và bước đầu đã được ứng dụng tại một vài cơ sở quang học của Liên bang Nga và Việt Nam để đánh giá chất lượng các ống kính quang học.

Tài liệu tham khảo

- 1. Michael Bass, editor in chief, Handbook of optics, 2nd ed, Vol. 2, McGraw-Hill, 1995
- 2. W.J. Smith, Modern optical engineering, 4th ed, McGraw-Hill, 2008
- 3. S.D. Fantone, P.T. Carellas, Image analysis system, USP 5,661,816, 1997
- 4. P. Karbe, R, Crema, J. Kuhn, B. Harand, Lens testing device, USP 6,346,981 B1, 2002
- 5. Г. В. Креопалова, Д. Т. Пуряев. Исследование и контроль оптических систем. М.: Машиностроение. 1978.
- 6. Л. М. Еськова. Компьтерные методы контроля оптики. СПб ГУ ИТМО 2004
- 7. Кирилловский В.К. Оптические измерения Часть 4. Оценка качества оптического изображения и измерение его характеристик. СПб ГУ ИТМО. СПб., 2005.
- 8. В. К. Кирилловский, Ле Зуй Туан. Разработка алгоритмического и программного обеспечения для установки контроля качества изображения объектива, Изв. Вузов, Приборостроение, Т. 50, № 7. 2007.
- 9. Ле Зуй Туан, Кирилловский В. К. Фундаментальные проблемы широкодипазонного исследования электромагнитного излучения и новый подход к разработке методов и аппаратуры, Сборник трудов седьмой Международной конференции «Прикладная оптика-2006», СПб.: Уником. 2006.

NGHIÊN CỨU PHÂN BỐ NHIỆT ĐỘ TRÊN ĐIỆN CỰC XOẮN CỦA ĐÈN PHÓNG ĐIỆN THỦY NGÂN-ARGON BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÂN GIẢI KHÔNG GIAN

Chu Anh Tuấn^a, Nguyễn Thị Thanh Ngân^a, Đỗ Xuân Thành^a, Phạm Hồng Dương^{a,} và Nguyễn Đoàn Thăng^(b).

 ^{a)} Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 đường Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội
 ^{b)} Công ty Cổ phần Bóng đèn và Phích nước Rạng Đông, 87 - 89 phố Hạ Đình, quận Thanh Xuân, thành phố Hà Nội. *E-mail: duongphamhong@yahoo.com*

Tóm tắt: Tuổi thọ của đèn phóng điện thủy ngân – argon phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ làm việc của điện cực. Khi hoạt động, điểm nhiệt hình thành giữa vùng không phủ và vùng có phủ bột điện tử trên điện cực xoắn. Nhiệt độ của điểm nhiệt đã được công bố là khoảng 1200 – 1400 K [1] ở trạng thái hoạt động ổn định. Nhiệt độ của dây tóc được đo bằng phương pháp phân giải không gian dùng camera hồng ngoại Indigo Phoenix (detector: InGaAs) [2] kết hợp đồng thời với hỏa quang kế IMPAC IS 10 (dải phổ từ 0,7 đến 1,1µm). Do có sự đóng góp của các vạch phát xạ của nguyên tử khí argon khi bị kích thích vào phổ đo, các kết quả tính toán nhiệt độ là không chính xác. Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra phương pháp mới đo nhiệt độ dây tóc đèn sử dụng phương pháp quang phổ phân giải không gian. Phổ phát xạ của đèn phóng điện bao gồm phổ bức xạ vật đen tuyệt đối của dây tóc vonfram (W) và các vạch phát xạ của nguyên tử khí Ar (hoặc Kr) gần bề mặt dây tóc. Sau đó các vạch phát xạ của Ar (hoặc Kr) được cắt đi, chỉ giữ lại đám phổ bức xạ của dây tóc đèn ở nhiệt độ cao. Dạng phổ bức xạ này được so sánh với dạng phổ bức xạ Planck của vật đen tuyệt đối để tính ra nhiệt độ tương ứng. Phân bố nhiệt độ gần điểm nhiệt của đèn huỳnh quang T10 không phủ bột đã được khảo sát. Độ chính xác của phương pháp do và các kết quả thu được cũng được đưa ra thảo luận.

Từ khoá : nhiệt độ điểm nhiệt, đèn huỳnh quang,

1. Mở đầu.

Nhiệt độ điểm nhiệt trên tóc đèn của đèn huỳnh quang khi hoạt động đóng vai trò quan trọng đối với tuổi thọ của đèn. Nhiệt độ cao dẫn đến việc bốc hơi các vật liệu làm điện cực và vật liệu phát xạ điện tử trên điện cực, làm giảm tuổi thọ và gây nên hiện tượng đen đầu đèn sớm [3]. Hiện nay, một số loại đèn huỳnh quang do các công ty trong nước chế tạo đang gặp phải hiện tượng này, vì vậy việc xác định phân bố nhiệt độ trên tóc đèn có ý nghĩa thực tiễn rất cao.

Đế xác định được nhiệt độ của tóc đèn, phương pháp đo điện trở được ứng dụng rộng rãi nhất, tuy nhiên phương pháp này chỉ đo được nhiệt độ trung bình của tóc đèn mà không đo được nhiệt độ tại các vị trí khác nhau trên tóc đèn. Phương pháp đo nhiệt độ thông qua đo điện trở dựa trên cơ sở so sánh tỷ số điện trở khi nóng R_H và khi nguội R_C của tóc đèn, tỷ số $R_H/R_C \sim 5$ tương đương với nhiệt độ 1000 °C. Do chỉ có thể thực hiện phép đo sau khi tắt đèn, sai số khá lớn vì tóc đèn đã bị nguội đi. Hơn nữa, vị trí và phân bố nhiệt độ trên tóc đèn rất đa dạng, cho nên thông tin về tỷ số R_H/R_C rất không đầy đủ.

Phương pháp đo phân bố nhiệt độ tóc đèn bằng hoả quang kế và máy quay phim hồng ngoại (trong dải từ 0,7 đến 1,1 µm) đã được Golubovskii dùng để đo nhiệt độ của điện cực xoắn [2]. Tuy nhiên, phương pháp đo nhiệt độ của các tác giả này áp dụng cho các mẫu đèn thí nghiệm chứ không phải cho đèn thương mại. Hơn nữa, phổ phát xạ của đèn phóng điện trong vùng này bao gồm cả phổ bức xạ vật đen của vonfram ở nhiệt độ cao và phổ phát xạ của khí Ar (hoặc Kr) khi bị kích thích (có cường độ rất lớn gần điểm nhiệt) vì vậy nhiệt độ đo được là không chính xác, do không tách biệt được đóng góp của phát xạ khí Ar (hoặc Kr) vào tín hiệu thu được.

2. Phương pháp đo đạc

Trong công trình này, chúng tôi đã đề xuất và thực hiện phương pháp mới đo nhiệt độ tóc đèn huỳnh quang trong khi hoạt động. Sơ đồ đo được mô tả trên hình 1, cho phép phân giải theo không gian và thời gian. Phổ thu được là sự chồng chập của phổ bức xạ của tóc đèn (vonfram) và phổ phát xạ của nguyên tử khí Ar (hoặc Kr) trong dải từ 350 nm đến 950 nm.



Hình 1. Sơ đồ bố trí hệ đo phổ phát xạ của đèn phóng điện.

Trên hình 2 là dạng phổ phát xạ điển hình của đèn huỳnh quang không phủ bột sau khi chuẩn hoá, ghi tại vị trí điểm nhiệt trên điện cực xoắn. Để tính được nhiệt độ tại điểm đo, phổ phát xạ tại vị trí cần đo được chia cho phổ độ nhạy của hệ đo, sau đó sử dụng phần mềm Labspec2 cắt đi các vạch phổ phát xạ của thủy ngân và Ar (hoặc Kr) (đường a), chỉ giữ lại đám phổ bức xạ của dây tóc đèn ở nhiệt độ cao (đường b). Dạng phổ bức xạ này được so sánh với dạng phổ bức xạ Planck của vật đen tuyệt đối bằng cách so tỷ số tích phân cường độ I_1/I_2 của hai vùng phổ bức xạ khác nhau và tìm được nhiệt độ tóc đèn tương ứng (hình 4), trong đó I_1 , I_2 lần lượt là tích phân cường độ của dải phổ bức xạ từ 626 đến 775 nm và 776 đến 925 nm (hình 3).

Để kiếm tra lại độ chính xác của phương pháp, chúng tôi đã dùng một chiếc đèn halogen chuẩn, xác định nhiệt độ của tóc đèn bằng hệ đo nhiệt độ dùng quả cầu tích phân, sau đó đo nhiệt độ bằng phương pháp của chúng tôi. Kết quả là sai số phép đo vào khoảng 10^{0} K.

Các đèn mẫu sử dụng trong nghiên cứu là các đèn huỳnh quang T10, công suất 40 W, được sản xuất bởi công ty CP Bóng đèn và Phích nước Rạng Đông. Các đèn mẫu này được chế tạo theo các thông số giống các đèn thương mại, điều khác biệt duy nhất là thân đèn không phủ bột huỳnh quang. Điện cực xoắn kép của đèn được làm bằng dây volfram có điện trở nguội là 4,1 Ω , được quấn lại thành các vòng xoắn có đường kính 2 mm, các vòng xoắn cách nhau 0,5 mm. Điện cực được gắn trên hai dây dẫn bằng



Hình 2. Phổ phát xạ (sau khi chuẩn hoá) của dây tóc đèn phóng điện ghi tại vị trí điểm nhiệt trên điện cực xoắn. Phổ bao gồm các vạch phổ phát xạ của thủy ngân và Ar (hoặc Kr) (a) và phổ bức xạ của dây tóc đèn ở nhiệt độ cao (b)

bằng Fe-Ni và được phủ lớp bột phát xạ điện tử có thành phần là hỗn hợp các cacbonat kim loại kiềm thổ. Đèn được nạp khí Ar có áp suất 2,6 mmHg, và chứa 25 mg thủy ngân dạng lỏng. Đèn làm việc ở dòng điện xoay chiều sử dụng chấn lưu sắt từ tổn hao thấp và tắc te tiếp điểm cơ khí, với điện áp nguồn ổn định 220 V, tần số 50 Hz. Điện áp rơi trên đèn là 108,7 V, dòng điện qua đèn là 422 mA, công suất là 40,1W.





Hình 3. Tích phân cường độ I_1 và I_2 của bức xạ vật đen tuyệt đối . I_1 : tích phân cường độ của dải bức xạ từ 626-775 nm; I_2 : tích phân cường độ của dải bức xạ từ 776-925 nm.

Hình 4. Tỉ lệ tích phân cường độ bức xạ I_1/I_2 của vật đen tuyệt đối theo nhiệt độ.

3. Kết quả thực nghiệm

Đèn mẫu được gắn trên bộ dịch chuyển 2 chiều X-Y dải rộng (30 cm). Khi đèn đang hoạt động, ảnh của điện cực được phóng to lên 2 lần và hội tụ tại đầu bó dây dẫn quang qua hệ hai thấu kính hội tụ. Đầu của bó sợi quang được gắn trên bộ vi chỉnh tịnh tiến 2 chiều Y-Z, cho phép dịch chuyển tới các vị trí cần đo với độ chính xác cao. Ảnh của điện cực được dẫn bởi bó dây dẫn quang (đường kính 0,5 mm) và được dẫn tới khe của khối phổ kế Microspec 2300. Sau khi đã được tán sắc qua phổ kế, phổ phát xạ được thu nhận bằng ma trận CCD 1024 x 256 điểm ảnh được làm lạnh bằng pin Peltier và được ghi lại trên máy tính. Cách tử 150 vạch/mm cho phép thu được toàn bộ dải phổ tử 350 nm đến 950 nm đồng thời với nhau. Trước khi thực hiện các phép đo phổ huỳnh quang, hệ đo cần được chuẩn hóa bước sóng dựa vào các vạch phát xạ đặc trưng của nguyên tử thủy ngân. Cường độ phổ được chuẩn hóa bằng cách chia cho phổ độ nhạy của hệ đo. Phần mềm Winspec32 được cài đặt sẵn trên máy tính, các thông số của hệ được cài đặt và giám sát thông qua phần mềm này. Phổ phát xạ tại các vị trí khác nhau dọc theo điện cực xoắn của đèn đã được ghi nhận. Phép đo phổ được thực hiện trên hệ đo quang phổ phân giải cao tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia - Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hình 5 là dạng phổ phát xạ của đèn T10-40W Rạng Đông ghi tại vị trí gần điểm nhiệt trên điện cực xoắn. Độ phân giải không gian 0,5 mm. Phổ bao gồm đám phổ bức xạ của dây tóc đèn ở nhiệt độ cao và các vạch phát xạ của thủy ngân có đỉnh tại bước sóng 404.5 nm, 436.3 nm, 546 nm, 576.8 nm và các vạch phát xạ của Ar nằm trong vùng hồng ngoại từ 750 nm đến 900 nm.

Hình 6 là ảnh tóc đèn được chụp ở chế độ Macro và kết quả đo đạc tính toán nhiệt độ tại một số vị trí trên tóc đèn. Ảnh tóc đèn cho phép nhìn rõ cấu trúc tóc đèn, hình ảnh dây dẫn bằng Fe-Ni nằm ở góc trái, lớp bột điện tử có màu trắng xanh. Nền phát xạ màu xanh là kết quả của phát xạ thuỷ ngân trộn với phát xạ khí Ar ở gần điểm nhiệt.



Hình 5. Phổ phát xạ của đèn T10-40W Rạng Đông ghi tại vị trí gần điểm nhiệt trên điện cực xoắn.



Hình 6. Nhiệt độ tóc đèn tại một số vị trí khác nhau, đo bằng phương pháp quang phổ do chúng tôi đưa ra. Trong trường hợp này, vị trí và giá trị của nhiệt độ là quá cao đối với chế độ hoạt động tối ưu của đèn. Nhiệt độ của vùng phủ bột chỉ cần giữ ở giá trị 750-800^oC là đủ cho hoạt động của đèn.

Trong trường hợp này nhiệt độ của tóc đèn là quá cao (1390⁰C), do có sự hình thành điểm siêu nhiệt (cao quá mức thông thường), gây ra bởi chu trình anốt. Nhiệt độ tóc đèn quá cao làm bay hơi vật liệu làm điện cực và lớp vật liệu phát xạ điện tử. Ngoài ra, vùng có nhiệt độ cao (1000-1390⁰C) trên tóc đèn nằm rất gần dây dẫn Fe-Ni cũng làm dây dẫn bốc hơi nhanh chóng. Dựa vào đó, một số gợi ý cho giải pháp giảm nhiệt độ điện cực đã được đưa ra cho nhà sản xuất.

4. Kết luận

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đã đưa ra một phương pháp đo nhiệt độ bằng phương pháp quang phổ phân giải không gian. Phương pháp này có độ chính xác cao hơn những phương pháp đang được các tác giả khác trên thế giới sử dụng. Hơn nữa, phương pháp này còn áp dụng được cho tất cả các loại đèn phóng điện chưa phủ bột huỳnh quang.

Về ứng dụng thực tế, phân bố nhiệt độ dọc theo điện cực xoắn của đèn T10 40 W của Công ty Rạng Đông đã được khảo sát. Những kết quả này được so sánh với kết quả đo sụt thế catôt, dạng sóng anôt và được tổng hợp lại để tư vấn cho các nhà sản xuất, góp phần giả quyết hiện tượng sớm đen đầu đèn.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin cảm ơn Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Công ty CP Bóng đèn và Phích nước Rạng Đông.

Tài liệu tham khảo

- 1. Yu B Golubovskii, S Hadrath, H. Lange, I. A. Porokhova, F. Sigeneger and J. Ehlbeck, J. Phys. D: Appl. Phys. **39** 4601–4610 (2006).
- 2. Kettlitz M., Sieg M., Schneidenbach H. and Hess H. J. Phys. D: Appl. Phys. 38 3175 (2005).
- 3. J. F. Waymouth, "Electric discharge lamp" MIT (1971)

HUÌNH QUANG HAI-PHOTON CỦA CÁC PHÂN TỬ ĐÁNH DÂU Y-SINH ĐƯỢC KÍCH THÍCH BẰNG LASER ND:YVO4 MODE-LOCKING PICÔ-GIÂY

Nguyễn Đình Hoàng, Nguyễn Thanh Bình, Nguyễn Trọng Nghĩa, Đỗ Quốc Khánh, Đào Duy Thắng, Phùng Việt Tiệp và Nguyễn Đại Hưng

Center for Quantum Electronics, Institute of Physics Vietnam Academy of Science and Technology 10 Dao Tan, Ba Dinh, Hanoi *E-mail: tbnguyen@iop.vast.ac.vn*

Tóm tắt: Phổ huỳnh quang kích thích 2 photon của các chất đánh dấu huỳnh quang lần đầu tiên đã được thực hiện tại Việt nam khi sử dụng Laser Nd:YVO₄ picô giây mode-locking do Viện Vật lý (Viện KH&CN VN) phát triển. Mẫu đo là các chất đánh dấu huỳnh quang được dùng trong quang phổ y - sinh (các chất màu hữu cơ Rhodamine). Chùm laser picô-giây có công suất tới 350 mW, bước sóng 1 064 nm, độ dài xung 12 picô giây, tần số lặp lại 9 - 8 MHz đã được hội tụ vào một cuvét đựng dung dịch chất màu bằng một ống kính hiển vi có khẩu số NA = 0,6. Tín hiệu huỳnh quang được thu và phân tích qua máy đơn sắc và được ghi bằng nhân quang điện. Những ưu việt của phương pháp kích thích hai photon và huỳnh quang hai photon đã được thảo luận, đặc biệt, với phổ huỳnh quang hai-photon phân giải thời gian đã thu được.

1. Mở đầu

Kích thích hai photon được tiên đoán bằng lý thuyết bởi Maria Göppert-Mayer [1] năm 1931, các photon với năng lượng thấp hơn có thể kết hợp để tạo ra hấp thụ đơn photon ở mức năng lượng cao hơn. Nếu phân tử bị kích thích là một chất huỳnh quang nó có thể phát ra photon có năng lượng cao hơn năng lượng photon kích thích. Năm 1990 Webb các cộng sự [2] đã chứng minh bằng thực nghiệm với kính kính hiển vi huỳnh quang hai photon và ngày nay nó là một phần không thể thiếu trong kính hiển vi huỳnh quang. Trong kích thích hai photon, nguyên tử hấp thụ đồng thời hai photon ánh sáng kích thích, để nhảy lên trạng thái kích thích, điện tử sau thời gian hồi phục sẽ trở về trạng thái cơ bản và phát ra photon. Hình 1 minh họa quá trình kích thích 1 photon (1a) và kích thích 2 photon (1b).



Hình 1: Nguyên lý hoạt đồng quá trình kích thích 1 photon (a) và kích thích hai photon (b)

Bước sóng kích thích cỡ bằng hai lần bước sóng hấp thụ của phân tử bị kích thích. Xác xuất để điện tử hấp thụ đồng thời hai photon (kích thích hai photon) là rất bé đòi hỏi photon ánh sáng kích thích có tính kết hợp không thời gian cao. Về mặt thời gian các laser xung với công suất đỉnh lớn như laser picô giây hoặc laser femtô giây có thể đáp ứng được yêu cầu này. Về mặt không gian ta cũng có thể hội tụ các photon bằng ống kính hiển vi có khẩu số cao. Hiệu suất

kích thích tăng theo bình phương mật độ công suất kích thích. Hiệu suất kích thích tương đối của các laser khác nhau có thể được tính như sau:

Công suất đỉnh laser xấp xỉ bằng:

$$P_{peak} = \frac{T_{per}}{T_{pw}} P_{av}$$

trong đó P_{peak} là công suất đỉnh, P_{av} là công suất trung bình, T_{per} là chu kì xung laser, T_{pw} là độ rộng xung laser.

Hiệu suất kích thích E_{ex} tỉ lệ với độ dài của xung laser kích thích (T_{pw}) và bình phương công suất đỉnh P_{peak} .

$$E_{ex} = k.P_{peak}^2.T_{pw}$$
$$E_{ex} = k.P_{av}^2.\frac{T_{per}^2}{T_{pw}}$$

Hệ số k phụ thuộc vào tiết diện hấp thụ hai photon của chất màu tại bước sóng laser, vào dạng xung, vào sự phân bố năng lượng theo không gian tại điểm hội tụ. Do kích thích hiệu dụng phụ thuộc vào nghịch đảo độ rộng xung (T_{pw}) chứ không phải vào bình phương của nó nên có thể thu được huỳnh quang hai photon kích thích bằng laser hoạt động ở chế độ xung hay ở chế độ liên tục. Tuy nhiên, hiệu ứng nhiệt rất đáng kể của việc kích thích hai photon ở chế độ liên tục hạn chế rất nhiều ứng dụng.

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày việc sử dụng Laser Nd:YVO₄ picô giây mode-locking được bơm bằng laser diode do Viện Vật lý (Viện KH&CN VN) phát triển để kích thích huỳnh quang hai photon cho các chất đánh dấu huỳnh quang được dùng trong quang phổ y - sinh (các chất màu Rhodamine). Chùm laser picô-giây mode-locking có công suất tới 350 mW, ở độ dài bước sóng 1064 nm, có độ dài xung 12 picô giây, tần số lặp lại 8,88 - 80 MHz đã được hội tụ vào một cuvét đựng dung dịch chất màu bằng một thấu kính có khẩu số NA = 0,6. Tín hiệu huỳnh quang được thu và phân tích qua máy đơn sắc và được ghi bằng nhân quang điện. Những ưu việt của phương pháp huỳnh quang hai photon đã được thảo luận, đặc biệt, với phổ huỳnh quang hai photon phân giải thời gian.

2. Thực nghiệm

Sơ đồ nguyên lý hệ đo huỳnh quang kích thích hai photon được biểu diễn trên hình 2. Nguồn kích thích là Laser Nd:YVO₄ picô giây mode-locking được bơm bằng laser diode do Viện Vật lý (Viện KH&CN VN) phát triển, các thông số chính xác của laser này đã được trình bày [3]. Laser phát xung tại tần số 8,8 MHz, tại bước sóng 1064 nm. Công suất laser trung bình 350 mW và độ rộng xung 12 picô giây (FWHM).

Chùm laser sau khi đi qua hệ quang học được được hội tụ vào trong 1 cuvet đựng mẫu nhờ một thấu kính hiển vi có khẩu số NA = 0,6. ở đây chúng tôi đã sử dụng thấu kính có khẩu số tương đối thấp để có được khoảng cách tốt nhất từ thấu kính đến mẫu. Vị trí vùng huỳnh quang (kích thích hai photon) được điều chỉnh quang học sao cho sát bề mặt cuvet và có đường kính khoảng 100 µm. Việc sử dụng thấu kính hiển vi là hoàn toàn tương hợp với việc nghiên cứu hiển vi laser quét sau này (ở đó vật kính hoạt động gần đường đi của chùm laser để tận dụng được khẩu độ nhỏ). Chúng tôi có thể dịch chuyển mẫu theo chiều dọc để thay đổi vùng được rọi sáng mà không cần thay đổi công suất tới toàn phần.



Hình 2: Thực nghiệm kích thích hai photon bằng Laser Nd:YVO₄ picô giây mode-locking

Tín hiệu huỳnh quang được đưa vào máy đơn sắc Oriel CornerstoneTM 260 (USA, 1200 l/mm) với khả năng phân giải 0,10 nm, dải bước sóng hoạt động 200 nm - 1200 nm và thu bằng ống nhân quang điện PMT R1894 (Hamamatsu, Japan) với đáp ứng sườn nâng là 0.78ns. Các xung photon huỳnh quang được khuếch đại và biến đổi số qua dao động ký số 500 MHz (Dao động ký_LeCroy 500 MHz, USA) và đưa vào máy tính qua chuẩn giao tiếp GPIB NI 488-2. Xung trigger cho hệ lấy từ laser mode-locking. Với hệ đo này, một số ứng dụng ban đầu trong nghiên cứu quang tử đã được thực hiện như việc đo thời gian sống và đo phổ huỳnh quang phân giải theo thời gian của một số vật liệu quang tử được kích thích một - photon hay kích thích hai-photon.

3. Các kết quả

Chúng tôi đã kiểm tra tính khả thi của phương pháp kích thích hai photon với các chất đánh dấu huỳnh quang được dùng trong quang phổ y - sinh (các chất màu Rhodamine 6G, Rhodamine B and Rhodamine 101). Chúng được pha trong dung môi ethanol nồng độ 10^{-3} mol/l và 10^{-4} mol/l.

Kích thích huỳnh quang hai photon có nhiều đặc điểm đáng chú ý. Đặc điểm dễ nhận thấy nhất là vùng được kích thích (huỳnh quang) chỉ thu được trong eo của chùm laser. Đặc điểm này cho ta thấy phương pháp kích thích hai photon có khả năng phân giải độ sâu. Hơn nữa, kích thích này xảy ra trên phần bước sóng dài (700-1000nm) của băng hấp thụ. Đây là của sổ quang học của hầu hết cac mẫu ysinh học do đó hệ số hấp



Hình 2: Phổ huỳnh quang hai-photon phân giải theo thời gian của phân tử màu Rhodamine 6G/ Ethanol



Hình 3: Phổ huỳnh quang hai-photon phân giải theo thời gian của phân tử màu Rhodamine B/ Ethanol



Hình 4: Phổ phân rã huỳnh quang phân tử màu Rhodamine B tại 590nm

thụ một-photon của mẫu tại bước sóng này thường rất thấp. Ánh sáng kích thích dễ dàng đi xuyên vào các lớp sâu trong mẫu và dùng khảo sát mẫu y-sinh học trong kính hiển vi huỳnh quang hai photon [4,5] cũng như dùng điều trị bệnh . Do hệ số tán xạ tại các bước sóng dài là giảm nên việc kích thích xảy ra ở các lớp bên trong mẫu nhờ đó cũng sẽ được cải thiện. Do vậy, chúng ta hiểu vì sao kích thích hai photon được sử dụng rất mạnh trong kĩ thuật kính hiển vi quét laser (laser scanning microscopy) [7].

Phổ huỳnh quang phân giải thời gian kích thích hai-photon Rhodamine 6G được biểu diễn trên hình 3 và của Rhodamine B được biều diễn trên hình 4, nó cho các thông tin về đỉnh phát xạ, thời gian sống huỳnh quang của điện tử tại các bước sóng khác nhau. Tại mỗi bước sóng ta đẽ dàng tách ra phần phổ theo thời gian để tính được thời gian sống huỳnh quang của chất đánh dấu. Hình 4 trình bày phổ phân rã huỳnh quang của Rhodamine 6G tại 590nm. Từ phổ phân rã huỳnh quang ta đẽ dàng tính được thời gian sống huỳnh quang của R6G là 3.4 ns.

Chúng tôi cũng đã thực hiện đo thời gian sống của Rhodamine 6G và Rhodamine B trong ethanol với các nồng độ khác nhau và thu được thời gian sống huỳnh quang tăng theo nồng độ phân tử màu trong dung môi. Sở dĩ thời gian sống huỳnh quang tăng theo nồng độ là do có sự tái hấp thụ. Sự tái hấp thụ càng tăng khi các lớp bên trong mẫu được kích thích càng sâu. So với kích thích một photon, đây là một ưu điểm của phương pháp kích thích hai photon vì các lớp ở sâu bên trong mẫu cũng bị kích thích. Các kết quả thời gian sống của Rhodamine chúng tôi thu được phù hợp các giá trị của các nhà sản xuất đưa ra.

4. Thảo luận

Các kết quả bước đầu thu được trong các thí nghiệm vừa trình bày có thể được hoàn thiện thêm. Ví dụ, có thể làm tăng hiệu suất kích thích bằng cách dùng thấu kính có khẩu số cao, ví dụ một thấu kính chìm khẩu số NA = 1,3 có thể làm tăng hiệu suất kích thích lên theo hệ số của 10. Hơn nữa việc tập hợp các photon huỳnh quang bằng một vật kính hiển vi và làm đổi hướng các tín hiệu huỳnh quang bằng một gương lưỡng sắc. Sử dụng thấu kính có khẩu số cao sẽ làm tăng khẩu số của đường dẫn ánh sáng tới đầu thu. Tuy nhiên hệ cũng còn nhược điểm đó là sử dụng kỹ thuật đo tương tự, đo trực tiếp tín hiệu của mẫu qua PMT, kỹ thuật đo gặp một số khó khăn đối với những mẫu có tín hiệu huỳnh quang không cao. Muốn đo được tín hiệu này cần thiết sử dụng kỹ thuật đo đếm photon tương quan thời gian – TCSPC (Time corelation Single Photon Couting), kỹ thuật này cho phép giảm nhiễu đo, tăng độ nhạy và đáp ứng thời gian của phép đo. Đây cũng là hướng tiếp theo mà chúng tôi sẽ phát triển.

5. Kết luận

Lần đầu tiên tại Việt nam chúng tôi đã sử dụng kỹ thuật đo huỳnh quang kích thích hai photon đo huỳnh quang và huỳnh quang phân giải thời gian của chất đánh dấu y sinh với laser kích thích Nd:YVO₄ picô giây mode-locking. Các kết quả này mở ra khả năng sử dụng kỹ thuật kích thích hai photon nghiên cứu mẫu y-sinh học với các công cụ phát triển trong nước.

Lòi cảm on : Các tác giả trân trọng cám ơn sự tài trợ kinh phí từ Chương trình NCCB cấp Nhà nước cho Đề tài N^0 403306 và Chương trình Laser của Viện KH & CN VN.

Tài liệu Tham khảo

- 1. M. Göppert-Mayer, Ann. Phys., 1931, 9, 273-294
- 2. Denk W, Strickler JH, Webb WW: Two-pho-ton laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 1990; **248**, 73–76.
- 3. Do Quoc Khanh, N. Trong Nghia, N. Dinh Hoang, N. Xuan Tuan and N. Dai Hung, *All-solid, compact and high-repetition-rate picosecond uv laser source,* **The 5th National Coference on Optics & Spectroscopy**, Nha Trang 10-14 sept. 2008.
- 4. Masters; B.R., So, P.T.C., Gratton, E., Multiphoton excitation fluorescence microscopy and spectroscopy of in vivohuman skin. **Biophysical J**., 1997, **72**, 2405-2412,
- 5. Tobias Kohl, Katrin G. Heinze, Rene Kuhlemann, Andre Koltermann, and Petra Schwille, A protease assay for two-photon crosscorrelation and FRET analysis based solely on fluorescent proteins, *PNAS*, 2002,99, 2161-2166
- 6. Bhawalkar, J. D., Kumar, N. D., Zhao, C. F., and P. N. 'Prasad, Two-Photon Photodynamic Therapy', Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery, 1997, 15, 201-204.
- 7. Pawley, J. (Editor), **Handbook of biological confocal microscopy**. 2nd edn. Plenum, New York, 1995

NGHIÊN CỨU TÁC DỤNG ỨC CHẾ VI KHUẨN TRÊN VẾT THƯỜNG BỎNG CỦA LASER NITƠ

Nguyễn Trọng Lưu

Bệnh viện TƯQĐ 108

Tóm tắt: Khảo sát tác dụng của laser nitơ trên các vết thương bỏng thực nghiệm nhiễm khuẩn, tác giả nhận thấy laser có tác dụng ức chế rõ rệt cả về loài và số lượng các vi khuẩn gây bệnh. Tác dụng này có thể so sánh với kem thuốc Silver Sulfadiazine 1% là loại thuốc thường dùng trong vết thương bỏng. Tác dụng ức chế vi khuẩn P.aeruginosa của laser nitơ mạnh hơn thuốc Silver Sulfadiazine; tác dụng ức chế vi khuẩn S.aureus của laser nitơ tương đương thuốc Silver Sulfadiazine. Cơ chế tác dụng của laser đó là kích thích hoạt động của hệ thống miễn dịch không đặc hiệu của cơ thể, kết hợp với tác dụng ức chế trực tiếp vi khuẩn trên bề mặt vết thương, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình liền vết thương.

1. Đặt vấn đề

Nhiễm khuẩn là một biến chứng nặng và thường gặp trên các vết thương bỏng. Nhiễm khuẩn làm cho diễn biến của vết thương trở nên phức tạp và làm kéo dài quá trình liền vết thương. Một tác nhân điều trị tốt đối với vết thương cần phải có tác dụng ức chế vi khuẩn trên bề mặt vết thương.

Laser nito phát bức xạ trong vùng tử ngoại (λ =337,1 nm) vừa có tác dụng kích thích sinh học đối với mô bị tổn thương, vừa có tác dụng ức chế vi khuẩn trên vết thương. Đã có một số tài liệu nghiên cứu về tác dụng ức chế vi khuẩn của laser nito trên *in vitro*, nhưng chưa thấy tài liệu nào nghiên cứu về tác dụng này trên *in vivo*. Vì vậy, chúng tôi tiến hành thực hiện đề tài này nhằm đánh giá một số khía cạnh trong cơ chế làm liền vết thương của laser nito.

2. Chất liệu và phương pháp nghiên cứu

- Công trình nghiên cứu thực hiện trên 3 nhóm thỏ trưởng thành khoẻ mạnh, được gây bỏng nhiệt thực nghiệm độ sâu III, IV ở vùng bên sống lưng:

+ Nhóm 1: điều trị bằng laser nitơ

+ Nhóm 2: điều trị kem Silver Sulfadiazine 1% (SSD)

+ Nhóm 3: điều trị bằng dung dịch muối sinh lý NaCl 0,9%

- Máy laser nitơ model 301 do Viện khoa học vật liệu (Viện khoa học và công nghệ Việt Nam) sản xuất chiếu lên bề mặt vết thương bỏng nhóm 1 với liều 1,2 J/cm². Kem Silver Sulfadiazine 1% do Hãng Raptakos ấn Độ sản xuất bôi lên vết bỏng nhóm 2 một lớp dày 1,5mm (tương đương 1g thuốc). Vết bỏng nhóm 3 chỉ được rửa hàng ngày dung dịch muối sinh lý NaCl 0,9%.

- Các chỉ tiêu đánh giá gồm: thay đổi số loài và số lượng vi khuẩn trên bề mặt vết bỏng tại các thời điểm 3 ngày, 7 ngày và 14 ngày sau điều trị.

- Sử lý số liệu nghiên cứu bằng chương trình EpiInfo 6.0 của WHO.

3. Kết quả

3.1. Tình hình nhiễm các loài vi khuẩn trên vết bỏng:

- Tỷ lệ nhiễm vi khuẩn trên vết bỏng nhóm 1 (điều trị laser):

Nhận xét: tỷ lệ nhiễm S.aureus cao nhất giai đoạn sau 3-7 ngày; S.epidermidis cao nhất sau 14 ngày; tỷ lệ nhiễm P.aeruginosa thấp hơn hai loài kia trong cả ba giai đoạn, đặc biệt sau 14 ngày (P<0,05).

- Tỷ lệ nhiễm vi khuẩn trên vết bỏng nhóm 2 (điều trị SSD):

Loài	Sau 3 ngày		Sau 7 ngày		Sau 14 ngày	
vi khuẩn	Số	Tỷ lệ	Số	Tỷ lệ	Số	Tỷ lệ
	VT	%	VT	%	VT	%
	có		có		có	
	VK		VK		VK	
P.aeruginosa	3	8,82	5	14,71	1	2,94
S.aureus	19	55,88	21	61,76	11	32,35
S.epidermidis	13	38,24	13	38,24	23	67,65

Bảng 1: Tỷ lệ các loài vi khuẩn phân lập được sau bỏng ở nhóm 1 (n=34)

Bảng 2: Tỷ lệ các loài vi khuẩn phân lập được sau bỏng ở nhóm 2 (n=18)

Loài	Sau 3 ngày		Sau	7 ngày	Sau 14 ngày	
vi khuẩn	Số	Tỷ lệ	Số	Tỷ lệ	Số	Tỷ lệ
	VT	%	VT	%	VT	%
	có		có		có	
	VK		VK		VK	
P.aeruginosa	3	16,67	8	44,44	4	22,22
S.aureus	12	66,67	13	72,22	6	33,33
S.epidermidis	3	16,67	1	5,56	8	44,44

Nhận xét: Tỷ lệ nhiễm S.aureus cao nhất, rồi đến P.aeruginosa, đặc biệt giai đoạn sau 3-7 ngày; tỷ lệ nhiễm S.epidermidis thấp sau 3-7 ngày và tăng cao nhất sau 14 ngày. Tỷ lệ nhiễm S.aureus và P.aeruginosa đều giảm sau 14 ngày (P<0,05).

- Tỷ lệ nhiễm vi khuẩn trên vết bỏng nhóm 3 (NaCl 0,9%):

Bảng 3: Tỷ lệ các loài vi khuẩn phân lập được sau bỏng ở nhóm 3 (n=16)

Loài	Sau 3 ngày		Sau 7 ngày		Sau 14 ngày	
vi khuẩn	Số	Tỷ lệ	Số	Tỷ lệ	Số	Tỷ lệ
	VT	%	VT	%	VT	%
	có		có		có	
	VK		VK		VK	
P.aeruginosa	3	18,75	8	50,00	4	25,00
S.aureus	10	62,50	11	68,75	7	43,75
S.epidermidis	6	37,50	2	12,50	7	43,75

Nhận xét: Tỷ lệ nhiễm S.aureus cao nhất trong cả ba giai đoạn (sau 14 ngày chỉ giảm nhẹ); tỷ lệ nhiễm P.aeruginosa tăng mạnh sau 7 ngày (đứng thứ hai sau S.aureus) và giảm sau 14 ngày **Bảng 4:** Tỷ lệ chung các loài vi khuẩn trên vết bỏng giữa các nhóm

Loài	N	hóm 1	N	nóm 2	N	hóm 3	Р
vi khuẩn	Số	Τỷ	Số	Τỷ	Số	Τỷ	
	VT	lệ	VT	lệ	VT	lệ	
	có	%	có	%	có	%	
	VK		VK		VK		
P.aeruginosa	9/1	8,82	15/5	27,7	15/4	31,2	1-
	02		4	8	8	5	2,3<0,01
S.aureus	51/	50,0	31/5	57,4	28/4	58,3	1-2-
	102	0	4	1	8	3	3>0,05
S.epidermidis	49/	48,0	14/5	25,9	15/4	31,2	1-
	102	4	4	3	8	5	2,3<0,05

Loài	Nhóm 1		N	hóm 2	Nhóm 3	
vi khuẩn	Số	Tỷ lệ	Số	Tỷ lệ	Số	Tỷ lệ
	VT	%	VT	%	VT	%
	có		có		có	
	VK		VK		VK	
P.aeruginosa	1/102	0,98	4/54	7,41	4/48	8,33
S.aureus						
P.aeruginosa	1/102	0,98	1/54	1,85	0/48	0
S.epidermidis						
S.aureus	6/102	5,88	2/54	3,70	6/48	12,50
S.epidermidis						
Cộn	8/102	7,84	7/54	12,96	10/48	20,83
g						

Bảng 5: Tỷ lệ nhiễm kết hợp các loài vi khuẩn trên vết bỏng

(nhưng còn cao hơn giai đoạn 3 ngày); tỷ lệ nhiễm S.epidermidis giảm sau 7 ngày và tăng trở lại sau 14 ngày.

- Tỷ lệ nhiễm vi khuẩn trên vết bỏng cả ba nhóm:

Nhận xét: tỷ lệ nhiễm S.aureus cao nhất trong các loài với mức chênh lệch ở ba nhóm là không đáng kể (P>0,05); tỷ lệ nhiễm P.aeruginosa thấp nhất ở nhóm 1 và cao nhất ở nhóm 3 (P<0,01); tỷ lệ nhiễm S.epidermidis cao nhất ở nhóm 1, thấp nhất ở nhóm 2 (P<0,05).

- Tỷ lệ nhiễm kết hợp các loài vi khuẩn trên vết bỏng:

Nhận xét: tỷ lệ nhiễm kết hợp 2 loài vi khuẩn ở nhóm 1 là thấp nhất (7,84%); nhóm 3 là cao nhất (20,83%) (P<0,05). Dạng kết hợp vi khuẩn hay gặp là S.aureus và S.epidermidis (14/204 tiêu bản, bằng 6,86%); S.aureus và P.aeruginosa (9/204 tiêu bản, bằng 4,41%); dạng kết hợp P.aeruginosa và S.epidermidis ít gặp hơn (2/204 tiêu bản, bằng 0,98%). Không thấy dạng kết hợp 3 loài vi khuẩn.

3.2. Tình hình số lượng vi khuẩn trên bề mặt vết bỏng:

	Sau 3 ngày (log ₁₀ SLVK)	Sau 7 ngày (log ₁₀ SLVK)	Sau 14 ngày (log ₁₀ SLVK)	Р
Nhóm 1 (<i>n=34</i>)	5,24±0,23	5,40±0,18	4,92±0,28	<0,001
Nhóm 2 (<i>n</i> =18)	5,27±0,60	5,64±0,21	5,12±0,53	<0,01* >0,05**
Nhóm 3 (<i>n</i> =16)	5,53±0,21	5,71±0,13	5,46±0,06	<0,01* >0,05**
Р	1-2>0,05	1-2<0,001	1-2>0,05	
	1-3<0,001 2-3>0,05	1-3<0,001 2-3>0,05	1-3<0,001 2-3<0,05	
*	: 14 ngày so với sau	7 ngày; **: 14 n	ngày so với sau 3 ngà	у

Bảng 6: Số lượng VK/cm² bề mặt vết bỏng ở các nhóm nghiên cứu

Nhận xét: số lượng vi khuẩn 3 nhóm đều tăng cao giai đoạn sau 7 ngày (P<0,05) và giảm về cuối đợt điều trị, trong đó chỉ có nhóm 1 giảm rõ rệt so với giai đoạn đầu của đợt điều trị (P<0,001), nhóm 2 và 3 giảm so với giai đoạn sau 7 ngày (P<0,01), nhưng chưa giảm rõ so với giai đoạn đầu (P>0,05). Số lượng vi khuẩn nhóm 1 thấp nhất, nhóm 3 cao nhất trong cả ba giai đoạn, khác biệt nhóm 1 và 3 với P<0,001; số lượng vi khuẩn nhóm 2 tương đương nhóm 1 giai đoạn đầu và cuối đợt điều trị (P>0,05) và cao hơn nhóm 1 giai đoạn giữa đợt điều trị (P<0,001);

nhóm 2 và 3 tương đương nhau giai đoạn đầu và giữa (P>0,05) và chỉ khác nhau giai đoạn cuối đợt điều trị (nhóm 2 thấp hơn nhóm 3 với P<0,05).

4. Bàn luận

Nhiễm khuẩn vết thương bỏng là vấn đề có tính thời sự. Tổn thương bỏng là môi trường rất thuận lợi cho vi khuẩn phát triển; đồng thời, vi khuẩn phát triển sẽ làm cho quá trình liền vết thương bỏng diễn biến không thuận lợi và bị chậm lại, dẫn tới di chứng xấu về sau như sẹo lồi, sẹo co kéo.... Theo nhiều tài liệu nghiên cứu về nhiễm khuẩn vết thương bỏng, loài vi khuẩn thường hay gặp đứng đầu là tụ cầu vàng (S.aureus), rồi đến trực khuẩn mủ xanh (P.aeruginosa) và một số loài trực khuẩn khác.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy tỷ lệ nhiễm S.aureus là cao nhất ở cả ba nhóm nghiên cứu (mặc dù nhóm 1 có thấp hơn, nhưng khác biệt không rõ rệt). Tỷ lệ nhiễm S.aureus cũng tăng cao ngay từ giai đoạn đầu (sau 3 ngày tỷ lệ đã khá cao) và tiếp tục tăng lên, đạt đỉnh vào giữa đợt điều trị (sau 7 ngày), cho thấy sự phổ biến và tính chất phức tạp của nhiễm S.aureus. Sau điều trị (14 ngày), tỷ lệ nhiễm S.aureus có giảm, nhưng chỉ có nhóm 1 (chiếu laser) và nhóm 2 (bôi thuốc SSD) là giảm nhiều (nhóm 1 giảm từ 61,76% xuống 32,35%; nhóm 2 giảm từ 72,22% xuống 33,33%), còn nhóm 3 (NaCl 0,9%) mới giảm ít (68,75% xuống 43,75%). Kết quả này cho thấy tác dụng của laser nitơ là tương đương với kem thuốc Silver Sulfadiazine 1% (một loại thuốc được dùng phổ biến trong vết thương bỏng) về ức chế đối với vi khuẩn S.aureus.

Đứng hàng thứ hai trong nhiễm khuẩn là tình hình nhiễm P.aeruginosa. Tuy tỷ lệ nhiễm ban đầu là không cao (nhóm 1 nhiễm 8,82%; nhóm 2 nhiễm 16,67%; nhóm 3 nhiễm 18,75%), nhưng đây là loài vi khuẩn gây bệnh rất phức tạp và dai dẳng, đặc biệt tính kháng thuốc rất cao (kháng hầu hết kháng sinh thông thường), khó điều trị. Kết quả điều trị cho thấy tỷ lệ nhiễm P.aeruginosa ở nhóm 1 là thấp nhất trong cả ba giai đoạn, đặc biệt kết thúc đợt điều trị tỷ lệ này còn rất ít (chỉ có 2,94%); trong khi ở nhóm 2 và 3 tỷ lệ này đều cao hơn, tuy nhóm 2 có thấp hơn nhóm 3 (kết thúc điều trị nhóm 2 còn 22,22%; nhóm 3 còn 25%). Kết quả này cho thấy tác dụng ức chế vi khuẩn P.aeruginosa của laser nitơ là tốt hơn hằn so với kem Silver Sulfadiazine 1%.

Đối với S.epidermidis, là một loài trực khuẩn thường có ở trên da và chỉ gây bệnh trong một số điều kiện nhất định. Tác dụng của laser nito không làm ảnh hưởng nhiều đến sự phát triển của loài vi khuẩn này ở trên da; trong khi kem thuốc Silver Sulfadiazine 1% và nước muối NaCl 0,9% có ảnh hưởng khá rõ rệt tới tỷ lệ nhiễm S.epidermidis (tỷ lệ nhiễm ở nhóm 2 và 3 đều thấp hơn ở nhóm 1 rất nhiều, đặc biệt giai đoạn sau 7 ngày).

Tổng hợp chung cho thấy nhiễm hai loài vi khuẩn gây bệnh quan trọng ở vết thương bỏng là P.aeruginosa và S.aureus ở nhóm 1 là thấp nhất, ở nhóm 3 là cao nhất. Sự kết hợp vi khuẩn cũng thấp nhất ở nhóm 1 và cao nhất ở nhóm 3 với kiểu kết hợp 2 loài vi khuẩn là chủ yếu.

Về số lượng vi khuẩn xác định trên bề mặt vết thương bỏng cũng cho thấy sự tăng cao vào giai đoạn giữa (sau 7 ngày) và giảm xuống vào cuối đợt điều trị (sau 14 ngày); trong đó, nhóm 1 mức độ tăng thấp hơn hẳn và giảm sau điều trị cũng rõ rệt hơn nhóm 2 và 3. Nhóm 3 số lượng vi khuẩn đều cao hơn trong cả ba giai đoạn. Kết quả này càng khẳng định tác dụng ưu việt của laser nitơ trong ức chế vi khuẩn không chỉ về loài, mà còn cả về số lượng các vi khuẩn trên bề mặt vết thương bỏng.

Về cơ chế tác dụng đối với vi khuẩn của laser nitơ, theo nhiều tác giả laser nitơ thuộc nhóm công suất thấp có tác dụng kích thích hoạt động của hệ thống miễn dịch không đặc hiệu của cơ thể, như làm tăng các globulin miễn dịch (IgG, IgA, IgM, bổ thể C3), tăng hoạt động thực bào của bạch cầu trung tính và đại thực bào (hoạt động thực bào đối với S.aureus tăng khoảng hai lần sau chiếu laser). Ngoài ra, laser còn làm hoạt hoá các enzym oxy hoá khử (NADHD, SDH, HDH, GDH, LDH) và phosphatase kiềm (liên quan đến chuyển hoá của axit nhân và protein) trong các tế bào miễn dịch, cải thiện hoạt tính của peroxydase, phosphatase axit và lysozym có tác dụng diệt và tiêu hoá vi khuẩn.

Một đặc điểm cũng rất đáng chú ý của laser nitơ so với các loại laser công suất thấp khác, đó là laser phát bức xạ trong vùng tử ngoại (bước sóng 337,1nm) là quang phổ đã được chứng minh có tác dụng ức chế trực tiếp đối với nhiều loài vi khuẩn có trên bề mặt vết thương, vì vậy nó càng làm cho hiệu quả ức chế vi khuẩn của laser nitơ được củng cố vững chắc (kết quả giảm cả về loài và số lượng vi khuẩn trên bề mặt vết thương).

5. Kết luận

Qua khảo sát tác dụng của laser nitơ trên bề mặt vết thương bỏng thực nghiệm, so với các loại thuốc sát khuẩn thông thường (kem Silver Sulfadiazine 1%, dung dịch NaCl 0,9%), chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

- Laser nito liều 1,2 J/cm² có tác dụng ức chế vi khuẩn gây bệnh trên bề mặt vết thương bỏng cả về loài và số lượng.

- Tác dụng ức chế vi khuẩn P.aeruginosa của laser nitơ tốt hơn hẳn kem thuốc Silver Sulfadiazine 1%; tác dụng ức chế vi khuẩn S.aureus tương đương kem thuốc Silver Sulfadiazine 1%. Tác dụng hoàn toàn hơn hẳn dung dịch NaCl 0,9%.

- Laser nito không làm ảnh hưởng nhiều đến sự phát triển của loài vi khuẩn S.epidermidis ở trên da.

Tài liệu tham khảo

- 1. **Nguyễn Giang và cs**. *Hiệu ứng ức chế sinh học của laser UV*. Những vấn đề hiện đại của quang học và quang phổ tập I. TTKHTN & CNQG 1996, trang 525-530.
- 2. Atsumi K. *The state of the art of low power laser in medicine*. Proceeding of Conference on Laser Application Bologna Italy 1992, p.3-10.
- 3. **Dima et al**. *Effects of laser irradiation on bacterial fine structure*. Bull. Conf. Bologna Italy 1992, p.241-245.
- 4. **Negulescu**. *Single strand breaks induced in E.coli DNA by laser exposure (337.1nm)*. The The 3rd International Conference Trends in quantum electronics Romania, September 1988, p.591.
- 5. Shu Mei Zhou et al. Observation on 42 cases of inflammation of soft tissue treated by nitrogen molecular laser. Proceedings of Conf. Beijing China. 1991;1616, p.126-127.
- 6. Weng Chia Ying. Biological effect of N₂ laser irradiation at acupuncture point in animal body. The 3rd International Conference Trends in quantum electronics Romania September 1988, p.574-576.

SỬ DỤNG LASER CO2 BƯỚC SÓNG 10600 NM TRONG PHẫU THUẬT TÁI TẠO DA

Nguyễn Thế Hùng ^a, Phạm Hữu Nghị ^a, Đỗ Thiện Dân ^a, Lê Huy Tuấn ^b, Phạm Long ^c

^{a)} Bệnh viện Trung ương Quân đội 108, Hà Nội, ^{b)}Viện Công nghệ Quốc gia (NACENTEC), Hà Nội ^{c)}Viện Vật lý, VKHCNVN, Hà Nội *E-mail: nguyenthehungC15@yahoo.com*

Tóm tắt: Các tác giả đã sử dụng thiết bị laser CO_2 công suất 20 - 25 W ở chế độ hoạt động siêu xung (0,001 giây) để điều trị cho khoảng 200 bệnh nhân bị sẹo lõm (trong đó 67 người là di chứng của trứng cá ở vùng mặt). Kết quả điều trị cho thấy: lớp da mới được tái tạo, các vết tổn thương liền da tốt, sẹo hết và không để lại các tổn thương phụ; chứng tỏ rằng laser CO_2 siêu xung có thể là công cụ điều trị bệnh sẹo lõm rất hiệu quả và an tòan.

Từ khoá: laser, laser CO₂, ứng dụng laser y học, laser trị liệu, laser thẩm mỹ

1. Đặt vấn đề

Bệnh trứng cá vùng mặt thường để lại di chứng là các sẹo lõm, đặc biệt là ở vùng má, gây ảnh hưởng về mặt thẩm mỹ cho người mắc phải, nhất là đối với phụ nữ và những người hoạt động trong lĩnh vực giao tiếp, biểu diễn. Sẹo lõm do trứng cá để lại bởi sự chà xát hay chấn thương, tạo nên vết sẹo bị lõm xuống do mụn bọc hoặc u nang làm phá huỷ làn da và tạo thành mô sẹo. Vết sẹo thường trũng xuống hoặc có bề ngoài bị lõm xuống. Các loại sẹo do chà xát/gãi hoặc chấn thương mạnh có thể gây chảy máu và làm mất hẳn một phần da.

Các kỹ thuật điều trị sẹo lõm trước đây như bôi thuốc, phẫu thuật vá da, đốt điện, mài da cơ học thường mang lại kết quả còn hạn chế như màu da không phù hợp, lông phát triển, quá trình hồi phục lâu, có hiện tượng chảy máu trong phẫu thuật. Sẹo lõm chỉ có thể xoá được nhờ thực hiện thủ thuật nâng mô xơ dưới da mặt lên để lấp đầy chỗ/vết lõm hay nạo chỗ/vết sẹo đi.

Laser CO₂ là thiết bị được ứng dụng quen thuộc trong phẫu thuật y học để cắt, đốt mô, cầm máu hay quang đông tổ chức. Tia laser CO₂ khi chiếu lên tổ chức gây ra hiệu ứng nhiệt, sóng xung, sóng điện từ và hiệu ứng quang hóa. Trong phẫu thuật cắt, đốt, các hiệu ứng có tác dụng đóng kín đầu các mao mạch và giảm chảy máu, tăng quá trình chuyển hóa và thúc đẩy quá trình liền sẹo. So với các phương pháp khác, ưu điểm nổi bật của laser CO₂ khi ứng dụng phẫu thuật là: độ chính xác vết cắt cao, không chảy máu, giảm đau, ít sưng nề và hồi phục nhanh vết mổ. Như vậy, laser CO₂ là một công cụ điều trị sẹo lõm có tiềm năng.

2. Kỹ thuật ứng dụng laser xử lý sẹo lõm.

2.1. Tương tác của ánh sáng laser CO₂ với tổ chức

Tổn thương của tổ chức (mô) phụ thuộc vào nhiệt độ đạt được và khoảng thời gian nó được gia nhiệt do ánh sáng mang tới mô. Để năng lượng của phôtôn biến thành nhiệt, phải xảy ra 2 sự kiện sau: (i) *Thứ nhất, sự hấp thụ*: Phôtôn phải được hấp thụ bởi phân tử, làm cho phân tử chuyển sang trạng thái bị kích thích. (ii) *Thứ hai, hồi phục do dao động*: Những va chạm với những phân tử khác dẫn tới một sự khử kích hoạt dần dần của phân tử.

Khi tia laser CO₂ tương tác với tổ chức mô, năng lượng bức xạ với bước sóng 10600 nm được nước trong mô (trong các mô mềm lượng nước chiếm tỷ lệ đến 75-85%) hấp thụ gần như hoàn toàn (~98%). Nhiệt độ tổ chức tại nơi có ánh sáng laser chiều vào tăng dần:

- Từ 45⁰C đến 60⁰C: xảy ra quá trình tích lũy tổn thương nhiệt, nhiều enzyme bị biến tính (denaturation).

- Khi nhiệt độ tăng tới trên 60⁰C: do cấu trúc sợi của collagen bị biến đổi do nhiệt, co lại, và chuyển sang dạng keo (gelatin), xảy ra hiện tượng quang đông tổ chức (photocoagulation), mô bắt đầu co lại và xuất hiện hiện tượng máu đông vón.
- Tại nhiệt độ 100°C: nước trong tế bào và dịch ngoại bào sôi lên. Sự giãn nở thể tích bất thường trong khi nước chuyển pha (bay hơi) có thể làm cho mô bị phá hủy và văng khỏi bề mặt da. Khi đó xảy ra hiện tượng bay hơi tổ chức (photovaporization). Khi nhiệt độ tăng cao hơn nữa, nước bốc hơi toàn bộ, khi đó xảy ra hiện tượng than hóa tổ chức (tạo vết xém đen).

Các hiện tượng nói trên phụ thuộc vào mật độ công suất của tia laser. Tổ chức mô bị bay hơi rất nhanh khi mật độ công suất lớn hơn 100W/cm². Laser CO₂ dễ dàng đạt được điều kiện này, và đặc biệt các mô mềm chứa nước hấp thụ hầu như hoàn toàn ánh sáng tại bước sóng hồng ngoại 10600 nm của nó, và độ xuyên sâu của ánh sáng vào trong mô chỉ khoảng $\approx 10 \mu$ m, nên hiệu quả bốc bay tổ chức của laser CO₂ là rất cao.



Hình 1. Sơ đồ tương tác của tia laser với tổ chức mô và phân bố của các khu vực mô chịu các ảnh hưởng nhiệt trong quá trình ánh sáng laser tác động lên tổ chức.

Trên hình 1 mô tả sơ đồ mặt cắt nghiêng vết tổ chức dưới tác dụng của tia laser (chum tia hoạt động ở mode TEM_{00}) có phân bố năng lượng dạng hình Gauss (hình chuông). Mật độ năng lượng cao nhất ở trung tâm và giảm dần về phía ngoại vi, hố tác động của laser có dạng như miệng núi lửa: ở giữa lõm do tổ chức bị bốc bay, còn thành xung quanh tính từ trong ra là tổ chức bị than hóa, rồi đông vón và/hoặc bọt hóa (hình 1 bên phải), tiếp theo là vùng phù nề nội bào (vùng này tổ chức tổn thương có thể hồi phục được.)

2.2. Thiết bị laser CO₂

Chúng tôi sử dụng thiết bị laser phẫu thuật siêu xung mã hiệu KC01-06/2MTC là một sản phẩm chuyển giao công nghệ từ đề tài nghiên cứu cấp nhà nước (1995) và dự án độc lập cấp nhà nước (2001) do công ty LASERMET (Việt Nam) chế tạo (huy chương vàng TECHMART 2003). Thiết bị này có độ bền và độ an toàn cao, công suất mạnh, thao tác dẽ dàng và chính xác, đặc biệt là có chế độ hoạt động siêu xung (ultrapulsed): Công suất phát: 45 W, khả năng vi chỉnh công suất: 0,1 W; đường kính hội tụ vết laser: 0,2 mm; Hệ quang học dẫn tia bằng trục khuỷu quang học có độ vươn dài 1,150 mm; Tia dẫn đường: màu đỏ (laser Diode); Chế độ hoạt động: 6 chế độ (liên tục, xung đơn, xung chuỗi, siêu xung liên tục, siêu xung đơn, siêu xung chuỗi); Thời gian phát xung bình thường: từ 0,1 – 0,005 giây; Thời gian phát siêu xung: 0,001 giây.



Hình 2. Laser CO₂ KC-01-06/2MTC

Hình 3. Một số hình ảnh điều trị sẹo trứng cá

2.3. Kỹ thuật điều trị sẹo trứng cá bằng laser CO₂

Chùm laser được phân kỳ (defocused beam) với đường kính từ 1,5 - 2 mm, công suất trong khoảng 20 - 25 W và độ rộng xung từ 1/5 đến 1/10 giây. Với cánh tay quang học dẫn tia và hệ thống điện tử để điều chỉnh các thông số laser theo yêu cầu, bác sĩ hay kỹ thuật viên điều trị điều khiển rọi tia laser vào vết mổ với độ chính xác cao về vị trí, cho phép khống chế được mức độ thương tổn của tổ chức, bóc tách những vùng phẫu thuật rất mỏng (kỹ thuật "vi phẫu thuật - mài da") mà không cần gây mê.

3. Số liệu bệnh nhân điều trị

Tổng số bệnh nhân được điều trị sẹo lõm là 200 người. Dưới đây chúng tôi chỉ đưa ra tổng hợp chi tiết của 67 trường hợp bệnh nhân là có sẹo trứng cá ở vùng mặt:

Tuổi bệnh nhân: từ 22 – 35 tuổi

- Giới tính: 25 nam/67 bệnh nhân sẹo mặt;

42 nữ/67 bệnh nhân sẹo mặt

- Vị trí tổn thương:

Tộn thương 2 má:

Tổn thương 2 má và vùng thái dương:

Tổn thương 2 má và vùng thái dương:

40 ca/67 bệnh nhân sẹo mặt 13 ca/67 bệnh nhân sẹo mặt 14 ca/67 bệnh nhân sẹo mặt

- Diện tích tổn thượng:

Dưới 15 cm²: 41 ca/67 bệnh nhân sẹo mặt Trên 15 cm²: 26 ca/67 bệnh nhân sẹo mặt

4. Kết quả điều trị

Sau khi phẫu thuật laser, bệnh nhân được băng vô trùng (có thể dùng các băng mỡ kháng sinh). Bệnh nhân được dùng thuốc giảm đau, chống sưng nề. Sau 2 tuần phẫu thuật, vết mổ liền sẹo, hình thành một lớp da non mới màu hồng. Một số loại vitamin A, C, E và các kem dưỡng da
có thể dùng thêm giúp cho quá trình hồi phục da non. Trong vòng 6 - 8 tuần vùng da phẫu thuật trở lại trạng thái bình thường cả về chức năng (đàn hồi), màu sắc và vẻ đẹp tự nhiên vốn có. Cho đến nay, chúng tôi chưa gặp phải bất kỳ một trường hợp bị biến chứng nào do phẫu thuật laser gây ra.

5. Kết luận

Sử dụng laser trong việc tái tạo da (skin resurfacing) để điều trị các sẹo lõm do trứng cá vùng mặt đã đem lại kết quả tốt; xử lý không tiếp xúc nên tránh nhiễm khuẩn (đặc biệt là tránh nhiễm HIV), cầm máu tức thời, diệt khuẩn, giảm đau đớn, chóng lành vết thương. Tổ chức da được phục hồi cả về chức năng sinh lý lẫn chức năng thẩm mỹ. Bên cạnh tác dụng chính là vi phẫu thuật mài da ở chế độ siêu xung, có thể tia laser CO₂ hồng ngoại cũng có ảnh hưởng phụ hữu ích là nó tác động đến lớp bì, kích hoạt sự gia tăng sản sinh và tái tạo các sợi collagen, sợi elastin... do đó góp phần nâng đỡ, tạo sức căng và sự săn chắc cho da mặt sau khi được chiếu tia laser.

Kết quả trị liệu phụ thuộc rất nhiều vào kỹ năng và quy trình phẫu thuật: thao tác kỹ thuật phải rất chính xác (đòi hỏi phẫu thuật viên rèn luyện và có kinh nghiệm), và trong từng giai đoạn diễn biến phẫu thuật phải theo dõi và chăm sóc vết mổ kỹ lưỡng (phác đồ điều trị).

So sánh với các y văn thế giới công bố, chúng tôi nhận thấy rằng thiết bị laser CO_2 phẫu thuật siêu xung KC01-06/2MTC của công ty LASERMET có tính năng không thua kém các thiết bị cùng loại của các hãng trong khu vực hay của Châu Âu chế tạo. Chúng tôi tin rằng thiết bị này cùng với kỹ thuật điều trị sẹo bằng laser CO_2 được triển khai ngày càng rộng rãi hơn trên cả nước, giúp cho bệnh nhân giảm chi phí, bớt thời gian và sức lực, góp phần nâng cao chất lượng điều trị y học cho nhân dân nhờ ứng dụng khoa học công nghệ cao.

Tài liệu tham khảo

- 1. Anderson RR, et al (2000). "Laser Tissue Interactions", Cosmetic Laser Surgery, pp.1-30.
- Aspacio RA, Wheeland RG (1988), "Use of Laser in cosmetic surgery" 7th Congerees Asian – Pacific Association for Laser Medicine and Surgery. Ho Chi Minh city 19/10/1998; pp 10 -19.
- 3. Haggi Tsur (1978), "Laser Surgery: The use of the CO2 Laser in Plastic Surgery". Proceedings of the second International Symposium on Laser, Texas, 23 -26. October 1977, pp. 47 -58.
- 4. Rosenberg GJ, et al (1996), "Laser in aesthetic surgery". Clinics in Plastic Surgery, Jan 1966; Vol. 23, No.1, pp. 29 -48.
- 5. Markolf H. Niemz (2007), "Laser Tissue Interactions. Fundamentals and Applications, Springer, 306 p.

KHẢO SÁT THỰC NGIỆM SỰ BỐC BAY VÀ CÁC TÁC DỤNG THỨ CẤP CỦA CÁC LOẠI LASER PHÃU THUẬT HIỆN ĐẠI LÊN LỚP MÔ SINH HỌC

Nguyễn Công Thành ^a, Nguyễn Hà Khoa ^a, Phạm Đức Tú ^a, Chu Đình Thúy^a, Phạm Hữu Nghị ^b, Nguyễn Thế Hùng^b, Đỗ Thiện Dân^b, Lê Huy Tuấn^c, Nguyễn Thị Bình^d

^{a)} Phòng Laser Y Sinh học, Viện Vật lý Viện KHCN VN, số 10 Đào Tấn Ba Đình Hà Nội.
 ^{b)} Bệnh viện Trung ương Quân đội 108, số 1 Trần Hưng Đạo Hà Nội.
 ^{c)} Trung tâm Công nghệ Laser, C6 Thanh Xuân Bắc Hà Nội
 ^{d)} Trường Đại học Y khoa Hà Nội
 E- mail: ncthanh@iop.vast.ac.vn

1. Phần mở đầu

Laser, với các đặc tính như tập trung năng lương cao, chùm sáng song song, tính đơn sắc, khả năng phát xung cực ngắn, đã trở thành công cụ hữu hiệu và tương đối đa năng trong phẫu thuật. Tuy nhiên để tạo được nguồn laser có công suất đủ cao để có khả năng bốc bay vật chất trên lớp mô sinh học và đưa vào sử dụng trong thực tế, thì phải tới những năm 1980 một số loại laser rắn như Nd:YAG, laser CO₂ đã biến ước mơ "dao mổ laser" thành hiện thực. Cùng với sự tiến bộ vượt bậc của công nghệ hiện đại, ngày nay hai loại laser kể trên (nhất là laser CO₂) đã có mặt trong các bệnh viện, được ứng dụng trong các ca phẫu thuật phức tạp, đòi hỏi sự tinh tế.

Vào những năm 1990, người ta đã chế tạo được laser bán dẫn với công suất cao và thực hiện dược việc ghép nối nhiều laser đơn chiếc cho ánh sáng ra qua sợi quang học. Ngay sau đó nhiều hãng đã đưa ra sản phẩm laser bán dẫn phẫu thuật ghép nối quang sợi và thực tế ứng dụng trong bệnh viện chứng tỏ nhiều ưu điểm nổi trội của lọai laser này trong phẫu thuật [1].

Bài báo trình bày khảo nghiệm tác động của 2 loại laser – CO_2 và bán dẫn – lên mô động vật sống (da thỏ và mào gà). Để có thể so sánh được 2 loại laser, cần phải thực hiện hàng loạt phép đo công suất và năng lượng ánh sáng đầu ra phụ thuộc vào các chế độ làm việc cụ thể (công suất đặt trên máy, chế độ thời gian..). Ngoài ra phải bảo đảm sự hội tụ laser trên cùng một tiết diện chiếu rọi và các điều kiện ngoại cảnh khác. Bước tiếp theo là xử lý các mẫu sau khi chiếu laser và quan sát bằng kính hiển vi.

Các kết quả thực nghiệm cho phép:

- So sánh và đánh giá ưu khuyết điểm của 2 loại laser kể trên trong phẫu thuật.

- Chọn chế độ phù hợp cho từng loại phẫu thuật trên cơ sở phân tích độ sâu bốc bay (evaporation), độ dày vùng quang đông (coagulation) và vùng tổn thương nhiệt.

- Bàn luận tầm quan trọng của chọn lựa bước sóng trong phẫu thuật laser và đưa ra các giải pháp phẫu thuật thích ứng.

2. Đo đạc và chuẩn hóa 2 loại laser

Cả hai loại laser dùng trong các thí nghiệm nêu trong bài báo đều hoạt động tương đối ốn định, thuận lợi trong việc đặt các chế độ công suất, thời gian xung và nhất là cùng có thể điều khiển phát laser bằng bàn đạp - pedal (xem bảng 1). Sự khác nhau lớn nhất là bước sóng laser: 10600 nm với laser CO_2 và 970 nm với laser bán dẫn, và cách đưa tia sáng tới điểm phẫu thuật: bằng hệ thống 7 gương truc khuỷu với laser CO_2 [2] và bằng quang sợi với laser bán dẫn.

PARAMETERS	SEMICONDUCTOR LASER	LASER CO ₂
Radiation wavelength, µm	0,97	10,600
Maximal index output power, W	10	45
Wavelength of aiming beam	0,53	0,635
Working mode	CW, pulse, pulse-periodical	CW, pulse, pulse-periodical
Pulse and pause duration, ms	10 – 1000 ms	100 – 1000 ms
Size of focus beam, mm	Fiber core diameter 0,17- 0,64 mm	System 7 mirrors, focus lens s=100mm; d=0,2mm
Controller of radiation beam	Pedal and press-buttons	Pedal
Size, cm	17x20x28	150x45x33
Weight, kg	6	37

Bảng 1. So sánh các thông số kỹ thuật của hai loại laser bán dẫn và CO₂.

Phép đo công suất đầu ra của 2 loại laser được thực hiện bởi đầu đo LM2 của Đức sau khi đã chuẩn hóa bằng đầu đo Field Master GS của Mỹ. Vì đầu đo LM2 chỉ làm việc với phép đo tích phân, nên chế độ thời gian của cả 2 laser phải đặt ở chế độ xung – tuần hoàn với thời gian phát xung Tp = 100 ms và thời gian nghỉ giữa 2 xung Ti = 100 ms. Chú ý phép đo này chỉ có ý nghìa lấy dạng của các đường đặc tuyến, còn tại các điểm chuẩn giá trị chính xác được đo bằng đầu đo Field Master GS. Kết quả được trình bày trên hình 1 biểu diễn đường đặc tuyến phụ thuộc công suất ra Pout vào chỉ số Pindex của từng loại laser.

Đối với laser bán dẫn, sai số của phép đo rất nhỏ và hầu như tuyến tinh trong cả dải Pindex = 0 - 10 W. Chính vì vậy các chỉ số của laser bán dẫn được dùng làm chuẩn trong những phép đo liên quan tới công suất. Dạng của đường đặc tuyến này trùng với dạng đường đặc tuyến công suất ra – dòng điện qua laser bán dẫn: vùng công suất lớn 6 - 10 W quan sát thấy sự lệch so với đường tuyến tính do ảnh hưởng của nhiệt độ trên laser bán dẫn.

Đối với laser CO_2 , sai số phép đo là đáng kể, nhưng đường đặc tuyến luôn nằm giữa 2 đường giới hạn. Chú ý đoạn giữa ứng với dải công suất Pindex (bán dẫn) = 4 – 6 W, có sự thay đổi đột biến của hệ số tuyến tính. Điều đó dẫn tới điểm 0 của 2 laser bị lệch nhau trong phạm vi sai số. Tuy nhiên, bằng các đường đặc tuyến này, có thể xác định được điểm công suất tương đương giữa 2 laser như chú thích trên hình 1. Sau đó tại các điểm chuẩn này năng lượng xung của cả 2 laser với các thời gian phát xung khác nhau được đo lại bằng đầu đo Field Master GS, kết quả được trình bày trên bảng 2.

Như vậy về mặt vật lý, thông số của cả 2 laser được chuẩn hóa kỹ càng đảm bảo cho dộ chính xác của thí nghiệm tác động laser trên động vật sống.

3. Thực nghiệm laser trên động vật sống

Thí nghiệm tác động của 2 loại laser được tiến hành trên da thỏ và mào gà trống là 2 loại mô hình chuẩn cho tổ chức mô có cấu tạo khá đồng nhất và giàu mạch máu (mào gà). Kích thước của vêt laser chiếu lên mẫu là d = 0,5 mm, cũng như công suất 2 loại laser đều được chuẩn lại trước mỗi thí nghiệm. Chế độ chiếu laser là đơn xung với mức công suất tương đương với Pindex = 3 W, 6 W và



10W của laser bán dẫn và thời gian xung Tp = 0,1 s; 0,5s; 0,9 s. Như vậy cùng một công suất có 3 thời gian chiếu khác nhau và ở chế độ cùng thời gian chiếu có 3 mức công suất khác nhau. Hình 1:

- Đường đặc tuyến sự phụ thuộc vào chỉ số công suất trên thiết bị *laser bán dẫn* của công suất đầu ra Pout (hình vuông đen là các điểm thực nghiệm) hầu như không có sai số.

- Đường đặc tuyến của *laser CO*₂ nằm trong giới hạn sai số giữa hai đường đứt đoạn (các điểm thực nghiệm hình tam giác trắng chỉ cận trên và hình vuông trắng chỉ cận dưới) với chỉ số công suất trên laser CO₂ tương đương với chỉ số trên laser bán dẫn như sau:

 $Pindex(CO2) = 34 W \Leftrightarrow Pindex(SL) = 10 W;$

 $Pindex(CO2) = 22 W \Leftrightarrow Pindex(SL) = 6 W;$

 $Pindex(CO2) = 14 W \Leftrightarrow Pindex(SL) = 3 W.$

Bảng 2. Giá trị năng lượng đơn xung tại các điểm thông số thí nghiệm, được đo bằng đầu đo Field Master GS của Mỹ, phép đo được thực hiện 2 lần khác nhau

Single impulse	Pindex (SL)	Energy of imp	oulse (SL)	Pindex (CO2)	Energy of ir (CO2)	npulse
100 ms	3 W	250 mJ 250 mJ	* **	14 W	290 mJ 350 mJ	* **
500 ms	3 W	1050 mJ 1050 mJ	* **	14 W	1090 mJ 1140 mJ	* **
900 ms	3 W	1570 mJ 1570 mJ	*	14 W	1920 mJ 2010 mJ	* **
100 ms	6 W	490 mJ 490 mJ	* **	22 W	570 mJ 580 mJ	* **
500 ms	6 W	2070 mJ 2080 mJ	* **	22 W	1910 mJ 2060 mJ	* **
900 ms	6 W	3090 mJ 3100 mJ	*	22 W	3340 mJ 3630 mJ	*
100 ms	10 W	790 mJ 800 mJ	* **	34 W	840 mJ 900 mJ	* **
500 ms	10 W	3300 mJ 3340 mJ	* **	34 W	2770 mJ 3510 mJ	* **
900 ms	10 W	4910 mJ	*	34 W	4820 mJ	*
		4960 mJ	**		5150 mJ	**

Phương pháp chiếu laser lên mô sống:

- Chiếu thẳng góc với bề mặt mô sống, đảm bảo lỗ chiếu là tròn đường kính d = 0,5 mm.

- Tại mỗi cặp thông số nêu trên, tiến hành chiếu laser it nhất là 5 điểm chiếu để quan sát sai số thống kê của thí nghiệm.

Lấy mẫu, cắt làm tiêu bản, đọc tiêu bản và xử lý số liệu:

- Sau khi chiếu laser tiến hành cắt mẫu bệnh phẩm ra khỏi động vật.

Bệnh phẩm được cố định trong dung dịch Bouin, rồi chuyển đúc khối nến. sau đó được cắt lát mỏng 4-5 μm theo chiều nông sâu vuông góc với bề mặt da, dàn phiến đồ vào phiến kính và nhuộm Hematoxylin và Eosin (H.E). Mỗi mẫu bệnh phẩm bao gồm 3 – 5 tiêu bản để đánh giá.

- Đọc tiêu bản trên kính hiển vì đa năng với phần mềm KF400, chỉ đọc những tổn thương to nhất và sâu nhất. Đo độ sâu của hố bốc bay (evaporation) tính từ bề mặt xuống đáy hố. Đo vùng đông vón nhiệt (coagulation) tính từ đáy hố bay hơi tới hết ngoại vi. Số liệu được tính trung bình cộng

của 3-5 tiêu bản, theo phương pháp thống kê. Ngoài ra sai số thống kê được xác định theo các lần chiếu khác nhau trên các con vật khác nhau (nhưng cùng cặp thông số chế độ).

Kết quả thí nghiệm được trình bày trên hình 2 và bảng 3

Cấu tạo của các lớp mô trên mào gà có thể nhìn rõ trên hình 2 bao gồm: lớp sừng mỏng 7-8 hàng tế bào, kế tiếp là lớp chân bì dày, lớp nông có nhiều mao mạch, lớp sâu có những bó sợi tạo keo. Hạ bì có chứa tiểu thùy mỡ. Laser CO_2 tạo ra hố bốc bay khá sâu có khi tới hết phần chân bì, vùng đông vón khá mỏng (hình 2a,c). Laser bán dẫn tạo ra hố bay hơi sâu chỉ cỡ một nửa so với laser CO_2 , nhưng bề dày vùng đông vón lại gấp rưỡi (bảng 3 và hình 2). Cấu tạo mô da lưng thỏ gồm lớp biểu bì, tiếp đến lớp chứa nang lông và mạch máu, lớp cơ vân bám da gồm nhiều bó sợi.

Đáng chú ý là bề dày vùng đông vón xấp xỉ bằng chiều dài khuyếch tán của bước sóng laser vào trong mô sống [1, 4]: đối với laser CO2 - D λ (10,6) = 200 μ m; đối với laser bán dẫn -D λ (0,97) = 650 μ m. Chính do có D λ nhỏ, cộng với hệ số hấp thụ bới nước rất lớn nên laser CO₂ tạo ra sự tập trung năng lượng lớn trên bề mặt lớp mô, điều đó tạo ra hiệu ứng cắt rất cao đồng thời vùng đông vón nhiệt lại mỏng. Về mặt bước sóng, laser bán dẫn có khả năng xuyên sâu hơn, nhưng lại không bằng laser CO₂ về hiệu ứng cắt. Ngược lại, với khả năng đông vón tốt hơn, laser bán dẫn đảm bảo sự cầm máu trong phẫu thuật.

Cơ chế tác động của các xung laser cực ngắn với các bước sóng khác nhau được nghiên cứu kỹ trong [3]. Tuy nhiên, đối với xung laser dài và liên tục, việc tạo ra hố bốc bay là do nhiệt độ cao tại vùng chiếu laser, kết quả của sự hấp thụ bước sóng laser bởi nước – thành phần chiếm 75 – 85% cấu tạo các mô sống [3]. Trong phẫu thuật da, laser CO_2 có ưu thế rõ rệt so với tất cả các loại laser khác vì hệ số hấp thụ bởi nước lớn hơn gấp hàng chục lần. Tuy nhiên, trong phẫu thuật xương, sụn và một số cơ quan nội tạng, laser bán dẫn mới thực là dụng cụ thích hợp nhất.



Hình 2. Hố bốc bay và vùng đông vón tạo ra do chiếu laser:
CO₂ (a,c) và laser bán dẫn (b,d) trên da lưng thỏ (c,d) và trên mào gà (a,b).
Trên cùng đối tượng cả 2 laser có công suất và thời gian chiếu tương đương:
da thỏ (c,d) - Pout = 10W, Tp = 500 ms; mào gà (a,b) - Pout = 6W, Tp = 900 ms.

Laser CO ₂ regulation	3W 0,1s	3W 0,5s	3W 0,9s	6W 0,1s	6W 0,5s	6W 0,9s	10W 0,1s	10W 0,5s	10W 0,9s
Depth of evaporation	280,6	770,4	1370,6	637,8	1091,9	1181,3	692,3	1275,1	1774,9
Depth of coagulation	71,2	199,1	244,6	84,9	223,6	273,0	217,8	241,8	299,2

Bảng 3a. Kết quả thực nghiệm của hai loại laser trên da thỏ

,			
$D^{\uparrow} \wedge 1^{\uparrow} 1$	<i>for the second </i>	$\pm \Delta$ $($ $) 1 (((((((((((((((((($	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
+ in sau noc nav va	מממח ממצע אווים אוויים אווי	aano (mm) arrai tac	$aano cua laser (1)_{a}$
D0 sun $D00$ $Duy vu$	ab aay vang gaang	$uong (\mu m) uuoi iuc$	$uong chu hast co_2.$
•	• • • • •		• 0 2

Độ sâu bốc bay và độ dày vùng quang đông (µm) dưới tác động của laser bán dẫn.

Laser SL regulation	3W 0,1s	3W 0,5s	3W 0,9s	6W 0,1s	6W 0,5s	6W 0,9s	10W 0,1s	10W 0,5s	10W 0,9s
Depth of evaporation	0,0	406,1	450,3	0,0	466,0	760,2	76,9	659,4	830,0
Depth of coagulation	51,1	263,1	360,6	107,7	378,2	617,0	232.2	468,5	680,7

Bảng 3b. Kết quả thực nghiệm của hai loại laser trên mào gà

 $D\hat{\rho}$ sâu bốc bay và độ dày vùng quang đông (μm) dưới tác động của laser CO_2 .

Laser CO ₂ regulation	3W 0.1s	3W 0.5s	3W 0.9s	6W 0.1s	6W 0.5s	6W 0.9s	10W 0.1s	10W 0.5s	10W 0.9s
Depth of evaporation	-	-	325,9	-	792,9	943,2	291,4	695,3	644,5
Depth of coagulation	-	-	123,6	-	135,8	156,9	68,1	246,3	271,2

Độ sâu bốc bay và độ dày vùng quang đông (µm) dưới tác động của laser bán dẫn.

Laser SL	3W	3W	3W	6W	6W	6W	10W	10W	10W
regulation	0,1s	0,5s	0,9s	0,1s	0,5s	0,9s	0,1s	0,5s	0,9s
Depth of evaporation	-	-	0,0	-	278,6	394,0	0,0	411,4	497,4
Depth of coagulation	-	-	209,6	-	236,3	264,8	232.2	264,7	352,9

4. Kết luận

Bằng những khảo cứu thực nghiệm định lượng, chúng tôi rút ra những kết luận sau:

- Laser CO_2 với bước sóng 10600 nm bị hấp thụ mạnh bởi các tổ chức mô sống, tạo ra hiệu ứng khoan cắt cao, thể hiện bằng thể tích vùng bốc bay lớn hơn.

- Laser bán dẫn với bước song 970 nm bị hấp thụ yếu hơn nhưng lại có khả năng xuyên sâu hơn và tạo ra vùng quang đông lớn hơn.

- Laser bán dẫn với đầu ra quang sợi thích hợp với các phẫu thuật vào những điểm khuất ngóc ngách, đặc biệt phù hợp với kỹ thuật nội soi.

Tài liệu tham khảo

- 1. Minaev V.P. "Laser apparatus for surgery and force therapy based on high-power semiconductor and fiber lasers". Quantum Electronics vol. 35 (11) p. 976-983 (2005).
- 2. Nguyễn Thế Hùng, Phạm Hữu Nghị, Đỗ Thiện Dân. "Ứng dụng laser CO₂ trong phẫu thuật tạo hình điều trị một số bệnh lý da quanh mắt". Hội thảo khoa học chuyên đề Ứng dụng laser CO₂. Trường Đại học Y koa Phạm Ngọc Thạch. TP Hồ Chí Minh 27-06-2008
- 3. Xin-Hua Hu, Qiyin Fang, Mickael J.Cariveau,.. "Mechanism study of porcine skin ablation by nanosecond laser pulses at 1064, 532, 266 and 213 nm" IEEE Journal of quantum electronics, vol. 37, No. 3, March 2001. p 322 328.
- 4. Wolbarsht M.I. The book: "Laser Applications in Medicine and Biology", Vol. 4. 295 p. 1989 Plenum Press, New York.

MÔ PHỎNG SỰ CHUYỀN ĐỘNG CỦA CÁC HẠT PHÚN XẠ TỪ BIA (TARGET) ĐẾN ĐẾ TRONG HỆ PHÚN XẠ MAGNETRON DC BẰNG THUẬT TOÁN MONTE-CARLO.

Lê Sơn Hải ^a, Lê Vũ Tuấn Hùng^b, Huỳnh Thành Đạt^c, Dương Ái Phương^b, Giang Văn Phúc^d

^{a)} Trường Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật Tp. HCM, ^{b)} Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên Tp.HCM, ^{c)} Trường ĐH Quốc Gia Tp. HCM, ^{d)} Trường ĐH An Giang.

Tóm tắt: Trong bài báo này, chúng tôi đã dùng thuật toán Monte Carlo để mô phỏng chuyển động của các hạt phún xạ từ bia đến đế trong hệ tạo màng mỏng phún xạ magnetron DC. Chúng tôi tính toán sự thay đổi của động lượng cũng như sự mất mát động năng của hạt phún xạ khi chúng va chạm với các hạt khí chứa trong buồng. Chúng tôi cũng thống kê được số lượng các hạt phún xạ, năng lượng và góc tới khi chúng lắng đọng trên đế. Để đánh giá mô hình, chúng tôi dùng số liệu của Ti làm bia, khí Ar làm khí nền và O_2 làm khí phản ứng và chúng tôi đã so sánh kết quả đạt được với các kết quả và số liệu thực nghiệm của các tác giả khác trên thế giới.

1. Giới thiệu

Bài báo này trình bày mô hình dùng phương pháp Monte-Carlo(MC) cho phương pháp phún xạ magnetron để tạo màng mỏng. Mô hình tính tiến trình di chuyển của hạt vật liệu phún xạ từ target (bia) tới đế bằng các định luật cơ bản của vật lý. Các nguyên tử target sau khi phún xạ sẽ bay đến đế qua vùng plasma và chịu các tác động sau:

- Chúng sẽ va chạm với các nguyên tử hoặc với các ion của khí làm việc (Ar) hoặc va chạm với các nguyên tử target khác. Sự va chạm này sẽ làm chúng thay đổi hướng bay và nhường một phần động năng sau mỗi lần va chạm.
- Chúng có thể bị ion hóa do va chạm với điện tử. Trong trường hợp này, quĩ đạo của những hạt này sẽ bị ảnh hưởng bởi điện từ trường.
- Trường hợp trong hệ phún xạ, ngoài khí làm việc còn có thêm khí phản ứng với tỷ lệ thấp, sự phản ứng giữa nguyên tử target với khí phản ứng có thể xảy ra. Tuy vậy chưa có sự xác định rõ ràng sự phản ứng này chủ yếu xảy ra trong plasma hay trên bề mặt đế.

Dựa vào những ảnh hưởng của các cơ chế trên, nguyên tử có thể tiến đến thành buồng, hoặc vật giữ đế, hoặc những thành phần khác, có thể trở về bia, có thể truyền toàn bộ động năng cho khí và làm nóng môi trường, hoặc có thể tiến đến đế và lắng đọng tạo màng, hoặc gây ra hiện tượng phún xạ ở đế nếu năng lượng của chúng vẫn còn lớn.

Các dữ liệu thu được là tốc độ lắng đọng của hạt trên đế, năng lượng hạt lắng đọng và góc lắng đọng đều bắt nguồn từ việc phún xạ của hạt và các quá trình va chạm của hạt trong hệ. Kết quả thu được so sánh với một số tác giả khác và áp dụng vào thực nghiệm để hiệu chỉnh và hoàn thiện.



Hình 1: Mô hình hình học của miền không gian phún xạ

2. Thực nghiệm

2.1. Quá trình phún xạ và truyền của các hạt vật liệu

Trong mô hình mô phỏng, chúng tôi giả thuyết là bia, đế có dạng tròn, phẳng (hình 1). Dưới tác dụng của điện từ trường điện tử chuyển động theo đường cycloid ở lân cận bia và làm tăng khả năng ion hóa ở vùng này, từ đó tăng tỷ lệ phún xạ. Tuy nhiên, sự ion hóa không phân bố đồng nhất xuyên suốt trong toàn vùng không gian plasma nên các hạt phún xạ cũng không đồng nhất trên toàn bộ bề mặt bia, nhưng chúng sẽ tập trung ở vùng plasma xảy ra sự ion hóa mạnh. Kết quả là có vùng bị va đập nhiều tạo thành vùng bị ăn mòn. Phân bố năng lượng và góc của các hạt phún xạ phụ thuộc không chỉ vào thế phún xạ V, năng lượng liên kết E_b của các hạt trong vật liệu khối mà còn phụ thuộc vào những đặc điểm hình học của vùng bia bị ăn mòn. Phần mô phỏng này có thể biểu diễn theo sơ đồ (hình 2):



Hình 2: Sơ đồ mô phỏng sự phún xạ vật liệu ở bia

Các kết quả ngõ ra sẽ được sử dụng làm dữ liệu đầu cho phần mô phỏng tiếp tục sau. Góc bay ra của nguyên tử phún xạ sẽ thỏa mãn phân bố cosine [9] theo phương trình:

$$\delta = \delta_0 + (-1)^{Z_1} \arcsin(Z_2); \quad \varphi = \varphi_0 + (-1)^{Z_3} \arcsin(Z_4)$$
(1)

Theo thống kê, nếu J(E) được xác định, xác xuất để một hạt phún xạ có động năng nằm trong khỏang $(E \div E + dE)$ là:

$$\xi_{E} = \int_{kT}^{E_{max}} \frac{dJ}{dE} dE = \int_{kT}^{E_{0}} \frac{dJ}{dE} dE$$
(2)

Với ξ_E là thừa số đặc trưng cho xác suất. Năng luọng ban đầu E_0 của nguyên tử phún xạ từ bia được tính:

$$\mathsf{E} = \frac{\mathsf{E}_{\mathsf{b}} \Lambda \mathsf{E}_{\mathsf{i}} \sqrt{\mathsf{Z}_{\mathsf{5}}}}{\mathsf{E}_{\mathsf{b}} + \Lambda \mathsf{E}_{\mathsf{i}} (1 - \sqrt{\mathsf{Z}_{\mathsf{5}}})} \tag{3}$$

 Z_5 là số ngẫu nhiên trong phân bố đồng nhất trong khoảng [0,1]

$$\Lambda = \frac{4.M_{i}.M_{vl}}{(M_{i} + M_{vl})^{2}}$$
(4)

 M_i , M_{vl} là khối luợng phân tử khí làm việc và nguyên tử vật liệu phún xạ.

Nguyên tử vật liệu phún xạ truyền đến đế được mô phỏng theo sơ đồ hình 3. Các hạt vật liệu phún xạ sẽ tán xạ và bị mất mát năng lượng sau khi va chạm với các hạt khí. Quỹ đạo bao gồm một chuỗi các quãng đường tự do λ_m tuân theo:

$$\lambda_{\rm m} = -\lambda_{\rm p} \ln(Z_6) \ \text{v\'oi} \ 0 < Z_6 \le 1 \tag{5}$$

Trong đó λ_{p} được tính theo công thức: $\frac{1}{\lambda_{p}} = \pi n_{i} \left(R_{i} + R_{p} \right)^{2} \sqrt{1 + \frac{T_{i}}{T_{p}} \frac{M_{i}}{M_{vl}}}$ (6)

 R_i, R_{vl} là đường kính nguyên tử khí làm việc và vật liệu phún xạ, T là nhiệt độ.

Gọi δ là góc giữa đường thẳng nối hai tâm của hai hạt lúc va chạm với đường thẳng chuyển động của hạt trước khi va chạm, sự thay đổi hướng bay ρ của hạt vật liệu được tính như sau:

$$\rho = \arctan\left(\frac{M_{i}.\sin(\pi - 2\delta)}{M_{vi} + M_{i}.\cos(\pi - 2\delta)}\right)$$
(7)

Trong tiến trình mô phỏng, quỹ đạo của hạt sẽ được theo dõi cho đến khi nó thoát khỏi miền không gian phún xạ hoặc bị giảm nhiệt độ, năng lượng không còn lớn hơn năng lượng khí $W_k = \frac{3}{2}kT$. Tỷ số năng lượng của hạt sau khi va chạm được tính bởi: $\frac{\mathsf{E}_{sau}}{\mathsf{E}_{truoc}} = \frac{(\mathsf{M}_{vl} - \mathsf{M}_{i})^{2} \cos^{2} \delta + (\mathsf{M}_{vl} - \mathsf{M}_{i})^{2} \sin^{2} \delta}{(\mathsf{M}_{vl} - \mathsf{M}_{i})^{2}} ; \delta = \arcsin\sqrt{\mathsf{Z}_{7}} , \ 0 \le \mathsf{Z}_{7} \le 1$ (8) $\mathsf{E}_{\mathsf{truoc}}$ Chương trình Ngõ vào Ngõ ra Thuật toán MMC, Phân bố hat đến đế Đông năng hat phún xa. Sư chuyển đông của các Góc phún xạ. Hàm xác theo động năng và hat vật liệu phún xa, góc tới. Thống kê tỷ suất của hạt vật liệu theo vị Thuật toán thống kê, lệ số hạt phún xa đến trí phún xạ và năng lượng. Góc tới của ion. đế.

Hình 3: Sơ đồ mô phỏng sự chuyển động của hạt vật liệu từ bia đến đế

Để dễ dàng cho người sử dụng chúng tôi đã viết giao diện như sau:



Hình 4: Giao diện chương trình mô phỏng phún xạ vật liệu trong hệ magnetron DC

<u>Nhập dữ liệu:</u>Ta cần nhập một số thông số thông số ban đầu:

- Chọn một vật liệu muốn phún xạ: Ti, Al, Cu (cửa số 1).
- Nhiệt độ vật liệu phún xạ (ô nhập liệu 2); Nhiệt độ khí làm việc (ô nhập liệu 3).
- Điện thế phún xạ (ô nhập liệu 4).
- Áp suất khí làm việc (ô nhập liệu 5).
- Số nguyên tử vật liệu mô phỏng (ô nhập liệu 6).
- Ngoài ra chương trình có thể tự nạp dữ liệu từ kết quả của chương trình mô phỏng sự va chạm của điện tử để tạo ion Ar trong một nghiên cứu khác của chúng tôi (tùy chọn 12).

Kết quả chương trình: Nhấn nút mô phỏng chương trình sẽ cho một số kết quả:

- Mô hình chuyển động của vật liệu từ bia tới để (13).
- Tỷ lệ số hạt phún xạ đến được đế (7).
- Đồ thị mô tả hạt vật liệu (14) tùy vào các tùy chọn theo góc(9) hoặc theo năng lượng (10) và tại bia hay đế (11).

3. Kết quả và bàn luận

Từ chương trình mô phỏng chúng tôi tính toán được sự phân bố hạt Ti theo năng lượng tại bề mặt bia và đế như trong hình 5.



Hình 5: Phân bố số hạt Ti phún xạ đến để theo năng lượng tại

bề mặt bia (trái) và đế (phải). Áp suất khí Ar là 0.5 Pa, nặng lượng ion Ar là 500eV.

Từ hình 5, ta nhận thấy do va chạm trong quá trình chuyển động nên số hạt mang năng lượng cao giảm khi đến được đế, chỉ khoảng 38.106%. Số hạt phần lớn tập trung nhiều ở năng lượng cõ 10eV. Năng lượng của hạt tại bia và để có dạng hàm phân bố tương tự nhau. Kết quả này tương tự như công trình [1].

Áp suất khí cũng ảnh hưởng rõ rệt lên quỹ đạo của các hạt phún xạ như hình 6



Hình 6: Quỹ đạo chuyển động của 200 hạt vật liệu Ti từ bia đến đế P=0.1Pa (trái) và P=1Pa (phải).

	P=0.1Pa	P=0.3Pa	P=0.5Pa	P=0.7Pa	P=1Pa	P=1.5Pa	P=2Pa
Al (%)	55.4	49.2	43.7	36.1	32.6	24.2	16.9
Ti (%)	57.5	43.67	38.33	31.67	26.6	18.33	9
Cu (%)	53.7	48.2	39.9	35.4	27.7	21.1	14.1

Bảng 1: Ảnh hưởng của áp suất lên quá trình chuyển đông của hat vật liêu từ bia đến đế:

Qua hình 6 và bảng 1, ta nhận thấy áp suất khí ảnh hưởng rất lớn đến sự phân bố năng lượng và góc tới của các hạt phún xạ và số lượng hạt phún xạ đến đế. Trong trường hợp áp suất thấp hơn, phần lớn các hạt có quỹ đạo thẳng trong khi áp suất cao mỗi hạt phải trải qua nhiều va chạm trước khi đến được đế. Tuy vậy nếu áp suất quá thấp thì khó duy trì hiện tượng phún xa. Trong



Hình 7: Phân bố số hạt Cu (a), Ti (b) và Al (c) theo góc tới khi đên đế

quá trình nghiên cứu, chúng tôi nhận thấy áp suất khí làm việc tốt nhất trong khoảng 0.1 ÷ 1 Pa. Kết quả này cũng phù hợp với nhận định trong công trình [5].Sự phân bố các hạt đến đế theo góc tới được thống kê như hình 7. Ta thấy các hạt Cu, Al, Ti tới đế đều có khuynh hướng tuân theo gần đúng hàm cosin.

4. Kết luận

Qua kết quả nghiên cứu chúng tôi thấy quá trình di chuyển của các hạt vật liệu phún xạ từ bia đến đế bị va chạm tán xạ khá phức tạp và rất nhạy cảm với áp suất khí làm việc.

Áp suất khí ảnh hưởng rất lớn đến sự phân bố năng lượng, góc tới của các hạt phún xạ và số lượng hạt phún xạ đến đế. Khi áp suất cao, số lượng hạt phún xạ đến đế giảm nhanh do va chạm, điều này có thể ảnh hưởng đến chất lượng của màng. Hiệu suất phún xạ tốt ở áp suất cỡ 0.1÷1Pa.

Các hạt vật liệu khi đến bề mặt đế có phân bố năng luợng tương tự như bề mặt bia nhưng năng luợng thấp hơn. Phân bố góc tới của hạt tại bề mặt đế theo gần đúng cosin.

Kết quả có sự tương đồng với một số tác giả khác và có thể dùng làm cơ sở nghiên cứu cho thực nghiệm.

Tài liệu tham khảo

- 1. E. Lugscheider, *Monte-Carlo Simulation of the deposition process in PVD technology*, Aachen University of Technology, Germany.
- 2. L. Maissel, Handbook of Thin Film Technology, McGraw Hill, New York, 1970.
- 3. Michael A. Lieberman, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Willey & Sons, inc, New York, 1994.
- 4. Brian Chapman, Glow Discharge Processes, John Willey & Sons, inc, New York, 1980.
- 5. Elsing, The practical use and application of Monte-Carlo studies in physical vapour deposition technology, Dr. Elsing Engineering, Reimser Stransse 79, W-5100 Aachen (F.R.G),1991.
- 6. T. Motohiro, *Monte Carlo Simulation of the particle transport process in sputter depositon*, *Thin Solid Films*, V.112, pp. 161 173,1984.
- 7. U.H. Kwon, *Multi scale simulation of plasma generation and film deposition in a circular type DC magnetron sputtering system, Thin Solid Films*, 475, pp. 17 23, 2005
- 8. Donald L. Smith, *Thin Film Deposition*, New York San Francisco Washington, DC. Auckland Bogota,1995.
- 9. C. D. Tsiogas and J. N. Avaritsiotis, *Monte Carlo Simulation of high rate reactive sputtering* of tin oxide in plana d.c magnetron systems, National Technical University of Aachens, 1992.
- 10. Nguyễn Hữu Chí, Vật lý Plasma (Khí ion hóa), Tủ sách Đại học Khoa Học Tự Nhiên TP. Hồ Chí Minh, 1998.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP PHỦ BẢO VỆ BỀ MẶT CHO KÍNH MÁT PLASTIC CR39

Phạm Hồng Tuấn, Đặng Xuân Cự, Nguyễn Tuấn Vũ

Phòng Công nghệ màng mỏng-Viện Ứng dụng công nghệ C6 Thanh xuân Bắc-Hà nội *E-mail: phtuan@hn.vnn.vn*

Tóm tắt. Kính mắt plastic có một loạt ưu điểm so với kính mắt bằng vật liệu thuỷ tinh: khả năng chống va đập tốt, nhẹ, giá thành hạ, dễ nhuộm màu. Nhược điểm lớn nhất của kính mắt plastic là dễ bị xước bề mặt trong quá trình sử dụng. Để hạn chế nhược điểm này cần phải có các lớp phủ cứng bảo vệ bề mặt.

Bài báo này trình bày nghiên cứu chế tạo lớp phủ cứng SiO_2 bảo vệ bề mặt kính mắt plastic CR39. Lớp phủ cứng SiO_2 được lắng đọng bằng phương pháp bốc hơi có trợ giúp của chùm ion (phương pháp IAD). Chất lượng lớp phủ được đánh giá theo các chỉ tiêu: độ bám dính của lớp phủ; khuyết tật bề mặt; độ cứng bề mặt của lớp phủ.

Từ khoá: Kính mắt plastic, CR39, IAD, SiO₂

1. Mở đầu

Nhờ những tiến bộ của công nghệ vật liệu plastic và công nghệ chế tạo các lớp phủ, hiện nay linh kiện quang plastic nói chung, đặc biệt là kính mắt plastic được sử dụng ngày càng rộng rãi. Số liệu thống kê [1] cho thấy hiện nay trên thị trường thế giới có trên 70% số lượng kính mắt bán ra là kính mắt plastic. Kính mắt plastic có một loạt ưu điểm so với kính mắt làm từ vật liệu thủy tinh: khả năng chống va đập tốt, nhẹ, giá thành hạ, dễ nhuộm màu, khả năng hấp thụ bức xạ cực tím. Tuy nhiên kính mắt plastic dễ bị xước bề mặt trong quá trình sử dụng, vì vậy rất cần có các lớp phủ cứng bảo vệ bề mặt.

Có 2 nhóm vật liệu được sử dung để chế tạo kính mắt plastic: nhóm plastic nhiệt rắn và nhóm plastic nhiệt dẻo. Trong nhóm plastic nhiệt dẻo, các vật liệu thông dụng nhất là: Acrylic (PMMA) và Poly Carbonate (PC). Plastic nhiệt rắn được dùng nhiều nhất là Allyl Diglycol Carbonate (tên thương mai là CR39). CR39 có tính chất quang học tương tư thủy tinh quang học Crown [1]. Plastic nhiệt rắn tạo thành từ các polyme mạch dài kết hợp hóa học với nhau trong quá trình tạo hình ở nhiệt độ cao. Đặc điểm chung của plastic nhiệt rắn là khá cứng, dòn ở nhiệt độ phòng và không thể tạo hình lại sau khi đã đúc khuôn. Hệ số dãn nở nhiệt của CR39 khoảng 9-12.10⁻⁵K⁻¹, và khoảng 7-10.10⁻⁶K⁻¹ đối với các loại thủy tinh quang học và màng mỏng quang học gốc oxyt kim loại. Một hạn chế khác của plastic quang học là không chịu được nhiệt độ cao. Nhiệt độ cho phép đối với PC là 125⁰C, với CR39 là 100⁰C. Đây là khó khăn lớn cho quá trình chế tạo các lớp phủ quang học trên kính mắt plastic. Với phương pháp bốc hơi nhiệt trong chân không, để nhận được màng mỏng quang học chất lượng cao, nhiệt độ để cần phải đặt ở khoảng 300⁰C. Ngoài ra, khi hấp thu hơi nước trong không khí plastic quang học có thể thay đổi kích thước tới 1% hoặc lớn hơn [2]. Trong quá trình lắng đọng màng trong chân không, hơi nước hấp thụ trong kính mắt plastic nhả ra, kích thước của nó thay đổi. Sự thay đổi kích thước có thể vượt quá dung sai cho phép của bộ gá kep kính mắt. Ngoài ra bề mặt kính mắt thường bi tích điện, làm cho bui bẩn dễ dàng bám lên [2].

Lớp phủ cứng chống xước có thể được chế tạo bằng một trong các phương pháp sau:

Lớp phủ cứng chống xước thông dụng nhất là một loại sơn polyme. Sơn phủ cứng được phủ lên bề mặt kính mắt bằng phương pháp nhúng hoặc quay ly tâm, sau đó được làm khô bằng nhiệt hoặc bằng chiếu tia cực tím.

Lớp phủ cứng có thể nhận được bằng phương pháp Sol-Gel thông qua quá trình thuỷ phân dung dịch organometal. Tuy nhiên phương pháp này yêu cầu nhiệt độ tương đối cao nên chưa được sử dụng rộng rãi cho kính mắt plastic.

Phương pháp plasma polyme hoá (plasma polymerisation) cũng có thể được sử dụng để chế tạo lớp phủ cứng. Quá trình lắng đọng màng thực hiện trong buồng chân không ở nhiệt độ tương đối thấp. Dưới tác động của plasma khí argon, các monome (chẳng hạn Silane SiH₄) bị phân huỷ tạo thành các gốc Si tự do. Các gốc tự do này sẽ phản ứng với khí Oxy đưa vào buồng chân không để lắng đọng tạo thành màng SiO₂. Tuỳ thuộc vào áp suất riêng phần của monome và khí oxy, phương pháp này cho phép điều chỉnh chiết suất của lớp phủ trong khoảng rộng để phù hợp với chiết suất của các vật liệu plastic khác nhau. Khả năng này giúp loại trừ hiện tượng giao thoa quang học xuất hiện khi có độ chênh lệch lớn giữa giá trị chiết suất của lớp phủ và vật liệu đế.

Phương pháp mới nhất được sử dụng để chế tạo lớp phủ cứng là bốc hơi vật liệu SiO_2 trong chân không có sự hỗ trợ của chùm ion (Phương pháp IAD) [3,4,5,11]. Màng mỏng SiO_2 lắng đọng bằng phương pháp IAD có độ cứng cao xấp xỉ độ cứng của vật liệu SiO_2 dạng khối. Hơn nữa, có thể tiến hành phủ lớp phủ cứng và lớp phủ khử phản xạ ngay trong cùng một chu trình máy. Việc tích hợp toàn bộ quá trình chế tạo các lớp phủ trong một thiết bị duy nhất giúp tăng năng suất, hạ giá thành và nâng cao chất lượng lớp phủ.

Bài báo này trình bày nghiên cứu chế tạo lớp phủ cứng SiO₂ bảo vệ bề mặt kính mắt plastic CR39. Lớp phủ cứng SiO₂ được lắng đọng bằng phương pháp bốc hơi vật liệu SiO₂ trong chân không bằng nguồn bốc hơi chùm tia điện tử có trợ giúp của chùm ion (phương pháp IAD). Nhiều công trình đã công bố trên các ấn phẩm quốc tế [3,4] cho thấy màng SiO₂ với chiều dày từ 800-300nm đáp ứng tốt các yêu cầu đề ra đối với lớp phủ chống xước. Theo hướng vừa nêu, một số thí nghiệm được tiến hành chế tạo màng SiO₂ với chiều dày và thông số công nghệ khác nhau nhằm tối ưu hoá khả năng bảo vệ của lớp phủ.

2. Thực nghiệm

Thí nghiệm chế tạo màng cứng bảo vệ được thực hiện trên thiết bị mạ công nghệ IAD cải tạo từ thiết bị chân không B-55 (đường kính 55cm, cao 60cm) sẵn có của Phòng công nghệ màng mỏng- Viện ứng dụng công nghệ. Sơ đồ nguyên lý thiết bị thể hiện trên hình 1. Nguồn bốc hơi chùm tia điện tử là loại ESV-6 của Đức, công suất 6KW. Nguồn ion sử dụng loại nguồn ion cathode lạnh CC-105 của Denton Vacuum Inc, Mỹ. Lưu lượng khí cấp cho nguồn ion được điều khiển bằng bộ điều khiển lưu lượng khí FC-7700CD của AERA, Inc, Mỹ. Chiều dày lớp phủ được khống chế nhờ thiết bị đo chiều dày màng mỏng bằng thạch anh dao động XTC/2 của Inficon, Inc, Mỹ.

Các số liệu thí nghiệm được ghi trong bảng 1.

Các mẫu sau khi chế tạo được đánh giá theo các chỉ tiêu sau:

- Độ bám dính thử bằng phương pháp Scotch Tape [12]
- Khuyết tật bề mặt được kiểm tra nhờ ảnh tán xạ ánh sáng từ bề mặt quan sát qua kính hiển vi phóng đại 20 lần.
- Độ cứng bề mặt thử bằng cách chà xát bông sợi thép trên bề mặt [4], sau đó chụp ảnh tán xạ ánh sáng từ bề mặt và so sánh với mẫu chuẩn.

Từ các kết quả thí nghiệm rút ra một số nhận xét sau:

a. Độ bám dính của lớp phủ SiO₂. Tất cả các mẫu đều vượt qua phép thử độ bám dính của lớp phủ bảo vệ bằng phương pháp Scotch-Tape, chứng tỏ đế CR39 đã được làm sạch khá tốt bởi qui trình làm sạch đã thiết lập, độ bám dính đáp ứng yêu cầu đặt ra.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị tạo màng công nghệ IAD

Bảng 1. Số liệu thí nghiệm chế tạo màng SiO₂ chống xước

Các điều kiện chung:

Mẫu CR39 được rửa bằng siêu âm trong dung dịch G400 của UMICORE, tráng sạch bằng nước khử ion. Trước khi bắt đầu mạ, được làm sạch bằng bắn phá ion oxy. Chân không cơ bản: 2.10^{-5} Torr, lưu lượng khí oxy cấp cho đầu ion: 8sccm. Màng SiO₂ được lắng đọng với tốc độ 1nm/giây.

Mẫu	Chiều dày màng [nm]	Thông số nguồn Ion [V/A]	Thời gian mạ [phút]	Nhiệt độ sau mạ [⁰ C]	Nhận xét
K2805-2	800	không dùng	15,4	60	Bề mặt không rạn, bám dính tốt, dễ xước
K2805-1	800	187V/0,14A	19	75	Bề mặt không rạn, bám dính tốt, cứng hơn mẫu K2805-2
K3105	800	214V/0,5A	18,5	75	Bề mặt nhiều vết rạn
L0205-2	1600	169V/0,14A	38,2	107	Độ cứng bề mặt cao, ran chân chim

b. Bốc hơi có trợ giúp của chùm ion cải thiện đáng kể độ cứng bề mặt của lớp phủ bảo vệ SiO₂. Mẫu K2805-2 (chế tạo bằng bốc hơi không có trợ giúp của IAD) có bề mặt mềm xốp, dễ bị xước khi chùi bằng bông sợi thép. Trong khi đó mẫu K2805-1 có bề mặt tốt hơn nhiều sau khi bị chà xát (Hình 2)

c. Khi tăng cường độ dòng ion bắn phá lên, độ cứng bề mặt của lớp phủ SiO₂ tăng lên. Mẫu K3105 (tương ứng với dòng ion 0.5A) có bề mặt cứng hơn mẫu K2805-1 (ứng với dòng ion 0.14A). Nhưng nếu tăng dòng ion lên cao quá 0.5A (mẫu K3105) hoặc chiều dày của lớp SiO₂ lớn hơn 1600nm (mẫu L0205-2) thì bề mặt sẽ xuất hiện các vết rạn nứt khi kiểm tra bằng ảnh

chụp tán xạ (hình 3). Hiện tượng này được nhiêu tác giả [5,6] nghiên cứu và nhận định: ứng suất dư cao trong màng SiO₂ là nguyên nhân của hiện tượng này. Ứng suất dư gồm: ứng suất dư cơ học sinh ra trong quá trình hình thành màng, và ứng suất nhiệt do sự khác biệt của hệ số dãn nở nhiệt giữa vật liệu màng mỏng và vật liệu đế khi tổ hợp màng mỏng-đế bị đốt nóng trong quá trình tạo màng cũng như khi nguội đi xuống nhiệt độ phòng. Các tác giả [7,10] cho rằng ứng suất dư phụ thuộc vào điều kiện lắng đọng lớp phủ, đặc biệt phụ thuộc rất lớn vào năng lượng của ion bắn phá.

d. Mẫu L0205-2 được chế tạo với dòng ion 0.14A, có chiều dày lớn gấp đôi các mẫu trước đó (1600nm). Độ cứng bề mặt khá hơn các mẫu trước, nhưng mức độ rạn nứt cũng lớn hơn nhiều. Nguyên nhân có thể là do thời gian tạo màng dài hơn (38.2phút) khiến cho nhiệt độ đế tăng quá cao (trên 107[°]C), do đó ứng suất nhiệt của tổ hợp "màng SiO₂-đế CR39" quá lớn, dẫn đến hiện tượng rạn nứt.

3. Kết luận

Lớp phủ bảo vệ SiO₂ trên kính mắt plastic CR39 đã được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp IAD tại phòng Công nghệ màng mỏng- Viện ứng dụng công nghệ. Các tính chất cơ bản của lớp phủ bảo vệ (độ bám dính, độ cứng bề mặt, ứng suất) phụ thuộc rõ rệt vào thông số của quá trình lắng đọng: chiều dày màng, thông số nguồn ion (điện áp/dòng điện).



Hình 2. Ảnh chụp bề mặt kính CR39 sau khi bị chà xát bằng bông sợi thép (nửa bên trái ảnh ứng với mẫu K2805-1, nửa bên phải-mẫu K2805-2).



Hình 3. Vết nứt do ứng suất (mẫu k3105)

Bằng cách lựa chọn tổ hợp các thông số công nghệ thích hợp, chủ yếu là: chiều dày màng, thông số nguồn ion có thể nhận được màng bảo vệ SiO_2 có độ cứng bề mặt và độ bám dính tốt, không bị rạn nứt do ứng suất dư.

Tài liệu tham khảo

- 1. F.Samson, Surface and Coatings Technology 81 (1996) p79-86.
- 2. K.H. Guenther. Proc. SPIE 896 (1988) 134.
- 3. S. Pongratz and A.Zoller, J. Vac. Sci. Technol. A, 10 (4) (1992) p894.
- 4. U. Schulz, U. B. Schallenberg and N. Kaiser, Appl Opt Vol. 41 (2002) p3107.
- 5. V.Teixeira, *Thin Solid Films* **392**, 276(201).
- 6. S. Tamulevicius, Vacuum 51, 127 (1998).
- 7. K.S. Chen, X. Zhang, Thin Solid Films 434,190(2003).
- 8. M. F. Doerner and W. D. Nix, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 14, 225(1998).
- 9. G. N. Strauss, N. Q. Danh, and H. K. Pulker. J. Non-Cryst. Solids 218, 256(1997).
- 10. A. Zoller, R. Gotzelmann, and K. Matl, Proc. SPIE 2776, 1(1996).
- 11. Phạm Hồng Tuấn, Luận án tiến sỹ-Đại học Bách khoa Hà nội 2007.
- 12. H.K. Pulker, Coatings on Glass. Elesvier 1999

CHẾ TẠO HẠT NANO VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĂN MÒN LASER

Nguyễn Thế Bình, Đỗ Thị Lý, Trịnh Thị Huế, Lê Tú Quyên

Khoa Vật Lý - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội 334 Nguyễn Trãi Hà nội. *E-mail: thebinh@vnu.edu.vn*

Tóm tắt: Chúng tôi đã chế tạo thành công các hạt nano vàng bằng phương pháp ăn mòn laser. Laser được sử dụng là laser YAG: Nd (Quanta Ray Pro-230) hoạt động ở chế độ Q-switching , bước sóng cơ bản 1064nm với năng lượng xung có thể đạt 1200mJ, độ rộng xung 8 ns, tần số lặp lại 10 Hz, có thể phát hoà ba bậc hai bước sóng 532nm. Các hạt nano vàng được chế tạo từ miếng vàng tinh khiết (99,99%) đặt trong dung dịch chất hoạt hoá bề mặt Polyvinyl Alcohol (C_2H_4O)_n PVA và lần lượt được ăn mòn bằng các bước sóng 1064nm và 532nm. Các thí nghiệm đã được tiến hành nhằm xác định nồng độ làm việc thích hợp của chất hoạt hoá bề mặt PVA. Đặc trưng cộng hưởng plasmon bề mặt của các các hạt nano vàng được thể hiện qua phổ hấp thụ được đo bởi máy quang phổ UV -vis 2450. Sự phân bố hình dạng và kích thước của các hạt nano vàng được quan sát và phân tích nhờ kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010 – JEOL. Sự phân bố kích thước và phổ hấp thụ của các hạt nano vàng phụ thuộc mạnh vào nồng độ dung dịch, thời gian chiếu sáng và công suất laser. Chúng tôi đã thu được những thành công bước đầu trong việc điều khiển kích thước hạt nano vàng.

Từ khoá: hạt nano, ăn mòn laser

1. Giới thiệu

Gần đây các hạt nano kim loại đã được chú ý nghiên cứu do khả năng ứng dụng phong phú trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y học, sinh hoá, môi trường [1]. Nhiều phương pháp chế tạo hạt nano kim loại đã được nghiên cứu phát triển như phương pháp hoá khử, điện hoá, quang hoá, hoá vi sóng, ăn mòn laser... Mỗi phương pháp đều có những ưu điểm riêng, tuỳ theo mục đích chế tạo mà có sự chọn lựa phương pháp phù hợp. Trong số các phương pháp vật lý, phương pháp ăn mòn laser tỏ ra có nhiều ưu điểm. Đây là một phương pháp đơn giản , dễ thực hiện và mang lại hiệu quả cao, có thể chế tạo được các hạt có kích thước vài nano với độ tinh khiết cao, điều khiển được kích thước.

Khi ánh sáng laser chiếu tới vật liệu, do cường độ laser lớn trên bề mặt được hấp thụ sẽ gây bùng nổ và dẫn đến sự phát tán một hỗn hợp các nguyên tử, phân tử và ion (plasma) hoặc các giọt vật chất từ bề mặt của vật liệu. Hiện tượng này gọi là ăn mòn laser. Quá trình kết tụ của các nguyên tử, phân tử sẽ tạo ra các hạt có kích thước lớn dần. Nhờ sử dụng chất hoạt hoá bề mặt (chất bọc) với nồng độ thích hợp các hạt tạo thành sẽ có kích thước giới hạn, cỡ nanomét như mong muốn.

Sau khi đã chế tạo thành công các hạt nano bạc [7] chúng tôi tiếp tục nghiên cứu chế tạo các hạt nano vàng bằng phương pháp ăn mòn laser. Trong thí nghiệm này chúng tôi nghiên cứu sử dụng chất Polyvinyl Alcohol ($C_2H_4O_n$ -PVA làm môi trường hoạt hoá bề mặt (chất bọc). Theo tìm hiểu của chúng tôi thì những nghiên cứu sử dụng PVA để chế tạo hạt nano vàng bằng ăn mòn laser còn rất ít. Một cách bố trí ăn mòn laser đơn giản và thích hợp đã được chúng tôi nghiên cứu hoàn thiện. Kết quả cho thấy phương pháp ăn mòn laser có thể dễ dàng cho hạt kích thước nhỏ 2-3nm. Một trong các yêu cầu về chế tạo hạt nano là điều khiển được kích thước hạt cũng dễ dàng đạt được bằng phương pháp này.

2. Bố trí thực nghiệm

Sơ đồ bố trí thiết bị chế tạo hạt nano vàng được trình bày trên hình 1.

Laser YAG:Nd (Quanta Ray Pro 230) được đặt ở chế độ Q-switching, độ rộng xung 8 ns, tần số lặp lại 10 Hz, bước sóng cơ bản 1064nm với năng lương xung có thể đat 1200mJ. Chùm laser được hôi tu vào một miếng vàng tinh khiết (99.99%) đăt trong dung dịch chất hoạt hoá bề mặt. Trong nhiều công bố gần đây. Trisodium citrate dihydrat C₆H₇Na₃O₇ (SCD) thường được dùng làm chất hoạt hoá bề mặt để chế tạo các hạt nano vàng và đã được nghiên cứu khá nhiều. Dung dich SCD có bản chất vừa là chất khử vừa là chất hoạt hoá bề mặt trong khi chế tạo hạt nano vàng bằng ăn mòn laser không cần chất khử. Vì vậy thay cho SCD chúng tôi nghiên cứu sử dung Polyvinyl Alcohol (C₂H₄O)_n làm chất hoạt hóa bề mặt . Polyvinyl Alcohol (PVA) chỉ có tác dụng hoạt hoá bể mặt, có



Hình 1: Sơ đồ thực nghiệm chế tạo hạt nano vàng bằng phương pháp ăn mòn laser

tính kết dính và tạo màng bao phủ rất tốt, không tan trong dầu, mỡ nhưng tan được trong nước, không mùi, không độc. PVA được pha sẵn trong nước cất tinh khiết với nhiều nồng độ khác nhau. Quá trình ăn mòn laser miếng vàng đã được thực hiện với các nồng độ PVA khác nhau để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ.

Miếng vàng được đặt trong một cuvet thuỷ tinh có chứa 10 ml dung dịch chất hoạt hoá bề mặt PVA. Với bố trí thí nghiệm thích hợp, dung dịch PVA trong suốt nhanh chóng đổi màu dưới tác dụng của chùm laser. Chúng tôi cũng đã khảo sát ảnh hưởng của mật độ năng lượng chùm laser lên việc tạo thành các hạt nano vàng khi sử dụng dung dịch PVA với một nống độ không đổi . Năng lượng trung bình của laser được xác định bằng đầu đo MELLES GRIOT 13PEM001. Bước sóng cộng hưởng plasmon bềmặt (~520-530nm) đặc trưng cho hạt nano vàng được khảo sát thông qua phổ hấp thụ đo được trên máy quang phổ UV-Vis 2450. Các hạt nano vàng tạo thành được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010-JEOL. Kích thước hạt nano vàng được xác định bởi phần mềm 1,37V của Wayne Rasband (USA). Phân bố kích thước của các hạt nano vàng được xác định nhờ đo đường kính của hơn 700 hạt và sử dụng phần mềm Origin 7.5.

3. Kết quả và thảo luận

Ánh hưởng của nồng độ dung dịch chất hoạt hóa bề mặt tới hàm lượng hạt nano vàng sinh ra được khảo sát thông qua sự thay đổi của phổ hấp thụ.

Hình 2 thể hiện phổ hấp thụ của hạt nano vàng được tạo trong dung dịch PVA ở các nồng độ 0.001M, 0.015M, 0.003M, 0.01M và 0.03M. Đỉnh hấp thụ của các hạt nano vàng trong khoảng từ 521-525 nm, phù hợp với các tính toán trong thuyết Mie [3,4,5]. Cường độ đỉnh phổ hấp thụ phụ thuộc mạnh vào nồng độ dung dịch chất hoạt hoá bề mặt. Khi nồng độ chất hoạt hoa bề mặt tăng đỉnh hấp thụ không tăng liên tục. Kết quả trên hình 2 cho thấy với nồng độ PVA 0.003M đỉnh hấp thụ thấp hơn khi dùng nồng độ 0,0015M. Để tìm hiểu kỹ hơn chúng tôi đã tiến hành ăn mòn laser với các nồng độ PVA lân cận 0.003 M đó là: 0.01 M, 0.003 M, 0.002 M và 0.001 M. (hình 3). Kết quả cho thấy khi nồng độ nhỏ hơn 0.003 M đỉnh hấp thụ tăng lên một chút sau đó gần như bão hoà. Điều này được lặp lại sau nhiều lần thí nghiệm.kiểm tra.



Hình 2: Phổ hấp thụ của hạt nano vàng chế tạo bằng phương pháp ăn mòn laser với nồng độ PVA thay đổi từ 0.001M, 0.015M, 0.003M, 0.01M và



Hình 4: Ánh TEM của hạt nano vàng trong dung dịch PVA 0.01M. Năng lượng laser trung bình 300mJ. Bước sóng laser 1064nm



Hình 3: Phổ hấp thụ của các hạt nano vàng trong dung dịch PVA nồng độ 0.01 M, 0.003 M, 0.002 M và 0.001 M



Hình 5: phân bố kích thước hạt nano vàng trong dung dịch PVA 0.001 M tạo thành khi chiếu bước sings 1064 nm, năng lượng laser trung bình 300 mJ

Với các nồng độ PVA lớn hơn 0.01M đỉnh hấp thụ tăng liên tục khi nồng độ tăng. Chúng tôi đã chọn nồng độ PVA 0,01M để tiến hành ăn mòn laser bằng bước sóng cơ bản 1064nm của laser Nd: YAG.

Ành TEM của các hạt nano vàng được tạo ra trong dung dịch PVA 0.01 M được trình bày trên hình 4. Phân bố kích thước hạt có quy luật như trên hình 5. Các hạt nano có dạng hình cầu, kích thước trung bình là 8 nm và tỉ lệ các hạt có kích thước trong khoảng 2 nm đến 8 nm là 53.5%.

Lượng vật chất được phát ra trong cơ chế ăn mòn laser có thể được mô tả bởi mô hình trong đó mức độ ăn mòn phụ thuộc vào mật độ năng lượng laser [6]. Để khảo sát ảnh hưởng của mật độ năng lượng laser chúng tôi tiến hành ăn mòn với cường độ laser khác nhau khi cố định nồng độ PVA 0.01M

Phổ hấp thụ của các hạt nano vàng trong dung dịch PVA được biểu trên hình 6 cho thấy đỉnh phổ hấp thụ tăng khi tăng năng lượng xung laser. Khi năng lượng xung laser càng lớn thì đỉnh hấp thụ càng cao.

Một đặc diểm của phương pháp ăn mòn laser là phân bố kích thước hạt phân tán. Nhìn vào ảnh TEM (hình 4) và sơ đồ phân bố kích thước hạt (hình 5) ta thấy rõ điều này . Để có thể thu được hạt kích thước đều hơn và kích thước trung bình nhỏ hơn chúng tôi thử nghiệm dùng bước sóng hoà ba bậc hai của laser Nd:YAG 532nm thay cho bước sóng cơ bản 1064nm. Lý do là bước sóng 532 nm gần với miền cộng hưởng plasmon bề mặt của hạt nano vàng có thể gây nên hiệu ứng giảm kích thước do cảm ứng laser. Với cùng nồng độ PVA 0,01M., năng lượng trung bình 300mJ, chúng tôi đã tiến hành ăn mòn vàng bằng bước sóng 532nm. Kết quả đo phố hấp thụ và chụp ånh TEM được trình bày trên hình 7. So sánh với phố hấp thụ trong trường hợp dùng bước sóng 1064nm ta thấy có sự khác nhau rõ rệt.



Hình 6: Phổ hấp thụ của hạt nano vàng trong dung dịch PVA 0.01M chế tạo bằng laser
Nd: YAG bước sóng 1064nm, năng lượng trung bình 200mJ(a) 250mJ(b) và 300mJ(c)

Khi chiếu bằng bước sóng 532 nm, đỉnh phổ hấp thụ cao hơn rõ rệt và dịch chuyển một chút về phía sóng ngắn. Đồng thời, quan sát ảnh TEM ta cũng thấy rằng kích thước trung bình của các hạt giảm đi rõ rệt. Phép đo phân bố kích thước hạt cho thấy kích thước trung bình của hạt nano vàng tạo thành là 2.5 nm, nhỏ hơn rất nhiều so với khi chiếu bằng bước sóng 1064 nm. Điều này có thể được giải thích bằng hiện tượng cộng hưởng plasmon của hạt nano vàng. Ban đầu các hạt nano vàng sinh ra do ăn mòn bởi bước sóng 532nm. Do tương tác photon - electron mạnh ở miền cộng hưởng plasmon (gần 532nm), năng lượng photon tới được chuyển hoá hiệu quả thành nội năng hạt nano vàng dưới dạng nhiệt. Kết quả là hạt nano vàng tạo thành bị phá vỡ thành các hạt nhỏ hơn. Khi năng lượng và thời gian chiếu laser càng lớn thì kích thước của các hạt nano vàng được tạo ra càng bé . Sự dịch chuyển của đỉnh phổ hấp thụ về phía sóng ngắn cũng là một dầu hiệu cho thấy kích thước hạt nano vàng đã giảm đi theo lý thuyết Mie.[5]. Như vậy, sử dụng bước sóng 532nm để ăn mòn vàng sẽ cho hạt nano vàng với kích thước trung bình nhỏ hơn khoảng 4 lần so với dùng bước sóng 1064nm, đồng thời phân bố kích thước hạt ít phân tán hơn.



Hình 7: Phổ hấp thụ(a) ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)(b) va sơ do phan do kich nhươc nặt nano vàng (c) của hạt nano vàng trong dung dịch PVA 0.01M Bước sóng sử dụng là 532nm, năng lượng trung bình 300mJ.

4. Kết luận

Chúng tôi đã nghiên cứu thành công quy trình chế tạo hạt nano vàng bằng phương pháp ăn mòn laser sử dụng laser Nd: YAG Quanta Ray 230. Việc sử dụng PVA làm chất hoạt hoá bề mặt

là thích hợp. Ảnh hưởng của nồng độ PVA lên quy trình chế tạo hạt nano vàng đã được xác định bước đầu. Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt đã được áp dụng hiệu quả để làm giảm kích thước trung bình của hạt nano vàng tạo thành khi dùng bức xạ laser bước sóng 532nnm để ăn mòn vàng. Những kết quả này mở ra khả năng điều khiển kích thước hạt nano vàng bằng các chế độ quy trình thích hợp trong phương pháp ăn mòn laser.

Lòi cảm on: Chúng tôi xin trân trọng cám ơn sự hỗ trợ tài chính của đề tài NCCB mã số 4 061-60 trong Chương trình nghiên cứu khoa học Cơ bản Nhà nước để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- Y. Xu, K. Meehan, B.J. Love, N. G. Love, and K. A. Linares, "pH Dependent Changes in the Optical Properties of Surface Modified Gold Nanoparticles Using Bovine Serum Albumin Coating", Proc. Nanotechnology 2004, 1, 15-18, 2004.
- 2. Gouzhong Gao, "Nanostructures and nanomaterials-Synthesis, Properties and Applications", 63-74, 362-371, 2004
- 3. U. Kreibig and Michael Vollmer, "*Optical Properties of Metal Clusters*", Springer Series in Materials Science, vol. 25, Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- 4. S. Link, Mostafa A. El-Sayed, "Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals," Int. Reviews in Physical Chemistry, 19, (3), 409-453, 2000.
- 5. Fumitaka Mafune', Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, and Tamotsu Kondow, "Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control", J. Phys. Chem. B Volume 106, Number 31, August 8, 2002
- 6. L.V. Zhigilei, B. J. Garrison, "Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations: Dependence on the initial temperature and pulseduration", Appl. Phys. A69 [Suppl.], S75–S80 (1999)
- 7. Nguyen The Binh, Do Thi Ly, Nguyen Thi Hue, Le Tu Quyen, "Silver nanoparticles prepared by laser ablation and their optical characteristics", VNU Journal of Science, Mathematics-Physics 24 (2008) 1-5

KHẢO SÁT TÍNH NHẠY KHÍ CỦA MÀNG ZnO:AI

Lê Thị Mỹ Hạnh^b, Trần Tuấn^a, Trần Quang Trung^b, Đinh Văn khởi^b

^{a)} Bộ môn Khoa học Vật liệu, ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM
 ^{b)} Bộ môn Vật lý Chất rắn, khoa Vật lý, ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM

Tóm tắt: Màng ZnO pha tạp Al được chế tạo bằng phương pháp solgel từ tiền chất $(CH_3COO)_2Zn$. Màng nhạy khí phủ trên đế thuỷ tinh và xử lý nhiệt ở $500^{\circ}C$ trong 2 giờ. Kết quả nghiên cứu đặc trưng cấu trúc (phổ XRD, phổ AFM, SEM) cho thấy rằng các hạt ZnO:Al có kích thước nhỏ, xốp, độ đồng đều cao. Khảo sát đặc trưng nhạy khí của màng ZnO:Al với hơi rượu ethanol có nồng độ trong khoảng từ 0,005% (5000ppm)-0,025%(250.000ppm). Độ nhạy tốt nhất đối với màng ZnO:Al 2% và nhiệt độ làm việc trong khoảng 250-300°C.

1. Mở đầu

Hiện nay, trong sản xuất công nghiệp, nhu cầu dò tìm và đo đạc các bức xạ, nhiệt độ, độ ẩm nơi làm việc hay nơi bảo quản thực phẩm, các loại khí cháy nổ... đang trở nên hết sức cần thiết. Trong vấn đề bảo vệ môi trường, việc phát hiện, đo đạc các khí, hơi, chất lỏng hoặc rắn độc hại trong nước sinh hoạt, khí quyển hoặc tại một hệ sinh thái nào đó cũng đang trở nên cấp thiết. Tình hình trên đòi hỏi các nhà khoa học phải chế tạo các thiết bị dò tìm và đo đạc các hóa chất, bức xạ nào đó tùy theo yêu cầu. Các thiết bị ấy được gọi tên là cảm biến. Trong số ấy, cảm biến màng mỏng hiện đang được quan tâm sâu sắc.

Khả năng ứng dụng làm cảm biến của màng mỏng ZnO lần đầu tiên được thế giới biết đến vào khoảng năm 1962. Chúng có nhiệt độ hoạt động khá thấp, chừng 300° C. Hầu hết các cảm biến được sử dụng để đo nồng độ rượu trong máu người thông qua hơi thở. Ngoài ra, màng ZnO còn được nghiên cứu làm cảm biến của một số loại khí khác như $O_2^{[1]}$, $CO^{[2]} H_2^{[3]}$, $NH_3^{[4]}$

Phương pháp sol gel được chọn để tạo màng vì phương pháp này có khả năng điều khiển vi cấu trúc của màng. Phương pháp này cho phép tạo màng có tỷ số diện tích bề mặt (S) trên một đơn vị thể tích khối (V) rất lớn tùy theo mục đích sử dụng. Bên cạnh đó, để phục vụ công trình nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành xây dựng hệ đo nhạy khí tại phòng thí nghiệm vật lý chất rắn, ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP HCM.

Kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy màng ZnO thuần chưa cho độ nhạy cao với hơi cồn. Để nâng cao độ nhạy, chúng tôi tiến hành pha tạp Al tạo màng ZnO:Al và kết quả đo được cho độ nhạy cao gấp 1,5 lần so với màng ZnO thuần.

2. Thực nghiệm

2.1. Quy trình tạo màng

Sol ZnO:Al phân tán trong dung dịch 2methoxyethanol với độ pH thích hợp được chế tạo từ $(CH_3COO)_2Zn.2H_2O$ và Al $(NO)_3.9H_2O$ (hàm lượng > 99% của Trung Quốc). Sol sau khi tạo được, ủ ở nhiệt độ phòng trong thời gian 24 giờ, sau đó được phủ lên đế thủy tinh bằng phương pháp phủ quay, quá trình thực nghiệm theo hình 1.Các thông số tạo mẫu được ghi trong bảng 1

Các mẫu trong bài nghiên cứu này được ký hiệu như sau: A-x-y

- A: ZnO



Hình 1: Quy trình phủ màng

3

3

3

- x: hàm lượng pha tạp Al (% nguyên tử): từ 0 đến 8%

- y: số lần lặp lại trong quá trình tráng quay

Sol được phủ trên để thủy tinh với tốc độ 3000 vòng/phút trong thời gian 30 giây bằng kĩ thuật phủ quay.

Để ổn định cấu trúc của màng, mẫu được xử lý nhiệt ở 500^{0} C trong không khí sau mỗi lớp phủ.

2.2. Xây dựng hệ đo nhạy khí

Việc khảo sát tính nhạy khí của màng được tiến hành thông qua đo đạc sự thay đổi điện trở của màng trong một hệ kín khi có hơi rượu với những nồng độ khác nhau.Hệ đo điện trở và độ nhạy của màng (hình 2) được xây dựng phục vụ cho đề tài tại phòng thí nghiệm bộ môn Vật Lý Chất Rắn, khoa Vật Lý trường đại học Khoa Học Tự Nhiên Thành Phố Hồ Chí Minh.

Để xác định được tính nhạy của hơi cồn, chúng tôi tiến hành đo điện trở của màng trước và sau khi có khí dò ở cùng nhiệt độ là R_a và R_g . Độ nhạy S được xác định dựa vào công thức sau^{[5]:}

$$s = \frac{R_g - R_a}{R_a} \tag{1}$$

3. Kết quả và thảo luận

3.1.Đặc trưng cấu trúc

Kết quả chụp XRD của màng ZnO: Al theo nhiều nồng độ khác nhau được trình bày trong hình 3.

Kết quả đo cho thẩy màng ZnO:Al là màng đa tinh, định hướng theo nhiều phương khác nhau, trong đó cường độ đỉnh (002) là lớn nhất. Điều này khá phù hợp với nhiều tác giả khác khi chế tạo màng trong cùng điều kiện. Đỉnh (002) được ưu tiên phát triển nhất là do vai trò của dung môi. Theo tác giả Radhouane^[5] cho rằng dung môi 2-methoxyethanol kèm chất tạo phức MEA có tác dụng tăng cường đỉnh (002) và giảm các đỉnh khác.

Dựa vào phổ XRD, áp dụng công thức Scherrer để tính kính thước hạt thông qua đỉnh phổ

nhiễu xạ tia X cho ta kích thước trung bình của hạt trên các màng A-0-3, A-2-3, A-8-3 tương ứng là 33,37 nm, 23,85 nm, 33,4 nm.

$$d = \frac{0.9.\lambda}{B.Cos(\theta_B)} \tag{2}$$

Hình 3. Phổ XRD của màng A-2-3, A-2-3, A-8-3



4

6

8

A-4-3

A-6-3

A-8-3

Hình 2. Hệ đo điện trở và độ nhạy màng



Hình 4a và hình 4b minh họa ảnh AFM của màng A-2-3, A-0-3 tương ứng với nồng độ pha tạp Al là 2% và 0%.

Kết quả ảnh AFM 2D của màng A-2-3 cho thấy độ gồ ghề bề mặt của màng A-2-3 là 35 nm lớn hơn rất nhiều so với độ gồ ghề của màng A-0-3 là 7nm. Do độ phân giải không cao nên trên ảnh AFM của màng A-2-3 dường như biểu hiện sự kết đám của các vi tinh thể. Hình 5 trình bày ảnh SEM của màng A-2-3 cho thấy kích cở của các vi tinh thể sắp xếp đều xen kẻ với các rảnh sâu.

Ta thấy rằng, khi pha tạp Al^{3+} , màng có kích thước hạt giảm, do Al^{3+} có bán kính (r = 0,054nm) thay thế Zn^{2+} có bán kính lớn hơn (r = 0,073nm). Kích thước hạt phần nào cho ta biết sự sắp xếp trong tinh thể ZnO, r nhỏ thì diện tích riêng của vật liệu (s) - tổng số diện tích bề mặt trên một đơn vị thể tích khối (v) - sẽ rất lớn, do đó sẽ góp phần tăng cường các hiệu ứng bề mặt của màng

3.2. Đặc trưng điện của màng

Hình 6 cho thấy sự thay đổi của điện trở của màng A-x-3 (x = 2, 4, 6, 8%) theo nhiệt độ, điện trở thay đổi chia làm ba vùng khác nhau.



Hình 5. Ảnh AFM 2D và ảnh SEM của màng A-2-3



• Vùng 1 (50[°]C -250[°]C): điện trở giảm, điều này hoàn toàn đúng với kết quả lý thuyết là điện trở giảm khi nhiệt độ tăng..

• Vùng 2 (250° C - 300° C): điện trở tăng do màng hấp thụ Oxy, hình thành rào thế và làm điện trở của màng tăng. Các phân tử oxi hấp thụ trên bề mặt màng, dưới tác dụng của nhiệt độ sẽ lấy các electron từ màng, tạo quá trình chuyển hóa như sau: $O_2 \rightarrow (O_{2 \text{ ads}})^- \rightarrow (O_{ads})^2$

Vùng 3(300⁰C <T< 330⁰C): điện trở giảm nhẹ khi màng đã hấp thụ Oxy nhưng nhiệt độ của màng vẫn tăng nên điện trở của màng giảm

Với kết quả trên, điện trở đạt cực đại tại nhiệt độ 300 ⁰C, từ đó chúng tôi chọn nhiệt độ này để tiến hành đo tính nhạy khí của màng. Kết quả thu được tương tự với kết quả của các tác giả Sahay, R.K. Nath^[8]

3.3. Khảo sát đặc trưng nhạy khí

a) Đo độ nhạy theo nồng độ pha tạp Al

Kết quả đo độ nhạy của màng A-x-3 (x = 2, 4, 6, 8%), tại nhiệt độ 300^{0} C, vận tốc phun khí là 50 cm³/phút được trình bày trong đồ thị biểu diễn độ nhạy theo nồng độ pha tạp khác nhau (hình 7). Kết quả cho thấy màng A-2-3 cho độ nhạy cao nhất là 72,3%.

b) Đo độ nhạy theo nồng độ hơi rượu

Chúng tôi đo điện trở ở chế độ liên tục trong khoảng 3.000s như sau: trong 500s đầu, 5.000 ppm hơi cồn được đưa vào và lấy ra khỏi buồng đo, trong 500 s tiếp theo đưa 10.000ppm vào và ra khỏi buồng đo, tương tự cho đến 25.000 ppm cho cả màng ZnO thuần (A-0-3) và màng ZnO: Al (A-2-3) (hình 8).

Nhận xét: Khi đưa càng nhiều hơi cồn, R_g càng bé, còn khi lấy hơi cồn ra khỏi buồng thì điện trở màng đều phục hồi về cùng một giá trị R_a bằng giá trị R_a ban đầu.



Từ kết quả đo ở hình 8, sử dụng công thức (1) chúng tôi tìm được độ nhạy theo nồng độ hơi cồn. Kết quả đo cho thấy độ nhạy tăng gần như tuyến tính với nồng độ của hơi cồn (như minh hoạ trên hình 9). Trên hình 9 cũng cho thấy rằng, với cùng một nồng độ rượu, màng ZnO pha tạp Al 2% có độ nhạy lớn gấp 1,5 lần so với màng ZnO thuần.

c) Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục

Thời gian hồi phục và thời gian đáp ứng của màng nhạy khí được xác định như sau:

Khi có khí thử, màng bắt đầu giảm điện trở cho đến khi $\Delta R_{d.ung} = 90\%$ so với ΔR_{max} Tại đó, điện trở này gọi là R_{d.ung}. Khoảng thời gian được tính từ lúc cho khí vào đến lúc điện trở giảm đến R_{d.ung} gọi là thời gian đáp ứng.

 $\Delta R_{\max} = R_a - R_{\min} \qquad : \text{Là độ chênh lệch điện trở cực đại} \\ \Delta R_{d.ung} = R_a - R_{d.ung} \qquad : \text{Là độ chênh lệch điện trở đáp ứng} \\ \Delta R_{h.phuc} = R_{h.phuc} - R_{\min} : \text{Là độ chênh lệch điện trở hồi phục}$

Khi khí thử được giải hấp ra khỏi màng, điện trở của màng hồi phục tới giá trị $R_{h.phuc}$ ($\Delta R_{h.phuc} = 90\%$ so với ΔR_{max}). Khoảng thời gian tính từ lúc khí được giải hấp ra khỏi màng đến khi điện trở tăng đến giá trị $R_{h.phuc}$ gọi là thời gian hồi phục (hình 10).

Trong hình 11a chúng tôi thấy điện trở của màng A-0-3 giảm từ $1,02M\Omega$ xuống $0,78M\Omega$ sau

thời gian 60s, và giữ trong lân cận khoảng 0,78M Ω . Đây là khoảng thời gian gồm cả thời gian đáp ứng và thời gian rượu bay hơi. Thời gian rượu bay hơi theo tính toán là 30s, vì vậy thời gian đáp ứng của màng chỉ là: 60 - 30 = 30s. Tương tự với màng A-2-3, thời gian đáp ứng của màng cũng 30s.

Theo hình 11b thời gian mà màng hồi phục lại điện trở ban đầu mất khoảng 100s cho cả hai màng A-0-3 và A-2-3. Lý do thời gian hồi phục của màng lâu là do hệ đo không có hệ thống hút hơi rượu ra khỏi bình kín, do đó vẫn còn một lượng hơi



Hình 10. Sơ đồ cho biết thời gian đáp ứng thời gian hồi phục của cảm biến khí.



rượu thừa lưu trú trên bề mặt màng lâu hơn trước khi khuếch tán vào buồng đo để thoát ra môi trường ngoài. Điều này có thể gây ra sự hồi phục chậm của màng. Đây cũng là một điểm cần phải khắc phục của hệ đo, khi sử dụng để xác định thời gian hồi phục của màng.

4. Kết luận

Màng ZnO pha tạp 2% Al trên đế thủy tinh làm tăng độ nhạy 1,5 lần so với màng ZnO thuần trong khoảng nồng độ hơi rượu từ 0,005% (5000ppm)-0,025% (250.000ppm) ở nhiệt độ làm việc từ 250-300⁰C. Công trình được thực hiện với mục đích chế tạo và khảo sát tính nhạy khí của màng ZnO:Al thông qua một số thông số đặc trưng của màng nhạy khí như: nhiệt độ làm việc, thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục.... là cơ sở để nghiên cứu chế tạo sensor nhạy khí.

Tài liệu tham khảo

- 1. Sberveglieri, G.; Groppelli, S.; Nelli, P.; Quaranta, F.; Valentini, A.; Vasanelli, L. Sens. Actuators B, 7, 747-751, (1992)
- 2. Hyun-Wook Ryu, Bo-Seok Park , Sheikh A. Akbar , Woo-Sun Lee , Kwang-Jun Honga, Sensors and Actuators B 96, 717–722, (2003)
- 3. Feng-Cang Lin, Yuji Takao, Yasuhiro Shimizu, Makoto Egashira, Sensors and Actuators B 24-25, 843-850, (1995)
- 4. G.S. Trivikrama Rao, D. Tarakarama Rao, Sensors and Actuators B 55 (1999) 166-169
- 5. Radhouane Bel Haji Tahar, Journal of European Ceramic Sociaty 25, (2005)
- 6. Vikram Bhosle, Materials Science and Engineering, Raleigh, North Carolina, USA. (2007)
- 7. Sahay*, R.K. Nath, Thin solid films, (2008)
- 8. Costello, B.P.J.D; Ewen, R.J; Guernion, N.; Ratcliffe, N.M.Sensor Actuators *B*, 87, 207–210, 2002

HỆ ĐO PHỔ HUÌNH QUANG PHÂN GIẢI THỜI GIAN SỬ DỤNG LASER NITƠ VÀ DAO ĐỘNG KÝ SỐ

Đỗ Xuân Tiến, Nguyễn Thế Bình, Phạm Văn Thìn

Khoa Vật Lý, Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, *E-mail: thebinh@vnu.edu.vn*

Tóm tắt: Chúng tôi đã nghiên cứu phát triển một hệ đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian được kích thích bằng bước sóng 337,1 nm của laser Nito với độ rộng xung 6 ns, tần số lặp lại 10 Hz và công suất đỉnh lên tới 500 kW. Phổ phát quang được thu bởi một máy đơn sắc cách tử kép, nhân quang điện và dao động ký số ghép nối với máy tính nhằm tự động hóa quá trình đo, dễ dàng lưu trữ và xử lý số liệu. Hệ đo này có thể thu được các phổ phát quang với độ phân giải giữa hai thời điểm lấy mẫu lên tới 200 ps, ngoài ra nó có thể đồng thời thu được phổ huỳnh quang tắt dần trong khoảng thời gian cỡ nano giây. Hệ đo là một thiết bị rất hữu ích trong việc nghiên cứu các quá trình quá độ quang học trong một số chất bán dẫn như ZnO, ZnS, ZnSe...cũng như nghiên cứu quang phổ học laser nói chung.

1. Mở đầu

Phổ huỳnh quang phân giải thời gian là phép đo sự phụ thuộc vào thời gian của phổ phát quang sau khi được kích thích bởi xung ánh sáng. So với phép đo huỳnh quang dừng thông thường, phép đo huỳnh quang phân giải thời gian đưa ra nhiều thông tin hơn về các quá trình động học xảy ra trong vật liệu. Nó có thể được sử dụng để nghiên cứu các sự kiện xảy ra cùng thang thời gian với sự phân rã huỳnh quang như quá trình tán xạ ngược, sự truyền năng lượng cộng hưởng, hay sự dập tắt động học... Ngoài ra, thời gian sống của một vật liệu ở trạng thái kích thích đo được bằng phương pháp này thường được dùng để tính toán ngưỡng kích laser của hoạt chất phát quang hoặc để phân tích các quá trình hóa học, sinh học. Phổ huỳnh quang phân giải thời gian cũng giúp ta phân tích rõ ràng hơn các quá trình huỳnh quang cùng xảy ra trong vật liệu khi chúng bị chồng chập lên nhau về mặt năng lượng nhưng lại có thời gian sống huỳnh quang khác nhau. Do đó một hệ đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian là rất cần thiết đối với bất kỳ phòng thí nghiệm nào nghiên cứu quang phổ học nói chung. Thêm vào đó, cùng với sự phát triển của nhiều loại laser xung ngắn công suất cao nên phép đo huỳnh quang phân giải thời gian càng có cơ hội được ứng dụng rộng rãi.

Trong các kỹ thuật đo huỳnh quang phân giải thời gian thì kỹ thuật trung bình boxcar được sử dụng phổ biến hơn cả. Tuy nhiên ngoài những ưu điểm của hệ boxcar về khả năng đo các tín hiệu lặp lại với băng phổ rộng và độ phân giải thời gian cao (~ 100 ps) thì nó cũng bộc lộ những hạn chế như: phải sử dụng các modul boxcar giá thành cao, đòi hỏi về độ ổn định của tín hiệu cao, thời gian thực hiện một phép đo kéo dài nên thường chỉ đo được tại một số thời điểm, khả năng lưu trữ và xử lý số liệu kém (phải sử dụng thêm bộ chuyển đổi A/D ghép nối với máy tính).

Với mục tiêu khắc phục những nhược điểm trên của hệ boxcar và cũng để sử dụng các thiết bị có sẵn trong phòng thí nghiệm, chúng tôi đã tiến hành xây dựng một hệ đo phố huỳnh quang phân giải thời gian được kích thích bằng laser nitơ và sử dụng dao động ký số. Nhờ khả năng ghi nhận và lưu trữ dữ liệu của dao động ký số, hệ đo này có thể kết hợp phép đo thời gian sống huỳnh quang và đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian trong cùng một lần đo. Ngoài ra, do được ghép nối với máy tính nên các quá trình đo diễn ra hoàn toàn tự động, các số liệu dễ dàng được lưu trữ và xử lý.

2. Xây dựng hệ đo

2.1. Nguồn kích thích huỳnh quang

Trong phép đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian, một yêu cầu cần thiết là phải sử dụng các nguồn sáng kích thích dạng xung, thông thường đó là đèn flash hoặc laser xung. Ở đây chúng tôi sử dụng nguồn kích thích là laser nito TE-N₂ được chế tạo tại viện Khoa học Vật liệu, trung tâm KHTN & CNQG. Đây là loại laser khí nito phóng điện ngang áp suất thấp, với mạch phóng điện được thiết kế theo nguyên lý mạch tụ truyền.

Do yêu cầu của hệ đo là cần một nguồn sáng công suất cao và ổn định nên chúng tôi đã tiến hành khảo sát các thông số của laser nitơ (hình 1 & 2):



Hình 1: Phổ laser nitơ

Hình 2: Dạng xung laser nitơ (thang đo 5 ns/div)

Các kết quả khảo sát cho thấy laser nitơ phát xung đơn sắc ở bước sóng 337.1 nm với độ bán rộng xung (FWHM) khoảng 6 ns, tần số lặp lại ổn định 10 Hz và công suất đỉnh xung lên tới 500 KW. Ngoài ra các chế độ về điện áp cung cấp và áp suất khí trong buồng laser cùng đã được tối ưu hóa nhằm đảm bảo laser hoạt động ổn định và sự thăng giáng công suất là nhỏ nhất.

2.2. Sơ đồ bố trí hệ đo

Đối với một hệ đo huỳnh quang phân giải thời gian thì một trong các yêu cầu quan trọng nhất là giảm tối đa các tín hiệu nhiễu của môi trường và các sai số về thời gian đối với kết quả

đo. Nhằm đạt được các chỉ tiêu trên chúng tôi xây dựng hệ đo theo sơ đồ được trình bày trên hình 3:

Để tránh sự phóng điện rất mạnh trong buồng laser có thể ảnh hưởng đến các thiết bị điện nên laser nitơ phải được đặt cách xa hệ đo. Hai thấu kính L_1 , L_2 có tác dụng thu hẹp chùm tia laser, kính lọc giao thoa F giúp loại bỏ các nhiễu quang không mong muốn. Một phần nhỏ ánh sáng kích thích từ laser được tách ra nhờ một kính chia chùm tia làm bằng tấm thạch anh mỏng, phần ánh sáng này đến một photodiode nhanh (có sườn lên nhỏ hơn 1 ns) để tạo tín hiệu trigger cho dao động ký. Tín hiệu trigger xác định khi nào dao động ký bắt đầu ghi tín hiệu (hay lấy mẫu) và hiển thị lên màn hình. Việc bố trí tín hiệu trigger chính xác làm cho dao động ký



Hình 3: Sơ đồ hệ đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian

có thể ghi nhận tín hiệu một cách ổn định và tăng tỉ số tín hiệu trên ồn (S/N). Ánh sáng tán xạ trên mặt mẫu được hội tụ vào khe máy quang phổ theo các góc khác nhau, tuỳ thuộc vào mục đích quan sát.

Máy đơn sắc cách tử kép GDM-1000 (Carl Zeiss – Jena, Đức) dùng cặp cách tử 650 vạch/mm làm phần tử tán sắc, cho độ phân giải 3 Å/mm. Nhân quang điện sử dụng loại R928 (Hamamatsu, Nhật) có vùng hoạt động rộng từ 185 – 900 nm với thời gian tăng xung 2,2 ns và độ nhạy sáng của anode tại hiệu điện thế 1000 V là 2500 A/lm. Lối ra của nhân quang được nối đất theo sơ đồ kiểu DC với giá trị trở tải là 50 Ω đảm bảo tín hiệu ra không quá yếu đồng thời hạn chế được hiện tượng ring của nhân quang.

Dao động ký số loại TDS-2014 (Tektronix, Mỹ) được ghép nối với máy tính qua cổng RS232 sử dụng module ghép nối TDSCMA. Một chương trình điều khiển viết bằng ngôn ngữ Visual Basic sẽ điều khiển toàn bộ quá trình dịch chuyển bước sóng của máy đơn sắc thông qua motor bước, đọc số liệu từ dao động ký dựa trên các tham số định trước, lưu trữ và hiển thị số liệu.

2.3. Dao động ký số nhớ (Digital Storage Oscilloscope - DSO): TDS-2014

Đây là một thiết bị rất quan trọng trong hệ đo với các thông số như: có 4 kênh tín hiệu vào và 1 kênh trigger mở rộng, độ rộng băng thông 100 MHz, tần số lấy mẫu tối đa 2 Gs/s. TDS-2014 có 3 chế độ thu tín hiệu: lấy mẫu (sample), dò đỉnh (peak detect), và trung bình (average), ngoài ra nó có thể bắt (capture) được các tín hiệu đơn xung rất nhanh và được ghép nối với máy tính thông qua cổng RS232.

Trong sơ đồ hệ đo huỳnh quang phân giải thời gian (hình 3), dao động ký số nhớ (DSO) được sử dụng để thay thế các bộ trung bình boxcar thông thường nhờ khả năng ghi nhận và lưu trữ các xung tín hiệu bằng các mạch xử lý tín hiệu số tốc độ cao. Nó cũng cho phép tái tạo lại tín hiệu theo các phương pháp lấy mẫu thời gian thực nội suy và lấy mẫu thời gian tương đương giống như các bộ trung bình boxcar. Sơ đồ khối của một DSO được biểu diễn trong hình 4:



Hình 4: Sơ đồ khối của dao động ký số nhớ (DSO)

Tín hiệu lối vào dao động ký được đưa qua bộ chuyển đổi tương tự - số (ADC). Tại đây nó được số hóa và lưu trữ vào bộ nhớ của một mạch vi xử lý 8 – bit. Tập hợp dữ liệu này sẽ được xử lý và gửi ra để hiển thị trên màn hình LCD. Ngoài ra dữ liệu cũng có thể được gửi qua mạng LAN hay WAN để xử lý và lưu trữ.

3. Kết quả và thảo luận

Số liệu từ dao động ký gửi sang máy tính dưới dạng một loạt các đường thời gian sống huỳnh quang ứng với mỗi bước sóng khác nhau. Chương trình điều khiển sẽ tự động ghi lại và lưu trữ vào một mảng số liệu rồi sau đó phân tách ra các đường thời gian sống huỳnh quang hay các phổ huỳnh quang phân giải thời gian tùy theo yêu cầu sử dụng (hình 5).

Ngoài ra ta cùng có thể vẽ phổ 3 chiều sự phụ thuộc của cường độ phát quang vào bước sóng và thời gian (hình 6).

Để minh họa cho những ưu điểm và khả năng của hệ đo, chúng tôi tiếp tục thu phổ huỳnh quang phân giải thời gian của một số chất bán dẫn vùng cấm rộng như ZnS, ZnO được pha thêm các tâm tạp chất: Mn, Cu, Al, Fe...



Hình 5: Đường cong tắt dần huỳnh quang ở bước sóng cố định (a) cùng với dạng xung laser kích thích (b)



Hình 7: Phổ huỳnh quang phân giải thời gian của mẫu ZnS:Al



Hình 6: Phổ laser màu băng rộng Rodamin6G với buồng cộng hưởng ngắn



Hình 8: Thời gian kéo dài phát quang của mẫu ZnS:Mn tại vị trí bước sóng 427.5 nm

Hình 7 là phổ huỳnh quang phân giải thời gian của mẫu ZnS:Al được ghi tại các thời điểm 70ns, 80ns, 90ns, 110ns và 150ns sau thời điểm trigger. Từ hình vẽ ta thấy rằng đã có sự dịch chuyển đỉnh phổ khi thời điểm lấy mẫu tăng lên. Sự khác biệt này chỉ được quan sát nhờ phép đo huỳnh quang phân giải thời gian.

Mặt khác, khi cố định tại một vị trí bước sóng của máy đơn sắc, ta sẽ ghi được cường độ huỳnh quang tại bước sóng đã chọn như là một hàm của thời gian; từ đó có thể vẽ lên các đường thời gian kéo dài phát quang ứng với các vạch phổ khác nhau (hình 8 & 9).

Từ các số liệu thu được, chúng ta có thể tính thời gian sống huỳnh quang của các phân tử ở trạng thái kích thích bằng phương pháp miền thời gian. Kết quả cho thấy thời gian sống huỳnh quang của mẫu ZnS:Mn tại vị trí vạch phổ 427,5 nm là 42 ns, còn đối với mẫu ZnS:Cu có thời gian sống huỳnh quang là 1,9 µs tại vạch 460,4 nm.



Hình 9: Thời gian kéo dài phát quang của mẫu ZnS:Cu tại vị trí bước sóng 460.4 nm

4. Kết luận

Chúng tôi đã tiến hành xây dựng thành công một hệ đo phổ huỳnh quang phân giải thời gian và đo thời gian sống huỳnh quang được kích thích bằng laser nitơ. Nhờ sử dụng dao động ký số nhớ ghép nối với máy tính nên hệ đo có khả năng tự động hóa cao, thực hiện phép đo nhanh và chính xác, các kết quả đo dễ dàng được lưu trữ và xử lý. Hệ đo đang được chúng tôi sử dụng có hiệu quả trong việc nghiên cứu huỳnh quang và quang phổ học laser nói chung.

Lời cảm ơn : Chúng tôi xin trân trọng cám ơn sự hỗ trợ tài chính của đề tài NCCB mã số 4 061-60 trong Chương trình nghiên cứu khoa học Cơ bản Nhà nước để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- 1. Joseph R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer, 2006.
- 2. Jihad R. Albani, Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy, Blackwell, 2007.
- 3. F. M. Dias, *Time-resolved spectroscopy of HF discharges: "low-price" instrumentation approaches*, Centro de Física dos Plasma, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal.
- 4. Anand Dhanikula, *Time-resolved fluorescence spectroscopy: measuring the lifetime of the excited state*, J-C. Leroux Lab, 2004.
- 5. Princeton Instruments, Time-resolved fluorescence spectroscopy, www.piacton.com
- 6. Dong Guoyi, Li Xiaowei, Wei Zhiren, Yang Shaopeng and Fu Guangsheng, *Measurement of the time-resolved spectrum of photoelectrons from ZnS:Mn, Cu luminescent material, J. Phys:* Condens Matter 15 (2003) 1495-1530.
- 7. Tektronix, User Manual: TDS1000- and TDS2000-Series Digital Storage Oscilloscope.
- 8. Ngô Diên Tập, *Lập trình ghép nối máy tính trong Windows*, NXB Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội. 2000.
- 9. Lê Anh Tú, Đỗ Xuân Thành, Nguyễn Quang Liêm, Phạm Hồng Dương, Hệ đo huỳnh quang phân giải thời gian sử dụng kỹ thuật số, Tuyển tập báo cáo Hội nghị Quang học và quang phổ lần thứ II, 2000.

NGHIÊN CỨU, THIẾT KẾ, CHẾ TẠO HỆ LÒ NUNG NHIỆT ĐỘ CAO VỚI CÁC MỨC KHỐNG CHẾ NHIỆT ĐỘ LẬP TRÌNH ĐƯỢC DÙNG NUNG, Ủ BỘT PHÁT QUANG

Nguyễn Duy Tiến^a, Nguyễn Thành Long^b, Phạm Văn Bền^b, Nguyễn Thế Bình^b

^{a)} Trung tâm công nghệ Vi điện tử và Tin học, Viện Úng dụng Công Nghệ, Bộ KH&CN
 ^{b)} Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
 Email: pvbenkhtn@yahoo.com.vn Tel: 0904218702

Tóm tắt: Chúng tôi đã nghiên cứu, thiết kế, chế tạo hệ lò nung nhiệt độ cao ghép nối với máy tính và lập trình các mức nhiệt độ cần khống chế. Bộ khống chế nhiệt độ sử dụng phương pháp điều khiển nhiệt độ PID (tỷ lệ-tích phân-đạo hàm). So với các bộ khống chế nhiệt độ khác, bộ khống chế này có ưu điểm nổi bật là có tám giản đồ lập trình khác nhau có thể lập trình trước, trong mỗi giản đồ này có bảy bước thời gian độc lập: tăng, giảm nhiệt độ cần khống chế để phù hợp cho việc nung, ủ nhiều loại mẫu khác nhau. Hệ lò nung này hoạt động ổn định, nhiệt độ đạt được cao nhưng thăng giáng nhiệt lại nhỏ: $(1250^{\circ}C \pm 3^{\circ}C)$ và độ trễ thời gian nhỏ. Với hệ lò nung này chúng tôi đã nung, ủ một số mẫu phát quang loại ZnS, ZnS:Mn, ZnO,

1. Mở đầu

Hiện nay, hệ lò nung sử dụng bộ khống chế nhiệt độ cao là một yêu cầu rất cần thiết trong các phòng thí nghiệm nghiên cứu, chế tạo các mẫu phát quang. Hệ lò nung nhập khẩu có giá thành rất đắt, khi xảy ra hỏng hóc rất khó sửa chữa và không có phụ tùng thay thế. Đó chính là lý do để chúng tôi xây dựng hệ lò nung sử dụng bộ khống chế nhiệt độ cao. Bộ khống chế nhiệt độ chúng tôi sử dụng là Delta DTB: khống chế nhiệt độ cao theo phương pháp PID (tỷ lệ-tích phân-đạo hàm) và kết nối được với máy tính. Do đó, nó rất thuận tiện cho người sử dụng: có thể cài đặt, kiểm tra chế độ hoạt động của lò nung sao cho phù hợp với việc nung, ủ từng loại mẫu phát quang khác nhau.

2. Thực nghiệm

2.1. Nghiên cứu, thiết kế, chế tạo lò nung điện trở

a. Nguyên lý hoạt động

Nguyên lý hoạt động của lò nung điện trở dựa vào định luật Jun-Lenxo: khi có một dòng điện cường độ I chạy qua một dây điện trở R trong thời gian t thì trên dây tỏa ra một nhiệt lượng: $Q = I^2 R t$ (1)

b. Cấu tạo

Lò nung điện trở chúng tôi đã xây dựng có cấu tạo như ở hình 1:



Hình 1: Cấu tạo lò nung điện trở

nung điện trở

a: Vỏ lò
b: Bông thủy tinh cách nhiệt
c: Dây điện trở
d: Cảm biến nhiệt
e: Ông sứ chịu nhiệt
f: Ông thạch anh

trong đó:

Vỏ lò được làm bằng Inox chống gỉ có dạng hình trụ với chiều dài l = 80 cm, đường kính $\phi = 35$ cm.

Lớp cách nhiệt được làm bằng bông thủy tinh có khả năng chịu nhiệt và cách nhiệt tốt (hệ số dẫn nhiệt: 0.035 W/mK ÷ 0.081 W/mK).

Dây điện trở là loại dây Cr-Al ($l = 10 \text{ m} \div 12 \text{ m}; \phi = 3 \text{ mm}$), chịu được nhiệt độ tối đa là 1400⁰C. Dây điện trở được gia công có dạng hình lò xo ($l = 51 \text{ cm}; \phi = 4.5 \text{ cm}$).

Óng sứ chịu nhiệt $(l = 1 \text{ m}; \phi = 40 \text{ cm})$ dùng để giữ cố định dây điện trở không bị xô, méo và bảo vệ nó không bị hỏng bởi hơi của mẫu nung.

Óng thạch anh $(l = 1.5 \text{ m}; \phi = 2 \text{ cm})$ là vật liệu trong suốt, chịu được nhiệt độ cao (tối đa 1400⁰C). Một đầu ống được nối với bình *Ar* có van chân không để điều chỉnh lưu lượng khí Ar, đầu còn lại được nối với ống cao su để sục khí *Ar* vào dầu.

Cảm biến nhiệt là loại cặp nhiệt điện Pt-Rh chịu được nhiệt độ cao, khoảng nhiệt độ làm việc lớn $(0^{0}C \div 1700^{0}C)$, nhiệt dung nhỏ và ít làm nhiễu nguồn nhiệt. Cặp nhiệt điện được bảo vệ bằng một ống sứ cách điện và một ống hợp kim chịu nhiệt. Mối hàn cặp nhiệt điện được giữ cố định ở tâm lò.

2.2. Nghiên cứu, thiết kế, lắp đặt thiết bị khống chế nhiệt độ cao

a. Sơ đồ khối của thiết bị khống chế nhiệt độ cao

Sơ đồ khối của thiết bị khống chế nhiệt độ cao được dẫn ra ở hình 2:



Bộ khống chế PID

Hình 2: Sơ đồ khối của thiết bị khống chế nhiệt độ cao

Hoạt động của thiết bị này như sau: Bộ điều khiển PID nhận quá trình biến đổi (PV) và kiểm tra sự điều chỉnh bằng tay (MV) để hiệu chỉnh PV khớp với giá trị đặt SV [1].

b. Bộ khống chế nhiệt độ cao kiểu PID

Bộ khống chế nhiệt độ cao kiểu PID hoạt động dựa vào sự tác động của cả 3 loại tác động: Tác động của bộ điều chỉnh tỷ lệ P: Thông số P làm cho MV tỷ lệ với lỗi (offset) E theo công thức:

$$MV_1 = K_P E \tag{2}$$

trong đó: K_p là hệ số khuếch đại

E = SV - PV là độ lệch giữa PV và SV

Với bộ điều khiển tỷ lệ P hoạt động đúng thì phần dư của lỗi (offset) vẫn giữ nguyên. Vì vậy bộ điều khiển tỷ lệ P được dùng với bộ điều khiển tích phân I để loại trừ lỗi.

Tác động của bộ điều khiển tích phân I: Bộ điều khiển tích phân I làm cho MV tỷ lệ với thời gian tích phân của lỗi E. Khi lỗi E tồn tại, bộ điều khiển tích phân I sẽ điều biến MV để loại trừ lỗi E [2]. MV_2 được tính theo công thức sau:

$$MV_2 = K_P \frac{1}{T_I} \int E dt \tag{3}$$

trong đó: T_I là thời gian tích phân.

Tuy nhiên, bộ điều khiển tỷ lệ-tích phân PI lại làm cho hệ có thăng giáng nhiệt lớn và lâu đi vào trạng thái ổn định. Do đó, nó được dùng với bộ điều khiển vi phân D để loại trừ nhược điểm đó.

(4)

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 vi phân D, tác động hiệu chỉnh nhanh sẽ thu được ngay tại trạng thái đầu tiên của sự lộn xộn [3]. MV_3 liên hệ với D theo công

thức sau:

 $MV_3 = K_P T_D \frac{dE}{dt}$

trong đó: T_D là thời gian vi phân.

Khi chịu sự tác động của cả 3 loại tác động P, I, D thì hoạt động của bộ khống chế ổn định và chính xác nhất. Khi đó MV được xác định như sau:



Hình 3: Giản đồ hoạt động của các tác động P(a), PI(b), PID(c)

Có nhiều loại bộ khống chế nhiệt độ cao kiểu PID khác nhau, ở đây chúng tôi đã dùng bộ khống chế nhiệt độ Delta DTB. Bộ khống chế này có ưu điểm nổi bật là:

Khống chế nhiệt độ kiểu PID, lập trình được và được kết nối với máy tính, do đó tất cả các thao tác cài đặt chương trình cho hệ lò nung hoạt động rất đơn giản và thuận tiện:

Có thể khống chế nhiệt độ cùng một lúc bốn hệ lò nung khác nhau có đặc điểm khác nhau như loại cặp nhiệt điện, kiểu khống chế nhiệt độ,....

Bộ khống chế Delta DTB có tẩm giản đồ lập trình quá trình khác nhau có thể lập trình trước, trong mỗi giản đồ này có bảy bước thời gian độc lập tăng giảm nhiệt độ cần khống chế để phù hợp cho việc nung, ủ nhiều loại mẫu phát quang khác nhau.

Trong suốt quá trình nung ủ mẫu, người sử dụng có thể quan sát được quá trình tăng giảm nhiệt độ diễn ra trong lò.

2.3. Lắp đặt đồng bộ hệ lò nung nhiệt độ cao

Sau khi chế tạo: lò nung, nguồn nuôi lò, hệ thổi khí trơ, chúng tôi đã lắp đặt đồng bộ chúng với bộ khống chế nhiệt độ cao kết nối với máy tính thành một hệ hoàn chỉnh gọi là: Hệ lò nung nhiệt độ cao. Sơ đồ khối của hệ được dẫn ra ở hình 4.

Để hệ này hoạt động ta cần thực hiện các bước sau:

Cho nguồn nuôi lò, máy tính hoạt động.

Cài đặt thông số của lò như: loại cặp nhiệt điện, khoảng nhiệt độ hoạt động cho phép, ...(hình5).

Cài đặt chế độ nung như: tốc độ tăng nhiệt, thời gian nung, nhiệt độ nung sao cho phù hợp với từng loại mẫu phát quang khác nhau (hình 6).

Khi thực hiện đầy đủ các bước trên thì hệ lò nung bắt đầu hoạt động theo chương trình đã được cài đặt. Khi đó ta có thể quan sát được diễn biến nhiệt độ của lò nung theo thời gian trên màn hình máy tính (hình 7).



Hình 5: Cài đặt phần mềm phù hợp với lò nung

Hình 6: Cài đặt chế độ nung, ủ mẫu phát quang

Hình 7:Quá trình diễn biến nhiệt độ trong lò trên màn hình máy tính

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khống chế nhiệt độ

Khi sử dụng bộ khống chế nhiệt độ PID Delta DTB chúng tôi thấy:

Tốc độ tăng nhiệt của lò rất phù hợp với tốc độ tăng nhiệt đã được cài đặt. Khi gần đến nhiệt độ cần khống chế thì giữa nhiệt độ trong lò và nhiệt độ cài đặt có sự sai khác nhỏ (khoảng 2.5 %) (hình8).

Ở nhiệt độ cần khống chế thì thăng giáng nhiệt rất nhỏ: Kết quả khảo sát cho thấy: Khi nung mẫu ở khoảng nhiệt độ: $200^{\circ}C \div 800^{\circ}C$, $800^{\circ}C \div 1000^{\circ}C$, $1000^{\circ}C \div 1200^{\circ}C$ thì thăng giáng nhiệt tối đa ban đầu tương ứng là $0.1^{\circ}C \div 0.3^{\circ}C$, $1^{\circ}C \div 2^{\circ}C$, $3^{\circ}C$. Sau đó, nhiệt độ của lò hầu như trùng với nhiệt độ đã cài đặt.


Hình 8: Sự phụ thuộc của nhiệt độ cài đặt của lò nung (a) và nhiệt độ thực (b) vào thời gian

3.2. Kết quả chế tạo bột phát quang

Dùng hệ lò nung nhiệt độ cao với các mức khống chế nhiệt độ lập trình được, bước đầu chúng tôi đã nung ủ một số bột phát quang $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($0 \le x \le 10^{-2}$) trong khí Ar bằng phương pháp đồng kết tủa và ZnO trong không khí bằng phương pháp sol-gel với các điều kiện sau: Hiệu điện thế nuôi lò 50 V, cường độ dòng điện (19 A ÷ 22 A), nhiệt độ nung (500 ^{0}C ÷ 900 ^{0}C), thời gian nung (1 giờ ÷ 4 giờ) và tốc độ thổi khí Ar qua lò 20 cm³/phút.

Kết quả khảo sát phổ phát quang của $Zn_{1-x}Mn_xS$ và ZnO ở 300 K khi kích thích bằng bước sóng 325 nm của laser He-Cd cho thấy:

Trong phổ phát quang của ZnS xuất hiện một đám phát quang ở vùng xanh lam với cực đại khoảng 465 nm. 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 trong ZnS. Khi đưa Mn với nồng độ $x = 10^{-2}$ mol% vào ZnS thì cường độ phát quang của đám xanh lam giảm, đồng thời xuất hiện đám da cam-vàng ở 603 nm có cường độ và độ rộng lớn (hình 9). Khi tăng dần nồng độ của Mn thì cường độ của đám này tăng dần và có giá trị cực đại ở x = 8.10^{-3} mol%, nhưng vị trí của đám hầu như không thay đổi. Điều này chứng tỏ các ion Mn²⁺ đã thay thế Zn và các nút khuyết của chúng trong ZnS. Khi tiếp tục tăng nồng độ của Mn thì cường độ của đám da cam-vàng lại giảm dần do sự tương tác của các ion Mn²⁺ với các ion của mạng tinh thể và giữa các ion Mn²⁺ với nhau. Đám da cam-vàng đặc trưng cho sự chuyển dời bức xạ của các điện tử trong lớp vỏ 3d⁶ của các ion Mn²⁺ [⁴T₁→⁶A₁] [4].



Hình 9: Phố phát quang của $Zn_{1-x}Mn_xS$ (10⁻³mol% $\le x \le 10^{-2}$ mol%) ở 300 K khi kích thích bằng bước sóng 325 nm của laser He-Cd



Trong phổ phát quang của ZnO xuất hiện hai đám có cường độ cực đại tương ứng ở 389 nm và 661 nm, trong đó cường độ của đám ở 661 nm lớn hơn so với cường độ đám ở 389 nm (khoảng 14 lần) (hình 10). Khi tăng dần mật độ công suất kích thích của laser He-Cd ($6,5.10^{-2}$ W/cm² ÷ 30,0.10⁻²W/cm²) thì cường độ của chúng cũng tăng dần nhưng vị trí của các đám này hầu như không thay đổi. Đám ở 389 nm là do sự tái hợp bức xạ của các tổ hợp exciton tự do, còn đám 661 nm có thể liên quan đến sự tái hợp bức xạ của các cặp donor - acceptor, trong đó donor là các nguyên tử oxy nằm lơ lửng giữa các nút mạng, còn các acceptor là các nút khuyết của Zn trong ZnO [5,6].

4. Kết luận

Chúng tôi đã nghiên cứu, thiết kế, chế tạo thành công hệ lò nung nhiệt độ cao $(T_{max}=1250^{0}C \pm 3\%)$ ghép nối với máy tính và lập trình được các mức nhiệt độ cần khống chế khác nhau. Dùng hệ lò nung nhiệt độ cao có ghép nối máy tính này bước đầu chúng tôi đã chế tạo được một số bột phát quang $Zn_{1-x}Mn_{x}S$ ($0 \le x \le 10^{-2}$) trong khí *Ar* và ZnO trong không khí.

Thiết bị trên đã tham gia Hội chợ Công nghệ và thiết bị Việt Nam tháng 9 năm 2007 tại Đà Nẵng và đã được Bộ Khoa học và Công nghệ tặng bằng khen (quyết định số 1881/QĐ-BKHCN, vào sổ vàng số 42 ký ngày 09 tháng 9 năm 2007).

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn đề tài QG.07.45 đã hỗ trợ kinh phí để báo cáo 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. David W. St. Clair of Straight-Line Control Company at 302-731-4699, *Controller Tuning and Control Loop Performance*. Intech December (1994).
- 4. M.P.Vecchi, W.Giriat and L. Videla, Appl. Phys.lett, 38(1991), pp99-101.
- 5. И.П.Кузьмина, В.А. Никитенко, Окись цинка. получение и оптические свойства, Издательсво "Наука" Москва (1984), 3 83.
- 6. HoJung Chang, Chang-sik son, Journal of the Korean Physical Society, vol 45, No.4, (October 2004), pp 959-962.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HÕN HỢP CHÁY PHÁT XẠ HỒNG NGOẠI DẢI SÓNG 3÷5µm VÀ 8÷12µm

Trần Minh Công, Lê Trọng Thiếp, Trần Bá Chữ, Phạm Trọng Hiền.

NEWTECSPRO (Trung tâm KHKT-CNQS/BQP)

1. Mở đầu

Hỗn hợp cháy năng lượng cao có khả năng phát xạ ánh sáng trong vùng hồng ngoại tuỳ thuộc vào việc lựa chọn đơn thành phần. Thành phần của hỗn hợp bao gồm chất oxy hoá, chất cháy kim loại và chất cháy – kết dính. Thông thường trong hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại sử dụng chất cháy là bột kim loại hoặc hợp kim, chất kết dính là các polime. Trong các công trình nghiên cứu trước, đơn thành phần đã được chọn trên cơ sở chất cháy là bột hợp kim nhôm – magie và chất kết dính là Poly vinylclorua. Tuy nhiên, cần phải tiếp tục lựa chọn tỷ lệ giữa các chất, đặc biệt là tỷ lệ bột hợp kim nhôm – magie sao cho cường độ phát xạ vẫn nằm trong dải sóng $3\div5\mu$ m và $8\div12\mu$ m và mạnh hơn ở vùng sóng bằng và nhỏ hơn $3\div5\mu$ m

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Kali peclorat (KClO₄), Kali nitrat (KNO₃): Hoá chất tinh khiết phân tích, Trung Quốc.
- Hợp kim Al-Mg dạng bột: Hoá chất tinh khiết, Việt Nam.
- Polivinyl clorua (PVC): Hoá chất tinh khiết, Singapo.
- Etyl metyl xeton: Hoá chất tinh khiết, Trung Quốc.
- Trụ thép trắng Φ 10mm x 40mm và Φ 19mm x 250mm: Việt Nam.

2.2. Phương pháp, thiết bị

- Phương pháp tạo mẫu: Căn cứ yêu cầu của sản phẩm về phổ nhiệt và cường độ phát xạ hồng ngoại, chúng tôi đã chọn đơn pha chế cho hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại trên cơ sở hỗn hợp của hai muối Kali peclorat, Kali nitrat với bột hợp kim nhôm-magiê và chất kết dính Polyvinylclorua.

Các thành phần hỗn hợp cháy được trộn đều và tạo hạt thành phôi thuốc để đo nhiệt lượng cháy. Các hạt phôi thuốc sau đó được ép thành hai loại mẫu thử: Mẫu thử hình trụ (kích thước Φ10mm x 40mm) để ghi phổ nhiệt và mẫu thử hình trụ (kích thước Φ19mm x 250mm) để xác định cường độ phát xạ hồng ngoại.

- Phương pháp đo nhiệt lượng cháy: Theo Tiêu chuẩn ngành 06 TCN 889:2001.
- Thiết bị đo nhiệt lượng cháy: Máy đo nhiệt lượng PARR 1261 (Mỹ).
- Thiết bị đo nhiệt độ cháy: Máy Hoả quang kế (Trung Quốc).
- Thiết bị đo phổ nhiệt SR-5000 (Ixraen).
- Thiết bị thử tổng hợp đo cường độ phát xạ RPI (Nga).

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Nghiên cứu lựa chọn hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại vùng sóng 3÷5µm và 8÷12µm

Việc lựa chọn đơn thành phần có ý nghĩa quyết định tới dải sóng phát xạ hồng ngoại cũng như cường độ phát xạ hồng ngoại ở từng dải sóng. Hỗn hợp cháy có tỷ lệ chất cháy kim loại càng lớn thì nhiệt độ cháy càng cao, nhiệt lượng cháy càng lớn. Về lý thuyết, khi nhiệt độ cháy càng cao, cường độ phát xạ của hỗn hợp cháy sẽ tăng lên ở dải sóng có bước sóng ngắn hơn. Kết quả đo nhiệt lượng cháy Q và nhiệt độ cháy T được trình bày trong bảng 1.

ТТ	Thành phần	Tỷ lệ (%)	Nhiệt lượng cháy (Cal/g)	Nhiệt độ cháy (°C)
1	Kali peclorat	15	1.287	1.460
	Kali nitrat	44		
	Phụ gia	16		
	Hợp kim Nhôm-Magiê	25		
	Polyvinylclorua	5		
2	Kali peclorat	15	1.329	1.520
	Kali nitrat	39		
	Phụ gia	16		
	Hợp kim Nhôm-Magiê	30		
	Polyvinylclorua	5		
3	Kali peclorat	15	1.358	1.610
	Kali nitrat	34		
	Phụ gia	16		
	Hợp kim Nhôm-Magiê	35		
	Polyvinylclorua	5		
4	Kali peclorat	15	1.387	1.710
	Kali nitrat	29		
	Phụ gia	16		
	Hợp kim Nhôm-Magiê	40		
	Polyvinylclorua	5		
5	Kali peclorat	15	1379	1.690
	Kali nitrat	24		
	Phụ gia	16		
	Hợp kim Nhôm-Magiê	45		
	Polyvinylclorua	5		

Bảng 1: Giá trị nhiệt lượng cháy và nhiệt độ cháy của hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại.

Theo bảng 1, khi tăng tỷ lệ chất cháy kim loại trong khoảng từ 25% đến 40%, nhiệt độ cháy tăng lên từ 1.460°C đến 1.710°C, còn nhiệt lượng cháy tăng lên 1.287 đến 1.390 cal/g. Tuy nhiên nếu tiếp tục tăng tỷ lệ bột hợp kim nhôm – magie lên đến 45% thì nhiệt lượng cháy cũng như nhiệt độ cháy có xu hướng giảm đi. Điều này có thể lý giải là do dư chất cháy là bột hợp kim và chính lượng chất cháy dư này đã thu nhiệt của phản ứng để tự đốt nóng, làm giảm nhiệt lượng cháy và nhiệt độ cháy.

Phổ nhiệt được ghi trên thiết bị SR-5000 (Ixraen) của 05 mẫu hỗn hợp cháy với tỷ lệ bột hợp kim nhôm - magiê từ 25% đến 45% được trình bày trên hình 1.





Hình 1: Phổ nhiệt của hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại dải 3-14µm :a. Mẫu 1; b. Mẫu 2; c. Mẫu 3; Mẫu 4; e. Mẫu 5.

Qua phổ nhiệt thấy rằng ở cả ba đơn thành phần, khi thay đổi thành phần theo hướng tăng tỷ lệ bột hợp kim nhôm – magie thì vùng phổ phát xạ chủ yếu vẫn trong dải sóng $3\div5\mu$ m và $8\div12\mu$ m, các đỉnh phổ có bước sóng gần như không thay đổi. Tuy nhiên, cường độ phát xạ hồng ngoại trong dải sóng ngắn tăng lên, cường độ phát xạ ở dải sóng dài giảm đi. Tỷ lệ bột hợp kim nhôm – magie nếu tăng quá 40% thì sự thay đổi này là không đáng kể và có chiều hướng ngược lại.

3.2. Nghiên cứu lựa chọn đơn hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại mạnh ở vùng sóng 3÷5µm

Cường độ phát xạ hồng ngoại (x 10⁻ 10 W/cm²) Thành phần (%) TT Tỷ lệ Dåi1,7 – 5,0 μm Dåi 0,7 – 1,7 μm *Mâu 3*: 1 Kali peclorat 15 Kali nitrat 34 61 48 Phu gia 16 Hợp kim Nhôm-Magiê 35 Polyvinylclorua 5 2 Mẫu 4: 15 Kali peclorat Kali nitrat 29 89 46 Phu gia 16 Hợp kim Nhôm-Magiê 40 Polyvinylclorua 5 3 *Mâu 5:* Kali peclorat 15 Kali nitrat 24 57 47 Phu gia 16 Hợp kim Nhôm-Magiê 45 5 Polyvinylclorua

Bảng 2: Cường độ phát xạ hồng ngoại của hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại mẫu 3, 4 và 5

Để có cơ sở đánh giá cường độ phát xạ của các hỗn hợp cháy ở vùng sóng dưới 3 μ m, các mẫu chứa bột hợp kim nhôm – magiê từ 35% đến 45% với tỷ lệ thành phần cấu tử khác như mẫu 3, 4, 5 trong bảng 1 dược tiến hành đốt cháy, ghi phổ nhiệt trên máy SR-5000 còn tỷ lệ cường độ phát xạ hồng ngoại trong vùng sóng 0,7 – 1,7 μ m và 1,7 – 5,0 μ m được đo trên máy RPI (Nga). Các kết quả được trình bày trên hình 2 và bảng 2.

Qua hình 2 và bảng 2 thấy rằng, khi tỷ lệ bột hợp kim nhôm – magiê tăng lên đến 40%, cường độ phát xạ hồng ngoại dải sóng $1,7 - 5,0 \,\mu\text{m}$ giảm đi trong khi cường độ phát xạ dải sóng $0,7 - 1,7 \,\mu\text{m}$ tăng lên. Khi tỷ lệ bột hợp kim nhôm – magiê tăng lên trên 40% thì xu hướng này thay đổi theo chiếu ngược lại.



Hình 2: Phổ nhiệt của hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại dải sóng 1,0-2,3μm : a. Mẫu 3; b. Mẫu 4; c. Mẫu 5;

4. Kết luận

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng bột hợp kim nhôm – magie trong hỗn hợp cháy nằm trong tỷ lệ $25 \div 45\%$ khi cháy đều phát xạ hồng ngoại vùng sóng $3 \div 5\mu$ m và $8 \div 12\mu$ m. Nếu tăng tỷ lệ bột hợp kim nhôm – magie thì cường độ phát xạ hồng ngoại ở bước sóng dài giảm đi còn ở bước sóng ngắn thì tăng lên. Đặc biệt ở mẫu số 4 (tỷ lệ hợp kim nhôm – magie là 40%) có cường độ phát xạ hồng ngoại ở vùng 0,7 – 1,7 µm rất mạnh và đáp ứng được yêu cầu sử dụng.

Tài liệu tham khảo

- Trần Minh Công, Lê Trọng Thiếp, Phạm Quang Định, Một số kết quả bước đầu nghiên cứu thành phần hoả thuật phát xạ hồng ngoại bước sóng 3-14μm, Tạp chí nghiên cứu KHKT-CNQS, Số 18, Tr. 147-153, Tháng 3 năm 2007.
- 2. Trần Minh Công, Lê Trọng Thiếp, Nghiên cứu ảnh hưởng tỷ lệ chất kết dính polime trong hỗn hợp cháy phát xạ hồng ngoại, Tạp chí Hoá học và ứng dụng, Số 5 (77)/2008, Tháng 5 năm 2008.
- 3. John A. Conkling, *Chemistry of pyrotechnics Basic Principles and Theory*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
- 4. А.А.Шидловский, Основы Пиротехники, Издателъство "Машиностроение", 1964.
- 5. David R. Dillehay, David W, Turner, *Infrared illuminating compositions*, Patent 4.587.552, US Patent, November 24, 1996.
- 6. Herbage; David W. (Jackson, TN); Salvesen; Stan L., *Spectrally balanced infrared flare pyrotechnic composition*, Patent 5.472.533, US Patents, December 5, 1995.

XÂY DỰNG HỆ ĐO HUÌNH QUANG DỰA TRÊN CƠ SỞ BỘ BIẾN ĐỔI QUANG ĐIỆN LED-PD

Phạm Vinh^a, Ngô Khoa Quang^a, Lê Xuân Diễm Ngọc^b

^{a)} Khoa Vật lý trường ĐHKH - Huế,
 ^{b)} Học viên cao học Khoa Vật lý ĐHKH - Huế

1. Mở đầu

Kỹ thuật phân tích bằng phương pháp huỳnh quang ngày càng khẳng định được vị trí của mình. Đây là một phương pháp phân tích cho kết quả nhanh và độ nhạy cao. Thông thường trong các hệ đo huỳnh quang truyền thống nguồn sáng dùng để kích thích mẫu phát quang thường là đèn thủy ngân cao áp kết hợp với kính lọc sáng, thiết bị thu tín hiệu quang thường dùng là nhân quang điện là hai dụng cụ đắt tiền và cần các nguồn cao áp kêm theo.

Trong bài báo này chúng tôi xin trình bày thiết bị phân tích huỳnh quang được xây dựng tại Bộ môn Quang – Quang phổ, Khoa Vật lý, Trường ĐHKH – Huế, trên cơ sở thay thế đèn thủy ngân cao áp bằng đèn LED, nhân quang điện được thay bằng Photodiode, các phép đo điều được tiến hành tự động bằng cách ghép nối với máy tính, do đó tính gọn nhẹ, chính xác của hệ đo là rất cao.

2. Nội dung

2.1. Thiết bị

Trên cơ sở máy đo phổ hấp thụ ban đầu chỉ có thể đo điểm chúng tôi đã cải tiến thiết bị quang học này và sử dụng trong việc đo phổ huỳnh quang hoàn toàn tự động.

Sơ đồ khối hệ đo được mô tả như sau



Hình 1. Sơ đồ khối hệ đo

Ánh sáng từ nguồn kích thích là đèn LED có bước sóng 360 nm (S360L-3RLQ của hãng Roithner Lasertechnik, Áo) được chiếu trực tiếp lên mẫu để kích thích phát quang. Khi chiếu bức xạ nằm trong vùng hấp thụ của mẫu, mẫu sẽ phát quang. Chùm bức xạ phát quang của mẫu hội tụ lên cách tử sẽ bị tán sắc. Các tia sáng đơn sắc được thu nhận nhờ Photodiode. (EPD-525-5/0.5 của hãng Roithner Lasertechnik, Áo), tín hiệu điện sẽ được khuếch đại thông qua IC LM324, tín hiệu thu được ở lối ra của bộ khuyếch đại là tín hiệu tương tự được đưa đến Keithley Model 2000 Multimeter để hiển thị, ta có thể đọc kết quả trực tiếp trên máy Keithley hay sử dụng ngay

giao tiếp RS-232 tích hợp trên máy Keithley để chuyển tín hiệu tương tự thành tín hiệu số và đưa vào máy vi tính, máy vi tính sẽ ghi lại kết quả và xử lý.

Theo sơ đồ khối được trình bày trên hình 1. Nguồn sáng kích thích mẫu phát quang chính là đèn LED, thông thường với các loại đèn dùng để kích phát quang như đèn thủy ngân cao áp đòi hỏi phải có chế độ nuôi đèn nghiêm ngặt, đặc biệt rất khó ổn định cường độ vạch phổ dùng kích thích mẫu phân tích. Hơn nữa, để có được một vạch phổ đơn sắc phải sử dụng kính lọc (hoặc là kính lọc thuỷ tinh hoặc là kính lọc giao thoa) rất bất tiện. Riêng đối với hệ đo này, chúng tôi sử dụng đèn LED để kích thích phát quang. Ưu điểm là đèn LED có bước sóng đơn sắc và hơn nữa do nguồn nuôi có công suất nhỏ, điện áp thấp nên rất dễ ổn áp dẫn đến vạch bức xạ từ đèn có cường độ ổn định phù hợp với phép phân tích định tính và định lượng. Một ưu điểm nổi trội của LED là khi làm việc đèn LED hầu như không tỏa nhiệt ra môi trường xung quanh nên nhiệt độ của mẫu đo không bị thay đổi. Ánh sáng của đèn LED là loại ánh sáng "lạnh", do đó nó không có khả năng phá hủy mẫu phân tích.

Tùy theo mẫu mà ta có thể lựa chọn bước sóng kích thích phát quang phù hợp bằng cách thay thế các đèn LED có bước sóng khác nhau, việc làm này khá đơn giản. Đồng thời ta cũng có thể tăng cường độ bức xạ kích thích khi mắc đèn LED theo các sơ đồ khác nhau như trên hình 2.



Hình 2. Cách mắc các đèn LED khác nhau

Trong hệ đo này chúng tôi đã sử dụng motor bước KP4M4-001 được điều khiển tự động bằng máy tính để quay cách tử. Việc định hướng góc quay cho motor được điều khiển thông qua cổng song song (Parallel Port) của máy tính, trên các chân dữ liệu là D0, D1,D2,D3.



Hình 3. Sơ đồ các chân cổng song song điều khiển motor

Để chuyển tín hiệu tương tự sang tín hiệu số và đưa vào máy tính chúng tôi đã kết nối Keithley với máy tính thông qua cổng nối tiếp (Serial Port). Các chân được sử dụng để giao tiếp giữa máy tính và Keithley là chân 2, 3, 5.

Toàn bộ chương trình điều khiển motor bước cũng như chương trình giao tiếp giữa máy tính với Keithley Model 2000 Multimeter điều được viết bằng Ngôn ngữ Delphi 7.0.

Chương trình cho phép theo dõi kết quả trực tiếp trong quá trình đo cũng như lưu kết quả Chân 2 (RXD)



Hình 4. Sơ đồ chân cổng nối tiếp

dưới dạng file số liệu để có thể sử lý bằng các chương trình chuyên dụng khác.

2.2. Kết quả

Các thao tác thu phổ huỳnh quang được tiến hành trên giao diện chính của chương trình. Giao diện chính của chương trình đo được trình bày trên hình 5.



Hình 5. Giao diện chính của chương trình

Vùng quét bước sóng mặc định của hệ đo là từ 340nm đến 854nm, số điểm lấy mẫu là 1175 điểm. Tuy nhiên trong quá trình đo tùy theo vùng phổ ta khảo sát việc lựa chọn vùng phổ quét có thể thay đổi theo ta chọn.

Sau khi quét phổ kết quả được lưu lại dưới dạng file *. bmp, *. txt, *. dat và có thể nhận dạng lại bằng các chương trình xử lí phổ như Origin.

Trong bài báo này chúng tôi xin trình bày một số kết quả ban đầu của phép đo phổ đối với một số mẫu mà chúng tôi đã tiến hành kiểm tra.

Để kiểm tra hoạt động của hệ đo chúng tôi thu phổ của một số đối tượng: Rhodamine B,G, ruby, tôm chua (bán trên thị trường) và Chlorophyll A. Rhodamine B,G được pha trong cồn với nồng độ 2.10^{-6} M/L. Để tách chất màu trong mẫu tôm chua chúng tôi sử dụng phương pháp sấy khô trong tối ở nhiệt độ 60^{0} C, sau đó hoà tan trong ethanol. Chlorophyll A được tách từ lá cây bằng dung môi aceton 100%.

Phổ huỳnh quang của Chlorophill A và Ruby được chúng tôi tiến hành đo thử và kết quả được trình bày trên hình 6a và 6b. Phổ huỳnh quang của Rhodamine B,G và tôm chua được trình bày trên hình 7a và 7b.



Hình 6a. Phố huỳnh quang của Chlorophill A



Hình 6a. Phổ huỳnh quang của Chlorophill A





Hình 7b. Phố huỳnh quang của chất mấu tôm chua

Từ hai đồ thị 6a và 6b ta thấy: cực đại huỳnh quang của Chlorophill A và ruby thu được phù hợp với lý thuyết.

Từ phổ phát quang của Rhodamine (hình 7a) thu được chúng ta thấy độ nhạy phát hiện của thiết bị khá tốt, đáp ứng được yêu cầu của phép phân tích huỳnh quang.

Phổ phát quang của chất màu chiết từ mẫu tôm chua (hình 7b) có cực đại ở bước sóng 586 nm phù hợp với cực đại huỳnh quang của Beta-carotene theo lý thuyết. Do đó bước đầu ta có thể kết luận sự có mặt của Beta-carotene trong mẫu tôm chua.

3. Kết luận

- Hệ đo chúng tôi vừa trình bày hoàn toàn có thể đáp ứng yêu cầu của một hệ đo huỳnh quang về độ nhạy cũng như tính lặp lại.

-Bộ biến đổi quang điện là LED – PD có thể khắc phục được nhược điểm của các hệ đo huỳnh quang truyền thống đó là sử dụng đèn thủy ngân cao áp, lọc sáng và nhân quang điện.

- Hệ đo gọn nhẹ, có thể di chuyển dễ dàng đáp ứng được yêu cầu đo trên thực địa.

Tài liệu tham khảo

- 1. *Phạm Vinh, Trịnh Đức Quang* Hệ đo huỳnh quang và ứng dụng phân tích một số đối tượng sinh hoá. Thông tin khoa học, Trường ĐHKH, ĐHHuế số 10-Tập 1 Toán-Lý –Hoá 1996.
- 2. *J. Brand, G. Eglinton* Úng dụng quang phổ học trong hoá hữu cơ (Bản dịch tiếng Việt) NXB KHKT Hà nội 1972.
- 3. *Phạm Vinh, Lê Ngọc Minh, Võ Thị Mai Hương* Phân tích hàm lượng các sắc tố Chlorophyll và carotinoid bằng phương pháp hấp thụ UV-Vis. Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, tr 62, 63, 64. Năm 2002.
- 4. Phạm Vinh, Lê Ngọc Minh, Nguyễn Hoàng Trung, Trương Thị Đoan Trang Phân tích đồng thời hàm lượng một số Vitamine có phổ hấp thụ xen phủ nhau bằng phương pháp hấp thụ UV-Vis kết hợp với phương pháp lọc Kalman. Hội nghị Ứng dụng vật lý vào phát triển sản xuất và đời sống. TP Hồ Chí Minh 2004
- 5. Keithley Model 2000 multimeter User's Manual.

SỬ DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA H₂O HẤP THỤ TRÊN TỉO₂ RUTILE

Đinh Son Thạch^a, Nguyễn Đoàn Thanh Vinh^a

^{a)} Đại học Khoa Học Tự Nhiên TpHCM, ^{b)} Đại học Tiền Giang

1. Giới thiệu

Từ cơ chế phản ứng quang xúc tác ta thấy, gốc OH^* là tác nhân chính để phân hủy các chất hữu cơ. Gốc OH^* có thể được thành lập bằng nhiều cách. Trong trường hợp TiO₂ rutile, vì bề mặt đã được dehydrate hóa triệt để nên gốc OH^* được sinh ra từ tương tác của H₂O với lỗ trống vùng hóa trị. Do đó, hoạt tính quang xúc tác của rutile cũng có thể được hiểu là khả năng phản ứng với H₂O để tạo gốc OH^* trên bề mặt. Để khảo sát tính chất quang xúc tác của TiO₂, trước hết chúng tôi thực hiện tối ưu hóa cấu trúc TiO₂ khối và H₂O. Sau đó lần lượt các trường hợp:

- Hấp thụ phân tử và phân ly của H_2O trên bề mặt (TiO₂)7(110) (1)
- Hấp thụ phân tử và phân ly H₂O khi thay đổi diện tích bề mặt TiO₂ mà không thay đổi số hạt
 (2)
- Hấp thụ phân tử và phân ly H₂O khi thay đổi diện tích và tăng số hạt của cluster TiO₂ (3) được tính đến để xác định khả năng thành lập gốc OH^* của bề mặt TiO₂(110).

Ngoài ra, chúng tôi cũng khảo sát trường hợp TiO_2 ở trạng thái kích thích để tìm hiểu quá trình thành lập gốc OH^* .

2. Phương pháp và thiết lập tính toán

Các tính toán trong đề tài chủ yếu được thực hiện bằng module CASTEP. CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) là một trong số các module trong phần mềm Materials Studio 3.1 của hãng Accelrys Software.Inc. CASTEP được xây dựng trên cơ sở lý thuyết hàm mật độ để nghiên cứu các tính chất của chất rắn, bề mặt tiếp xúc...

Trong tính toán, CASTEP dùng phương pháp giả thế sóng phẳng, thay thế lõi điện tử bằng thế hiệu dụng tác động lên các điện tử hóa trị. Còn các hàm sóng điện tử hóa trị được biểu diễn thành tập hợp sóng phẳng. Tương tác trao đổi tương quan giữa các electron được tính bằng phương pháp gần đúng LDA hoặc GGA.

Các thông số được thiết lập chính trong tính toán là:

Cân bằng áp suất với môi trường. Tương tác trao đổi-tương quan được tính bằng phương pháp GGA và hàm PBE. Giả thế được tính trong không gian đảo. Sơ đồ k-points theo Monkhorst-Pack được thiết lập là 3x3x3. Năng lượng ngưỡng ứng với số điểm k là 380eV. Số điểm để biến đổi Fourier nhanh là 60x60x60. Giả thế Ultrasoft sử dụng cho cả hai nguyên tử Oxy và Ti. Đối với Oxy, các điện tử hóa trị là 2s2 2p4, còn Ti là 3s2 3p6 3d2 4s2.

Các điều kiện hội tụ được thiết lập ở:	$5.10 4 A^0$ - cho Displacement Tolerance
-	$0.01 eV/A^0$ cho Max Force
	0.02 GPa cho Max Stress
	5.10 6 <i>eV</i> / <i>atom</i> - cho Energy change.

3. Kết quả

3.1 TiO₂ khối

3.1.1 Hằng số mạng

Bảng 1. So sánh các hằng số mạng giữa kết quả th được với các công trình khác

Dhương nhân	Chiều	dài	Sai số	(%)	Them khảo
Finding pinap	$a = b (A^0)$	c (A ⁰)	$a = b (A^0)$	c (A ⁰)	
DFT(GGA/PBE)	4.634	2.959	0.880	0.028	This work
INDO	4.418	3.014	3.831	1.858	[05]
Thực nghiệm	4.594	2.959			[17]

3.1.2 Độ rộng vùng cấm

Do hạn chế của phương pháp DFT là tính không liên tục của thế trao đổi-tương quan nên kết quả của năng lượng vùng cấm sẽ không chính xác. Do đó để có kết quả phù hợp cần phải hiệu chỉnh năng lượng vùng cấm bằng toán tử Scissors.

Bảng 2. Kết quả tính năng lượng vùng cấm của TiO2 rutile với toán tử Scissors =1.15eV so sánh thự nghiệm với công trình khác

Phương pháp	Eg (eV)	Sai số (%)	Tham khảo
DFT(GGA/PBE)	2.978	0.733	This work
Thực nghiệm	3.0		[20]

3.2 Tối ưu hóa H₂O

Bảng 3. Kết quả tính toán chiều dài và góc liên kết của phân tử H2O, so sánh với thực nghiệm

Tính toán	Thực nghiệm	Sai số (%)
$l_{OH} = 0.972 \ A^0$	$l_{OH} = 0.95 A^0$	2.316
$\widehat{HOH} = 105.19 A^0$	$\widehat{HOH} = 104.45 A^0$	0.708

Từ kết quả mật độ trạng thái, hiệu vị trí giữa các đỉnh lần lượt là:

Bảng 4.Kết quả hiệu vị trí giữa các peak, so sánh với thực nghiệm và các phương pháp khác

Phương pháp	2a1-1b2 (eV)	Sai số (%)	1b2-3a1 (eV)	Sai số (%)	3a1-1b1 (eV)	Sai số (%)	Tham khảo
DFT(GGA/PBE)	-11.964	12.029	-3.921	3.184	-1.952	2.4	This work
Thực nghiệm	-13.6		-3.8		-2.0		[16]

Nhận xét: Ta thấy, các kết quả có thể chấp nhận được, cách thiết lập thông số và phân tích kết quả là phù hợp. Do đó có thể có thể sử dụng các điều kiện như trên để tiếp tục tính toán.

*3.3 Tối ưu hóa bề mặt TiO*₂(110)

Bảng 5. Kết quả độ dịch chuyển của của các nguyên tử Ob và Ti5f trên bề mặt sau khi tối ưu, so sánh với thực nghiệm và các phương pháp khác

Phương pháp	$O_b(A^0)$	$Ti_{5f}(A^0)$	Tham khảo
DFT(GGA/PBE)	-0.002	-0.18	This work
DFT(GGA/PAW)	-0.005	-0.17	[09]
Embedded cluster	-0.22	-0.10	[06]
Thực nghiệm	-0.27 ± 0.08	-0.16 ± 0.05	[07]

3.4 Trường hợp hấp thụ phân tử

Để khảo sát trường hợp hấp thụ phân tử, chúng tôi sử dụng các phương pháp khác nhau là Cơ học phân tử và Tối ưu hóa cấu trúc. Trong tối ưu hóa cấu trúc, chúng tôi sử dụng lần lượt cả hai thuật toán là BFGS và Damp MD. Kết quả thu được khi khảo sát bằng các phương pháp khác nhau phân tử H₂O đều hấp thụ ở vị trí nguyên tử Ti5f trên bề mặt (TiO₂)(110) còn hình dạng hấp thụ của H₂O sau khi tối ưu có dạng như trong hình 1.





Hình 1-Vị trí và hình dạng H₂O hấp thụ phân từ trên bề mặt TiO₂(110)

Hình 2-Vị trí và hình dạng H₂O hấp thụ phân ly trên bề mặt TiO₂(110)

trong đó ta ký hiệu nguyên tử Ti mà H_2O hấp phụ trên đó là Ti5f, nguyên tử Oxy của TiO₂ tạo liên kiết với Hydro của H_2O là Ob, còn nguyên tử Oxy của H_2O là Ow.

3.5 Trường hợp kích thích

Để khảo sát hệ ở trạng thái kích thích, ta chọn cách tính năng lượng (Task Energy) và giả sử chỉ có một điện tử chuyển lên vùng dẫn. Các thiết lập tính toán cũng tương tự như trên. Kết quả ta có:



Hình 3- (TiO2)7(110) ở trạng thái kích thích

Hình 4-Hấp thụ phân từ ở trạng thái kích thích

Bảng 6. Điện tích các nguyên tử Oxy trên bề mặt (110)

Điện tích	Ob	O10	O14
ở trạng thái kích thích	0.00	-0.09	-0.19

Bảng 7. Điện tích các nguyên tử Ti trên bề mặt (110)ở trạng thái kích thích

Điện tích	Ti _{5f}	Ti7
	0.11	0.4

Bảng 8. Khoảng cách giữa các nguyên tử Oxy trên bề mặt (110) với nguyên tử Oxy của phân tử H2O trong trường hợp hấp thụ phân tử ở trạng thái kích thích

Khoảng cách (A ⁰)	Ow-O10	Ow-O14	Ow-Op
	2.674	3.006	< 2.674

Trong trạng thái kích thích, so sánh điện tích của các nguyên tử Oxy và Ti trên bề mặt (110), khoảng cách giữa nguyên tử Oxy của H_2O (ký hiệu là Ow) với các nguyên tử Oxy này chúng tôi thấy khi ở trạng thái kích thích, sẽ thuận lợi hơn khi H_2O hấp thụ ở vị trí Ob nhận lỗ trống của TiO2 và phân ly thành gốc OH, gốc OH trở về liên kết với Ti5f.

3.6 Trường hợp hấp thụ phân ly

Từ khảo sát ở 3.5, kết quả hấp thụ phân ly H_2O trên bề mặt (110) được biểu diễn ở hình 2.

4. Nhận xét kết quả

Phân tích mật độ trạng thái các trường hợp kích thích ta thấy ở trạng thái kích thích trong khoảng năng lượng từ $0 \div -3$, từ $-5 \div -6.5$, $-10 \div -15$ và từ $-27 \div 30$ eV có sự xen phủ nhau các mật độ trạng thái của Ob và H₂O. Do có sự xen phủ lẫn nhau mật độ trạng thái trong trường hợp kích thích nên H₂O có thể dễ dàng nhận được lỗ trống của Ob.



Hình 5- Mật độ trạng thái riêng của H_2O trong hấp thụ phân từ ở vị trí O_b trạng thái kích thích



Hình 6-Mật độ trạng thái riêng của O_b khi hấp thụ H_2O ở trạng thái kíh thích

Bảng 9.Năng lượng hấp thụ phân tử

Năng lượng hấp thụ (kcal/mol)	Tham khảo
-22.3036	This work
-14 ÷ -24	Thực nghiệm [11]

Bảng 10. Chiều dài liên kết Ti_{5f}-O_w

$l_{\overline{n}_{s_f}O_w}(A^0)$	Tham khảo
2.255	This work
2.21 ± 0.02	Thực nghiệm [02]

Ngoài ra, trong trường hợp (1), năng lượng hấp thụ phân tử và chiều dài liên kết giữa Ti5f phù hợp tốt với thực nghiệm. Năng lương hấp thụ phân ly cao hơn hấp thụ phân tử chỉ 2.4721 kcal/mol cho thấy có khả năng tồn tại cả hai dạng phân tử và phân ly trên bề mặt TiO₂(110).

Khi thực hiện khảo sát các trường hợp (2) và (3), xu hướng chúng tôi thu được cũng là có thể tồn tại đồng thời cả hai dạng phân tử và phân ly. Như vậy chúng tôi kết luận, H₂O có thể tồn tại ở cả hai dạng phân tử và phân ly trên bề mặt TiO2(110). Năng lượng hấp thụ phân tử H₂O là - 22.3036 kcal/mol, chiều dài liên kết Ow-Ti5f là $2.255A^0$, còn năng lượng phân ly cao hơn khoảng 2.4721 kcal/mol. Như vậy quá trình quang xúc tác của TiO₂ có thể hình dung một cách khái quát như sau: khi ở trạng thái cơ bản, H₂O hấp thụ ở vị trí Ti5f. Khi ở trạng thái kích thích, phân tử H₂O di chuyển qua vị trí Ob nhận lỗ trống của Ob phân ly thành H+ và OH*, H+ liên kết với Ob thành lập gốc ObH, OH* trở về liên kết với Ti5f thành lập nhóm Ti(OH).

5. Kết luận

Qua tính toán các trường hợp: hấp thụ phân tử, $TiO_2(110)$ ở trạng thái kích thích và hấp thụ phân ly H₂O trên bề mặt này, chúng tôi thu được kết quả: Trong hấp thụ phân tử, năng lượng hấp thụ phân tử là -22.3036 kcal/mol và chiều dài liên kết giữa Ti5f và Ow là 2.255A⁰. Các kết quả này phù hợp tốt với thực nghiệm. Còn năng lương hấp thụ phân ly cao hơn hấp thụ phân tử chỉ 2.4721 kcal/mol.

Bảng 11.Các kết quả trong hấp thụ phân tử

$l_{Ti_{sf}O_{\star}}(A^{0})$	Năng lượng hấp thụ (kcal/mol)
2.255	-22.3036

Độ chênh lệch năng lượng hấp thụ nhỏ này cho thấy có khả năng tồn tại cả hai dạng phân tử và phân ly trên bề mặt TiO₂(110). Đồng thời từ mật độ trạng thái của Ob và H₂O ở trạng thái kích thích cho thấy TiO₂ có khả năng phân ly H₂O cao hay nói cách khác TiO₂ có hoạt tính xúc tác cao.

Tài liệu tham khảo

- 1. Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donal A.Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, Photochemistry Review 1 (2000) 1-21
- 2. Allegretti, F.; O'Brien,S.; Polcik, M.;Sayago, D.I.; Woodruff, D.P., Adsorption Bond Length for H2O on TiO2(110): A Key Parameter for Theoretical Understanding, Phys. Rev. Lett, vol. 95, Issue 22, id. 226104.
- 3. Amy L.Linsebigler, Guangquan Lu, and John T.Yates, Jr. Chem.Rev.1995,95, 735-758
- 4. Arthur J. Frank, Nikos Kopidakis, Jao van de Lagemaat, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 1165-1179
- 5. Arvids Stashans, Sten Lunell, and Robert Bergstrom, Theory study of lithium intercalation in rutile and anatase, Physical Review B, Volum 53, Numer 1, 1 January 1996-1
- 6. Eugene V.Stephanovich, Thanh N.Truong, , Chemical Physics Letters 299 (1999) 623-629.
- G. Charlton, P.B. Howes, C.L. Nicklin, P. Steadman, J.S.G. Taylor, C.A. Muryn, S.P. Harte, J. Mercer, R.McGrath, D. Norman, T.S. Turner, and G. Thomton, Phys. Rev.Lett. 78. 495 (1997)
- 8. H.Perron, J.Vandenborre, C.Domain, R.Drot, J.Roques, E.Simon, J.-J.Ehrhardt, and H.Catalette, Surface Science 601 (2007) 518-527
- 9. H.Sano, and G.Mizutani, Physical Review B 70. 125411 (2004)
- 10. Ken Olda, et al, Science **308**, 1154 (2005) DOI: 10.1126/science.1109366
- 11. M. Calatayud, C. Minot, Surf. Sci. 552, 169 (2004)
- 12. M.Gomez, J.Rodriguez, S.-E.Lindquist, C.G.Granqvist, Thin Solid Films 342 (1999) 148-152
- 13. Masato Takeuchi, Kenji Sakamoto, Gianmario Martra, Salvator Colucia, and Masakazu Anpo, J.Phys. Chem. B 2005, 109, 15422-15428
- Masato Tazawa, Masahisa Okoda, Kazuki Yoshimura, Shunjiro Ikezawa, Photocatalytic heat mirror with a thick titanium dioxide layer, Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 159-170
- 15. Michael A.Henderson, Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO2 singlecrystal surfaces, Langmuir **1996**, 12, 5093-5098
- 16. R.E. Ballard, Photoelectron Spectrocopy and Molecular Orbital Theory, A. Hilger Ltd., Bristol 1978

- 17. S.C.Abraham and J.L.Bernstein, J. Chem. Phys. 55, 3206 (1971). M. Horn, C.F.Schwerdtfleger, and E.P. Meagher, Z. Kristallogr. 136, 273 (1972)
- 18. T.Wanatabe, A.Nakajima, R.Wang, M.Minabe, S.Koizumi, A.Fujishima, K.Hashimoto, Thin Solid Films 351 (1999) 260-263
- 19. Toshiyuki Oyama, Akio Aoshima, Satoshi Hirokoshi, Hisao Hidaka, Jincai Zhao, Nick Serpone, Solar Energy 77 (2004) 525-532
- 20. Landolt-Bornstein, Numerical Data and Funtional Relationship in Science and Technology, New Series, Vol.III/17a, b, edited by O.Madelung et al. (Springer, Berlin, 1982).

SOME PROBLEMS IN IMPROVING CURRICULUM OPTICS IN TRAINING OF PHYSICS TEACHERS OF EDUCATIONAL FACULTY OF CANTHO UNIVERSITY WHEN APPLYING CREDIT PROGRAM

Nguyễn Thị Thu Thủy, Nguyễn Hữu Khanh, Nguyễn Hồng Nhung, Lê Chí Hiếu, Hồ Minh Nhựt

Đại học Cần Thơ

Abstract: Ensuring the quality of higher education is a big problem in universities in Vietnam. In our Physics Department at the School of Education, Can Tho University, we have restructured the physics teacher education program in light of credit-based. In the course "Optics", we have gained some initial results from designing and teaching the course after a year of implementing the credit-based system. Also, we have gained insights into how to ensure the quality of teaching Physics-Optics.

1. Đặt vấn đề

Đảm bảo chất lượng đào tạo Giáo viên giảng dạy Vật lý ở Trường Trung học Phổ thông là một công tác trọng tâm của Bộ môn Vật lý Khoa Sư phạm Đại học Cần Thơ hiện nay. Năm 2007-2008, thực hiện chủ trương của Bộ, Trường về cải tiến chương trình đào tạo, chúng tôi đã bước đầu thực hiện cải tiến chương trình đào tạo Giáo viên Vật lý, trong đó có chương trình Quang học. Một vài kết quả bước đầu được đề cập sau đây trong việc cải tiến chương trình- phần Quang học cho việc chuẩn bị hoàn chỉnh chương trình đào tạo Sư phạm Vật lý- Đại học Cần Thơ năm 2009 sắp tới.

2. Cải tiến chương trình học phần quang học cho giáo viên dạy vật lý trung học phổ thông theo học chế tín chỉ tại đại học Cần Thơ.

Những thuận lợi và khó khăn khi cải tiến chương trình Quang học

2.1.1. Thuận lợi

- Có chủ trương, Qui định của của Bộ, Trường

- Được sự quan tâm, ủng hộ của lảnh đạo Trường Bộ

- Nguồn nhân lực thực hiện đầy tâm huyết, khá nhất trí đồng lòng, quyết tâm cải tiến chương trình

2.1.2. Khó khăn

- Thiếu thời gian, kinh phí

- Thiếu thông tin về kinh nghiệm cải tiến chương trình

Một số yêu cầu cải tiến chương trình Quang học

- Chương trình đào tạo tín chỉ mới (3 tín chỉ) với lượng kiến thức đạt chuẩn của chương trình mà các trường tiên tiến trên thế giới đang đào tạo

- Chương trình đào tạo giúp rèn luyện tính năng động, sáng tạo của sinh viên

- Trước khi tiếp cận với chương trình, sinh viên có thông tin về cán bộ giảng dạy; về học phần cần phải học trước khi học học phần; về nội dung môn học, cách đánh giá, tài liệu, thời hạn học, lịch nộp bài (sinh viên tự xây dựng chương trình cá nhân phù hợp dựa trên chương trình khung của ngành đang học).

Các hoạt động cụ thể -thực hiện cải tiến chương trình Quang học

- Những bước thực hiện cơ bản hướng tới hoàn thiện chương trình 2009

Bước 1 : Thực hiện cải tiến theo chỉ đạo về cơ cấu giảm hệ số, có thảo luận, bàn luận trong nhóm giảng dạy

Bước 2: Lấy ý kiến sinh viện và cựu sinh viên- Tập huấn cán bộ Quản lý- Hội thảo

Bước 3: Hoàn chỉnh cải tiến chương trình đào tạo- Quang học năm 2009

- Xây dựng Tóm tắt môn học

- Đề cương môn học

Đề cương chi tiết của học phần giúp sinh viên có thông tin (xem phụ lục 1):Về môn học: tên môn học, mã số, số lượng tín chỉ, cụ thể về số lượng giờ lý thuyết, thực hành;Về giảng viên dạy; Về học phần tiên quyết: các môn học cần phải học trước khi học học phần; Về nội dung: Mục tiêu của học phần; Đề cương cụ thể trong từng chương, từng mục; Phương pháp giảng dạy; Đánh giá học phần; Tài liệu tham khảo

- Xây dựng Kế hoạch môn học

Kế họach môn học giúp sinh viên có thông tin về kế hoạch và nội dung rất cụ thể về môn học đối với nhóm lớp học của mình đang học

1. Mô tả môn học

- 2. Mục tiêu môn học Về kiến thức -Về kỹ năng
- 3. Phương pháp giảng dạy
- 4. Đánh giá môn học:
- Điểm họat động/ hiện diện trên lớp
 Kiểm tra giữa kì:..... lần
- Kiểm tra cuốí kì (hoặc làm Bài tập lớn)...
- Kế hoạch- nội dung cụ thể: Tuần- Chủ đề- Bài đọc và các tài liệu khác- Chuẩn bị +Nhiệm vụ học tập của sinh viên - Hình thức làm việc trên lớp
- Thời hạn nôp bài- địa điểm

2.4. Vài kết quả đạt được qua xây dựng Chương trình đào tạo Quang học

2.4.1. Kết quả của các hoạt động khảo sát ý kiến của sinh viên

-Nội dung chính của chương trình đào tạo Quang học:

- Chương 1: Mở đầu
- Chương 2: Giao thoa ánh sáng
- Chương 3: Nhiễu xạ ánh sáng
- Chương 4: Quang hình học
- Chương 5: Sự phân cực ánh sáng
- Chương 6: Truyền ánh sáng qua môi trường đẳng hướng
- Chương 7: Bức xạ nhiệt
- Chương 8: Tính chất lượng tử ánh sáng
- Chương 9: Hiện tượng quang học phi tuyến

-Kết quả khảo sát sự liên thông về kiến thức Vật lý Cao đẳng- Đại học

Về cơ bản có thể nói học phần quang học ở ngành sư phạm Vật lý- ĐHCT có tính liên thông kiến thức với chương trình Quang học ở THPT. Chỉ có một số ít phần là khác nhau (Phụ lục 2)

-Kết quả khảo sát ý kiến 150 sinh viên về học phần Quang (sinh viên đã học Quang học- tín chỉ)

a.Phần khảo sát chung

+Chương nào bạn có thể tự học ở nhà?

 Chương 1:
 69%;

 Chương 2:
 62%;

 Chương 4:
 62%;

 Chương 8:
 16%;

 Các chương còn lại:
 0%;

+ Theo bạn độ khó của học phần Quang học là? Dễ: 0%; Vừa: 53% Khó: 45%; Quá khó: 2%
+Sau khi học xong, lượng kiến thức bạn nắm vững? Từ 25-50%: 16% Từ 50-75%: 73% Trên 75%: 11%
b.Phần khảo sátđộ khó của từng nội dung chương trình

Kết quả (Xem bảng 1)

2.4.2. Thử nghiệm Xây dựng chương trình Quang học –Liên thông (chuẩn hóa Cao đẳng-Đại học gồm 40 tín chỉ)

• Về khối lượng: Chương trình phần Quang gồm 01 tín chỉ và nằm trong học phần Vật lý đại cương-Điện Quang (02 tín chỉ)

• Về nội dung : Ôn tập kiến thức cũ và bổ sung những kiến thức chưa có ở chương trình Cao đẳng

• Về phương pháp dạy- học: Học viên thực hiện seminar báo cáo về các nội dung lý thuyết- Chia nhóm giải bài tập

Biện pháp: hỗ trợ học viên chuẩn bị phương pháp học tốt : bố trí học phần đầu tiên chương trình là Phương pháp nghiên cứu Khoa học – Vật lý, giúp học viên biết tự học và nghiên cứu trình bày các công trình nghiên cứu khoa học trình bày báo cáo, tóm tắt khoa học,...

Giải pháp cải tiến trong dạy học Quang học - tín chỉ qua thống kê ý kiến

- Về phía người dạy:

Tạo điều kiện cho sinh viên tự học một số phần kiến thức tương đối đơn giản dễ hiểu, vừa tiết kiệm thời gian lên lớp vừa rèn luyện khả năng tự học cho sinh viên, nên có kiểm tra việc trả lời các câu hỏi, thực hiện các nhiệm vụ học tập;

Giao nhiệm vụ sinh viên báo cáo những phần đã đọc theo nhóm và là phần đánh giá điểm giữa kỳ. Cách làm này vừa rèn luyện cho sinh viên khả năng trình bày, hữu ích khi đi thực tập sư phạm, đồng thời giáo viên có thể kiểm tra mức độ nắm vững kiến thức của sinh viên, kịp thời điều chỉnh những sai sót của sinh viên;

Bảng 1: Kết quả tự đánh giá nội dung từng chương- phần Quang học của sinh viên

Nội dung khảo	Sinh viên tự đánh giá			
sát	Dễ	Vừa	Khó	Quá
				khó
Chương I. Mở	60%	36%	4%	0%
đầu				
Chương II. Sự	11%	73%	16%	0%
giao thoa ánh				
sáng				
Chương III.	6%	73%	16%	0%
Nhiễu xạ ánh				
sáng				
Chương IV.	2%	56%	40%	2%
Quang hình				
học				
Chương V. Sự	6%	34%	58%	2%
phân cực ánh				
sáng				
Chương VI.	7 %	40%	49%	4%
Truyền ánh				
sáng trong môi				
trường đẳng				
hướng				
Chương VII.	4%	43%	49%	4%
Bức xạ nhiệt				
Chương VIII.	6%	34%	51%	9%
Tính chất				
lượng tử ánh				
sáng				
Chương IX.	4%	7%	71%	18%
Hiện tượng				
quang học phi				
tuyến				

Chia nhóm sinh viên giải bài tập Giáo viên có thể chia lớp ra nhiều nhóm tạo điều kiện sinh viên rèn luyện cả kỹ năng bài tập và kỹ năng làm việc theo nhóm, tiết kiệm thời gian.

-Về phía người học: Đọc tài liệu, học tập tích cực, chủ động, sáng tạo; Ôn tập kiến thức theo từng chương sau khi học xong. Cách tóm tắt dễ hiểu nhất theo sinh viên là tóm tắt theo sơ đồ cây; Lập nhóm giải bài tập: hạn chế chán nản do không làm được bài, hiệu quả rất tốt

Kết quả: Qua phỏng vấn 100% ý kiến Giảng viên dạy ở học kỳ thử nghiệm hài lòng về khả năng tự học, tự nghiên cứu của sinh viên: chủ động, tích cực, sáng tạo và tiếp nhận tri thức tốt hơn so với các nhóm cùng ngành.

3. Kết luận – kiến nghị

Chủ trương đào tạo theo tín chỉ là hiệu quả trong đào tạo. Việc nghiên cứu lấy ý kiến người dạy, người học là cần thiết, góp phần quan trọng cho việc nâng cao chất lượng đào tạo. Dạy học theo tín chỉ nếu có sự đông thuận, phối hợp chặt chẽ giữa các họat động của người dạy và người học, sẽ vừa tăng chất lượng dạy- học, vừa tăng cường các kỹ năng Sư phạm, tự học, tự nghiên cứu, trình bày, báo cáo, làm việc nhóm, tính cộng đồng của sinh viên.

Tuy vậy, nếu có kinh phí, phải thực hiện tiếp tục mở rộng việc thu thập ý kiến, đánh giá của các đối tượng khác: cựu sinh viên, người quản lý, sử dụng sinh viên...

Tài liệu tham khảo

- 1. Lương Duyên Bình Vật lý đại cương NXB giáo dục -1998
- 2. Hoàng Xuân Dinh Quang học ĐHCần Thơ -2002
- 3. Huỳnh Huệ Quang học NXB giáo dục 1981
- 4. Nguyễn Hữu Khanh Quang học ĐHCT 2000
- 5. Nguyễn Thế Khôi Vật lý 11 nâng cao NXB giáo dục 2007
- 6. Nguyễn Thế Khôi Vật lý 12 nâng cao NXB giáo dục 2008
- 7. Lê Phước Lộc- Phân tích chương trình Vật lý PTTH- ĐHCT 1994
- 8. Đào Văn Phúc Vật lý 12 NXB giáo dục 2003
- 9. Ngô Quốc Quýnh Quang học NXB ĐH và trung học chuyên nghiệp 1972
- 10. Hoàng Hữu Thư Cơ sở Vật lý tập 6 NXB giáo dục 1998

* Các trang WEB:www.ctu.edu.vn/departments/daa/quyche/Bo_tinchi_2007.pdf ; www.moet.gov.vn ; .www.vatlysupham.com

Phụ lục1: Mẫu Đề cương chi tiết thực hiện năm 2008 tại Đại học Cần ThơBỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠOĐỀ CƯƠNG CHI TIẾT HỌC PHẦNTRƯỜNG ĐẠI HỌC CẦN THƠĐẾ CƯƠNG CHI TIẾT HỌC PHẦN



Học phần: tên tiếng Việt tên tiếng Anh

- Mã số:
- Số Tín chỉ:
- + Giờ lý thuyết:
- + Giờ thực hành/bài tập/đồ án/...:

1. Thông tin giảng viên

Tên giảng viên: (ghi rõ học vị, học hàm) Tên người cùng tham gia giảng dạy:(ghi rõ học vị, học hàm) Đơn vị:

Điện thoại:

E-mail:

2. Học phần tiên quyết: (học viên cần phải học phần nào trước đó- ghi mã số)

3. Nội dung

- **3.1** . Mục tiêu: (học viên sẽ được lĩnh hội những gì?, có được kỹ năng gì sau khi học?, hiểu biết gì sau khi học? vận dụng vào những học phần/lĩnh vực gì?)
- **3.2. Phương pháp giảng dạy:** (lý thuyết, tình huống, tham quan, bài tập...? Có thể đưa ra tỷ lệ giờ cụ thể)

3.3. Đánh giá môn học: mỗi học phần gồm tối thiểu 2 phần đánh giá trong các phần: phần thực hành, đánh giá nhận thức, thảo luận, chuyên cần, kiểm tra giữa kỳ, đồ án, thi kết thúc. Phần thi kết thúc là bắt buộc phải có và chiếm tỷ lệ không dưới 50%.

50%)

- Thực hành	%
- Kiểm tra giữa kỳ:	%
- Đồ án	%
- Chuyên cần	%
- Thi kết thúc	% (tỷ lệ không dưới

4. Đề cương chi tiết: (nêu những vấn đề chính học viên sẽ được học tập và trao đổi)

Nội dung	Tiết – buổi
Chuong: 1	5t
1.1	

5. Tài liệu của học phần: (liệt kê hiện có giáo trình, bài giảng, sách chuyên khảo, tham khảo? *Ngày..... tháng... năm*

 Duyệt của đơn vị
 Người biên soạn

 *Phụ lục 2: Các nội dụng khác nhau giữa, chượng trình Quang học CĐ Vật lý kỳ

**Phụ lục 2: Các* nội dung khác nhau giữa chương trình Quang học CĐ Vật lý kỹ thuật- Cần Thơ và chương trình Sư phạm Vật lý- ĐH Cần Thơ

Bảng 2: So sánh nội dung Phần Quang hình học (trích)		
Cao đẳng Vật lý kỹ thuật Cần Ngành Sư phạm Vật lý, ĐHCT		
Thơ		
	- Nguyên lý về tính thuận nghịch của chiều truyền ánh	
	sáng.	
	- Sợi quang, cáp quang, thông tin bằng sóng ánh sáng	
	dùng sợi quang.	
	 Lưỡng chất phẳng, bản mặt song song. 	

Bảng 3: So sánh nội dung Phần Quang học vật lý (trích)

Cao đẳng Vật lý - kỹ thuật	Ngành Sư phạm Vật lý, ĐHCT
Cần Thơ	
	- Ảnh hưởng của kích thước nguồn lên hiện tượng giao
	thoa.
	- Giao thoa nhiều chùm tia.
	- Nhiễu xạ tia X.
	- Năng suất phân giải của các dụng cụ quang học.
	- Holography.
	- Môi trường có hệ số hấp thụ âm

SOME WAYS IN ENVIRONMENTAL EDUCATION AFTER TEACHING PHYSICS OF THE TENTH CLASS

Nguyễn Thị Thu Thủy, Dương Bích Thảo, Đỗ Thị Phương Thảo, Nguyễn Hồng Nhung

Đại học Cần Thơ

1. Đặt vấn đề

Môi trường và sự phát triển bền vững có liên hệ chặt chẽ. Hoạt động của con người gây nhiều ảnh hưởng đến môi trường (MT). Mỗi chúng ta trong ngành giáo dục cần là một thành viên tham gia giáo dục môi trường (GDMT). Ngoài giờ học chính khóa lồng ghép giáo dục bảo vệ MT, việc thiết kế nội dung mô đun và giảng dạy các mô đun Vật lý –MT sau các giờ học Vật lý cũng giúp giáo viên dạy Vật lý có thể tiếp tục tuyên truyền, vận động bảo vệ MT. Vài hoạt động GDMT ngoài giờ lên lớp Vật lý 10 đã được chúng tôi thực hiện thử nghiệm tại TP.Cần Thơ.

2. Vài biện pháp thử nghiệm giáo dục môi trường ngoại khoá dựa trên nội dung vật lý lớp 10

Nhiều nội dung chương trình Vật lý 10 liên quan đến môi trường và GDMT có thể thực hiện ngoài giờ lên lớp với nhiều hình thức ngoại khóa: lao động nhẹ, sinh hoạt chi đoàn, làm báo tường ...

Ưu điểm của hoạt động ngoài giờ lên lớp ngoại khóa: Học sinh có điều kiện hiểu sâu hơn các kiến thức Vật lý, ham thích học Vật lý; Giáo viên có điều kiện khai thác nội dung sâu hơn, thực tế hơn.

2.1. Hoạt động dạy ngoại khóa Vật lý - GDMT với môđun "Các định luật bảo toàn"

Chúng tôi đã thử nghiệm hình thức tiết học ngoại khóa: "vừa học vừa chơi", rất bổ ích, gia tăng kiến thức, nhưng không gây áp lực cho học sinh trong GDMT tại trường Trung học phổ thông (THPT) Nguyễn Việt Hồng -TP Cần Thơ

2.1.1. Nguyên tắc chuẩn bị và phương pháp thực hiện buổi ngoại khóa

Nguyên tắc:

- Sử dụng nhiều hình ảnh minh họa để các em tự khám phá nêu lên vấn đề.

- Dành cho các em nhiều thời gian thảo luận, trả lời câu hỏi theo nhóm.

- Tạo không khí nhẹ nhàng, thân thiện, tránh gây áp lực cho học sinh.

- Khuyến khích những câu trả lời hay bằng cách tặng những món quà nhỏ cho nhóm có những câu trả lời thảo luận hay.

- Dành một số phút cuối cho mục đố vui có thưởng để củng cố kiến thức.

Thực hiện dạy ngoại khóa về các định luật bảo toàn và GDMT:

- *Bài giảng:* Dùng PowerPoint làm phương tiện hỗ trợ dạy học, lưu ý sử dụng ngôn ngữ ngắn gọn, chọn lọc, nhiều hình ảnh minh họa tránh gây nhàm chán cho học sinh và phải được chuẩn bị theo đúng các nguyên tắc, mục tiêu đề ra.

Ví dụ: Đưa các hình ảnh gợi ý tốt để học sinh tự nhận diện những dạng năng lượng đặc trưng, tiết kiệm; Dùng những hình ảnh, có tính phê phán cao và học sinh tự nêu ra Giải pháp để tiết kiệm điện nước (phụ lục 1)

- Nội dung: Khái niệm năng lượng, định luật bảo toàn năng lượng; các nguồn năng lượng và việc sử dụng cùng những ảnh hưởng đối với MT; Sự cạn kiệt các nguồn năng lượng; khai thác các nguồn năng lượng mới, sạch đối với MT, vô tận

- Phương pháp giảng dạy: Báo cáo, thảo luận nhóm, đàm thoại gọi mở

Các dụng cụ hỗ trợ khác: Những bảng thảo luận của các nhóm; Các tờ giấy nhiều màu sắc, bút lông, băng keo 2 mặt để học sinh viết câu trả lời và dán lên bảng của nhóm (giúp học sinh trình bày ý tưởng của nhóm sau khi thảo luận); Một số phần quà nhỏ (bánh kẹo, viết, tập v.v...để kích thích sự hăng hái làm việc, đạt kết quả cao); Chuẩn bị bàn ghế theo kiểu thảo luận nhóm;

2.1.2. Kết quả

Qua tiết ngoại khóa tại Trường THPT Nguyễn Việt Hồng:

+ Học sinh đã tham gia thảo luận rất hào hứng và nhiệt tình, đã đưa ra nhiều giải pháp rất cụ thể tiết kiệm điện nước (tắt điện nước khi không cần thiết, sử dụng thiết bị tiết kiệm điện, hạn chế sử dụng thiết bị công suất cao vào các giờ cao điểm, thay các vòi nước không khóa được nước tốt, ...

+Học sinh đặt câu hỏi và quan tâm đến các lọai nhà máy điện, hướng phát triển, giải pháp năng lượng điện tương lai của Việt nam

Qua thống kê các phiếu thăm dò ý kiến, quan sát, phỏng vấn: các em hiểu rõ hơn các loại nhà máy điện, các loại nhiên/ nguyên liệu cung cấp cho nhà máy điện , nguồn nhiên liệu nào dễ bị cạn kiệt; Ý thức tiết kiệm điện, nước tăng, đưa nhiều giải pháp cụ thể tiết kiệm điện nước và cải thiện môi trường xung quanh

2.2. Hình thức thi hùng biện và thi thời trang tái chế, thời trang xanh với mô đun "Vật lý và môi trường"

2.2.1. Kế hoạch thực hiện

Đối tượng: Toàn thể học sinh đã học Vật lý 10 THPT Lý Tự Trọng- TP Cần Thơ; tự nguyện đăng ký tham gia

Nội dung cuộc thi: Thi thuyết trình về các vấn đề Vật lý có liên quan đến môi trường; Thi thời trang tái chế và thời trang xanh (Người dự thi tự chọn)

Yêu cầu trình bày: Thuyết trình các vấn đề Vật lý- MT, cảnh báo về các hiểm họa môi trường đã, đang và sẽ diễn ra, "*em sẽ làm gì có thể cải thiện được vấn đề mà em đã thuyết trình*" (yêu cầu sản phẩm thiết thực, chất lượng, giải pháp khả thi) (phụ lục 2)

Chấm thi cấp trường: Sơ tuyển và chung kết

2.2.2 Phương pháp thực hiện

Phối hợp cùng Ban Giám hiệu, giáo viên trường, có treo băng rôn quảng cáo về cuộc thi, gởi thư mời các Trường có liên quan trong Tổ chức, vấn đề GDMT; Sở Giáo dục đào tạo, Các đơn vị báo, đài địa phương tham dự buổi thi chung kết.

Vòng sơ tuyển: Có nhận xét, góp ý nội dung, hình thức trình bày cho mỗi tiết mục dự thi của các thành viên Ban Giám khảo để cải thiện chất lượng của tiết mục.

2.2.3 Kết quả thu được

Các vấn đề Vật lý- MT được học sinh trình bày một rất cách rõ ràng, nhiều hình minh họa thú vị được chọn lọc kỹ lưỡng (Sự nóng lên toàn cầu, Giảm khí thải, Hiệu ứng nhà kính, Sử dụng năng lượng sạch,..). Nhiều minh chứng cho thấy rõ hơn về vấn đề Ô nhiễm MT gia tăng (Con người hắt hơi nhiều hơn, Động vật di chuyển nơi cư trú, Sự biến mất ao hồ, Các dãy núi nhô cao hơn, Ngập lụt, cháy rừng thường xuyên hơn,..).

Các em đã có những giải pháp rất thiết thực bảo vệ MT sống và tiết kiệm nhiên liệu (Sử dụng pin mặt trời, pin nhiên liệu hydro; Sử dụng năng lượng địa nhiệt, thủy triều; Cần áp dụng thuế phát thải chất ô nhiễm; Cần có chính sách dân số phù hợp; Cần chấm dứt nạn đốt và phá rừng;...)

Các em đã nêu lên nhiều suy nghĩ mới, cụ thể, hữu ích cho việc bảo vệ MT (*Tất cả không đứng ngòai cuộc, phải tham gia bảo vệ MT, tuyên truyền vấn đề MT một cách bền bỉ; Khi đăng*

ký tham gia cuộc thi này, em nghĩ rằng em tham gia cho vui vì em rất thích môn Vật lý. Tuy nhiên, càng làm, càng tìm hiểu vấn đề, em càng cảm thấy kinh hoàng trước những gì đang diễn ra cho trái đất thân yêu của chúng ta, cho cuộc sống và tương lai của con người...hãy chung tay góp sức bảo vệ MT ...)

Bài báo "*Hành động ngay hoặc không bao giờ*", bài đăng trang 11- Báo Tuổi trẻ ngày 11/5/2008 (phu lục 3) cũng là một minh chứng hùng hồn cho kết quả của cuộc thi.

2.3. Bài học kinh nghiệm

- Lực lượng giáo viên nếu được hỗ trợ, quan tâm của lãnh đạo nhà trường sẽ là lực lượng tham gia giáo dục môi trường một cách hiệu quả

- Học sinh nếu được tham gia các hoạt động GDMT vui tươi, phù hợp sẽ được bổ sung kiến thức và tham gia bảo vệ môi trường một cách tự nguyện; Qua hoạt động GDMT, ngoài tăng sự hiểu biết, ý thức bảo vệ môi trường, học sinh còn phát triển trí thông minh sáng tạo, tính độc lập trong học tập, kỹ năng nói trước công chúng, năng khiếu thẩm mỹ, hiểu biết xã hội và đoàn kết cộng đồng; Mỗi học sinh được GDMT tốt sẽ là thành viên của lực lượng GDMT

3. Kết luận

GDMT thông qua hình thức ngọai khóa sau giờ học Vật lý 10 là biện pháp phù hợp, thiết thực và đạt hiệu quả. Hoạt động GDMT giúp học sinh vừa hào hứng, tăng cường tính tự giác trong nhận thức các vấn đề môi trường, tham gia bảo vệ MT, vừa phát triển phẩm chất, rèn luyện nhân cách, vừa trở thành nhà GDMT mới.

Thiết kế và giảng dạy các mô đun Vật lý –MT với các hình thức, biện pháp thực hiện phù hợp với GDMT là nhiệm vụ của Giáo viên Vật lý: cùng học sinh hiểu biết hơn về MT và cùng nhau Bảo vệ MT

Tài liệu tham khảo

- 1. Bộ giáo dục và đào tạo- Dự Án Quốc gia VIE –Chương trình phát triển Liên hợp quốc, Các hướng dẫn chung về giáo dục môi trường- Hà nội, năm 1998
- 2. Bộ giáo dục và đào tạo- chương trình phát triển của Liên hiệp quốc UNDP & DANIDA, Thiết kế mẫu một số modul Giáo dục môi trường ở trường Phổ thông, Hà Nội 2003
- Chương trình nghị sự của Việt Nam, Định hướng chiến lược phát triển bền vững ở Việt Nam,
 Hà nội, năm 2004
- 4. Nguyễn Đức Khiển, Môi trường và phát triển, NXB Khoa học Kỹ thuật, năm 2001
- 5. Lê Phước Lộc, *Lí luận dạy học Vật lý*, Đại học Cần Thơ, năm 2004.

<u>1.Phu luc 1</u>:



Hình 1: Một Hình ảnh đã sử dụng cho tiết giảng: giải pháp tiết kiêm điện -



Hình 2: Học sinh lớp 10A trường THPT Nguyễn Việt Hồng tham gia thảo luận trong buổi ngoại khóa ngày 14/12/2007

<u>2.Phụ lục 2</u>: Thông báo và chương trình của câu lạc bộ Vật lýCâu lạc bộ Vật lý Trường chương trình câu lạc bộ Vật lý - Trường THPT Lý Tự trọng

<u>THÔNG BÁO</u>

CUỘC THI TÌM HIỂU VỀ "VẬT LÝ VÀ MÔI TRƯỜNG"

Nhằm nâng cao tinh thần bảo vệ môi trường của chúng ta, câu lạc bộ Vật lý tổ chức 2 cuộc thi:

1. <u>Thi thuyết trình về các vấn đề Vật lý có liên quan đến môi trường</u>

- Thời gian trình bày: 5 8 phút/ 1 chủ đề
- Các chủ đề gợi ý (HS có thể chọn 1 trong các chủ đề sau hoặc tìm chủ đề khác):
 - Hiệu ứng nhà kính
 - Sự nóng lên toàn cầu
 - Các dạng thiên tai: Sóng thần, động đất,bão, lũ...
- Ô nhiễm môi trường đất, nước, khí, tiếng ồn: (rác thải, khí độc hại dùng trong các dụng cụ gia đình: tủ lạnh, máy lạnh, thực phẩm; bụi, khí thải từ động cơ...)
- Các nguồn năng lượng đang cạn kiệt và các nguồn năng lượng sạch...
 - Gợi ý nội dung cần trình bày:
 - Từ đâu các em có ý tưởng này (SGK, báo chí, truyền hình, hoàn cảnh thực tế ...)
 - Trình bày những ý chính về vấn đề mà em chọn thuyết trình
 - Bày tỏ thái độ, cảm nghĩ, và những việc mà em nên làm để có thể cải thiện vấn đề.
 - HS có thể minh họa bằng Powerpoint, kịch, thời trang, múa v.v...

- Thang	Nội dung trình bày:	Diễn đạt: 2	Minh họa, trực quan:	Giải pháp: 2
diêm: 10	4 đ	đ	2 đ	đ

2. <u>Cuộc thi</u>

thời trang tái chế, thời trang xanh

- Thời gian: 5 phút/ 1 chủ đề;
- Các trang phục có thể thực hiện: quần áo, giày dép, nón, túi xách, vật dụng gia đình v.v...
- Gợi ý: sử dụng các vật liệu đã qua sử dụng như chai nhựa, lon nước ngọt, ống hút, lá cây khô, vỏ bao bánh kẹo, bịch nylon, đĩa CD hỏng, bao tải...

- Thang điểm: 10	Tính thẩm mỹ: 4 đ	Khả năng dụng trong tế: 2 đ;	ứng thực	Vật liệu sử dung: 1 đ	Tính vui nhôn: 1 đ	Phong cách biểu diễn: 2 đ:
£ .	i u	to. 2 d,		uung. 1 u	iniții. 1 u	u,

* ĐỐI TƯỢNG

THAM GIA: Toàn thể HS trong trường, đăng ký cá nhân hoặc theo nhóm

Liên hệ đăng ký: Tại..... từ ngày ra thông báo đến hết ngày

2

Thời gian tổ chức CLB: Tại

<u>3.Phụ lục 3</u>: Một số hình ảnh về Câu lạc bộ Vật lý tại THPT Lý Tự Trọng 12/2007 và kết quả



Hình 3: Tiết mục thời trang túi xách "Hoa nắng" của nhóm "Crazy Girls" - Giải nhất Thời trang tái chế- 15/12/2007- THPT Lý Tự Trọng



Hình 4: Kết quả ý thức học sinh PTTH Lý Tự Trọng về Bảo vệ môi trường sau giờ lên lớp-BàiHành động ngay hoặc không bao giờ -báo Tuổi trẻ 11/5/2008 trang 11

PHÀN MỀM TỔNG HỌP ĐỀ TRẮC NGHIỆM

Giang Văn Phúc^a, Lê Văn Hiếu^b, Huỳnh Thành Đạt^b

^{a)} Đại Học An Giang, An Giang ^{b)} Đại Học KHTN, Đại Học Quốc Gia Tp HCM *E-mail: gvphuc@gmail.com*

Tóm tắt: Khuynh hướng kiểm tra đánh giá ở nước ta hiện nay và sau này là kiểu trắc nghiệm nhiều lựa chọn. Một phần mềm tổng hợp đề trắc nghiệm là cần thiết cho các giảng viên và giáo viên.

Hiện nay, cũng đã có một vài phần mềm nhắm đến nhu cầu này. Tuy nhiên, chúng còn bất tiện và kém thân thiện với người dùng.

Bài viết này giới thiệu một phần mềm tổng hợp đề trắc nghiệm nhiều lựa chọn. Nó được viết trong môi trường Visual Basic và loại tập tin được dùng là tập tin văn bản kiểu winword. Do đó, nó rất thân thiện và dễ sử dụng. Thêm vào đó, phần mềm cũng được cài đặt một số tính năng mạnh như hỗ trợ câu hỏi dạng close test, cố định trật tự câu hỏi và hỗ trợ nhiều dạng câu trả lời. Phần mềm hoạt động tốt trên hầu hết các máy tính sử dụng hệ điều hành Windows có phiên bản từ Win-me trở lên

Từ khóa: trắc nghiệm nhiều lựa chọn, phần mềm tổng hợp.

1. Giới thiệu

Trong xu hướng trắc nghiệm hóa trong thi cử hiện nay và trong tương lai nhiều năm sau ở nước ta, một hệ thống phần mềm soạn thảo và tạo đề thi trắc nghiệm là nhu cầu cần thiết cho nhiều giảng viên, giáo viên và học sinh trong cả nước. Hiện nay, có một vài phần mềm trắc nghiệm đang lưu hành cũng đã đáp ứng được phần nào nhu cầu trên. Qua sử dụng thử và tham khảo ý kiến của nhiều người đã sử dụng qua các phần mềm này, mặc dù có nhiều lợi ích nhưng chúng vẫn còn một số hạn chế thiết yếu ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả của công việc soạn đề, chất lượng đề của giáo viên và kết quả học tập học sinh. Tiêu biểu như soạn thảo kém linh họat và chưa thân thiện làm người dùng mất nhiều thời gian và công sức, đề thi mà các phần mềm này tổng hợp được có cấu trúc chưa đạt chuẩn trắc nghiệm, người dùng lệ thuộc hòan tòan vào chương trình soạn thảo và không quản lý được tiến trình tạo đề,...[10]

Trong bối cảnh đó, dễ dàng thấy rằng hiện nay các giáo viên, giảng viên cần một hệ thống phần mềm mới, tiện dụng và hiệu quả hơn. Vì vậy, nhóm nghiên cứu đã xây dựng Bộ phần mềm trắc nghiệm nhằm khắc phục các hạn chế trên và còn nhắm đến mục tiêu triển khai sử dụng trong tất cả các môn học ở mọi bậc học đồng thời định hướng tổng hợp đề từ ngân hàng đề. Bộ phần mềm mang tên "Bộ Phần Mềm Trắc Nghiệm AGU" gồm 03 phần mềm họat động riêng rẽ theo cùng một cấu trúc dữ liệu: Biên soạn đề trắc nghiệm, Thi trắc nghiệm và Luyện thi trắc nghiệm. Phần tiếp theo sẽ trình bày về phần mềm Biên soạn đề trắc nghiệm.

2. Thực nghiệm lập trình

Chọn lựa dạng thức phôi đề và cấu trúc đơn vị câu

Đa số các phần mềm đang lưu hành sử dụng loại tập tin dữ liệu *.rtf hoặc *.xml do các dạng này thuận lợi cho việc truy xuất và giao tiếp dưới hình thức .html và web. Tuy nhiên, các loại tập tin dữ liệu có một số hạn chế nhất định như việc hiển thị công thức tóan

Câu 01.	Phần câu dẫn
Dự trữ	Tùy chọn đúng
Dự trữ	Tùy chọn nhiễu
Dự trữ	Tùy chọn nhiễu
Dự trữ	Tùy chọn nhiễu
Đáp án	А
Dự trữ	Loại câu (17)
Dự trữ	Thông tin về tác giả và cập nhật

Hình 1: cấu trúc đơn vị câu

học, hóa học, ... và khó trình bày hình thức giao diện thân thiện với người dùng. Một điểm bất tiện phổ biến ở một số phần mềm trắc nghiệm đã lưu hành là trong khi biên soạn phải sử dụng nhiều ký tự đặc biệt [8] như #, *, \oplus , \otimes , \$... để đánh dấu các bộ phận của đề làm cho người dùng rất bối rối, ngoài ra các ký tự trên còn phải được sử dụng trong các đề thi của những môn khác như Tóan cao cấp, Vật lý đại cương,... Do đó, khác với các phần mềm đang lưu hành, sau khi xem xét cân nhắc, các tác giả đã chọn sử dụng tập tin dạng *.doc.

Lựa chọn này giúp cho các khai thác tiếp theo rất thuận lợi vì sẽ tận dụng được khả năng sử dụng mã phong phú của Winword và tận dụng được các đề thi đã được các tác giả biên soạn trước đó mà ít phải sửa đổi đồng thời tạo khả năng lập trình tổng hợp đề từ một ngân hàng đề rộng lớn gồm nhiều môn học, chủ đề, chương, bài, ... gồm hằng ngàn câu hỏi với các độ khó khác nhau cho từng câu. Vì vậy, Bộ phần mềm trắc nghiệm



Hình 2: Mẫu phôi đề

AGU sử dụng được với cả công thức, hình vẽ, Nga ngữ, Pháp ngữ, Hoa ngữ và Khmer ngữ đồng thời sử dụng được với tất cả các môn học kể cả các môn chuyên ngành như Nông học, Kinh tế, Địa chất,...

Sau khi chọn lựa dạng phôi đề, tiếp theo, chúng tôi phải nghiên cứu để chọn cấu trúc của câu hỏi sao cho lập trình tổng hợp dễ dàng mà vẫn thuận lợi và thân thiện với người dùng. Chúng tôi đã chọn đối tượng table của winword làm đơn vị câu. Mỗi câu chứa trong một table với 02 cột và 08 dòng theo dạng như hình 01. Trong đó, các ô dự trữ dùng chứa các thông tin dự kiến sẽ sử dụng bổ sung trong những xử lý nâng cấp trong tương lai như độ khó, mã số câu ...

Từ đó, phôi đề được chọn có cấu trúc như hình 02.

Đối với các dạng câu hỏi khác nhau, chúng tôi đã tham khảo ý kiến của người dùng và tổng kết các dạng câu hỏi như sau:

Nhóm 0: Câu bình thường.

Nhóm 1: có chứa *gồm cả a, b, c*; *a, b, c đều đúng*; hoặc *a, b, c đều sai*; *một kết quả khác* Đáp án đúng nằm ở A, B hoặc C.

Nhóm 2: có chứa *gồm cả a, b, c*; *a, b, c đều đúng*; *a, b, c đều sai* hoặc *một kết quả khác* Đáp án đúng nằm ở tùy chọn D.

Nhóm 3: có chứa cả hai phát biểu: a, b đều đúng và a, b đều sai.

Đáp án đúng nằm ở tùy chọn A hoặc B.

Nhóm 4: có chứa *a*, *b đều đúng* và *a*, *b đều sai*. Đáp án đúng nằm ở tùy chọn C.

Nhóm 5: có chứa *a*, *b đều đúng* và *a*, *b đều sai*. Đáp án đúng nằm ở tùy chọn D.

Nhóm 6: có chứa *a*, *c đều đúng* hoặc *a*, *c đều sai*. Đáp án đúng nằm ở tùy chọn D.

Nhóm 7: có chứa b, c đều đúng hoặc b, c đều sai. Đáp án đúng nằm ở tùy chọn D.

Đặc điểm nhóm của mỗi câu được ghi ở cột 2 dòng 7 của mỗi câu. Chương trình phần mềm sẽ dựa vào thông tin này để xử lý riêng cho mỗi câu.

Hoạt động chung của phần mềm



Hình 3: giao diện của phần mềm



Hình 4: Giao diện trình bày đề đã tổng hợp và đang giảm trang. Đáp án đúng được đổi màu để người dùng dễ theo dõi.

Giao diện của phần mềm được trình bày trong hình 03.Phôi đề được chọn lọc từ ngân hàng hoặc biên tập trực tiếp sẽ được tải vào phần mềm. Lúc này các thông tin của phôi như số câu, đặc điểm của từng câu sẽ được thống kê (2) và phôi được hiển thị trên một giao diện winword (0) để người dùng quan sát. Trật tự ban đầu của các câu được thông báo trên một text box (1) trong giao diện của phần mềm. Tiếp theo, chương trình sẽ tính tóan, kiến tạo và trình bày một sơ đồ phân bố ngẫu nhiên các câu hỏi (1) và câu trả lời (3). Nếu người dùng chưa hài lòng, có thể yêu cầu một kiến tạo ngẫu nhiên khác cho đến khi hài lòng. Về sơ đồ câu trả lời, mặc dù được phân bố ngẫu nhiên nhưng vẫn đảm bảo mỗi tùy chọn đúng chiếm xấp xỉ ¼ số câu hỏi, đây là một trong các nguyên tắc cơ bản trong phối trí đề. Khi thực hiện tổng hợp, đề được tổng hợp theo sơ đồ đã định theo đúng dạng thức chuẩn và cuối đề có đáp án đề. Kết quả tổng hợp được hiển thị trên một giao diện winword khác như hình (4). Bây giờ, chỉ cần lưu đề (dùng nút lệnh lưu đề của

phần mềm) và đặt tên theo ý muốn. Làm tương tự nhiều lần, ta có rất nhiều mẫu đề khác nhau không giới hạn số lượng. Font chữ thường dùng thuộc nhóm mã Unicode. Tuy nhiên, phần mềm làm việc được trên tất cả các font và các bảng mã mà Winword hỗ trợ.

Đặc biệt, các tác giả đã cài đặt chức năng cố định đề (4). Chức năng này tạo ra mẫu đề có một số câu hỏi, thuộc một đoạn chọn trước bất kỳ, không thay đổi thứ tự phân bố câu, nhưng khác nhau về phân bố tùy chọn đáp án cho mỗi câu. Những mẫu đề này sẽ rất thuận lợi cho loại câu hỏi Anh ngữ close test và việc soạn đề dạy luyện thi đại học do khi hướng dẫn giải bài, trật tự các câu hỏi giống nhau, nhưng hai đề kế cận có mẫu trả lời khác nhau. Do đó, trong khi học viên làm bài luyện thi vẫn có độ khách quan.

Một chức năng phụ cũng được cài đặt vào phần mềm là chức năng giảm trang (5) dùng để điều chỉnh các câu trả lời ngắn thành hai dòng để giảm thiểu số trang in.

Lập trình phần mềm và thuật toán xử lý tổng hợp đề

Chương trình được viết trên môi trường Visual Basic 2003 với tập thư viện hàm Dotnet Framework 1.1. Như vậy, chương trình có thể hoạt động trên các phiên bản Window me trở lên và các phiên bản Dotnet Framework nâng cấp. Giao diện tương tác được Việt hóa hoàn toàn bằng phông chữ Arial thuộc nhóm mã Unicode của window.

Chương trình được viết theo trình tự logic sau:

- Bắt đầu chương trình, tải tập tin phôi đề, xác định số câu có trong phôi, xác định loại của từng câu (được đánh dấu gồm: không đánh dấu, 1, 2, 3, 4, 5, 6 và 7 ứng với các nhóm câu hỏi đã trình bày).
- Người dùng đưa vào các thông tin về số các câu cần cố định nếu có.
- Để tạo ra bảng phân bố câu hỏi, sử dụng hàm ngẫu nhiên để tiến hành đảo các câu hỏi với số lần nhiều hơn số câu hỏi và tiến trình này có thể lặp lại tùy theo chọn lựa của người dùng. Kết quả được lưu vào mảng 1. Ở bước này, thông tin về số câu cần cố định phải được xem xét để cố định trật tự ban đầu của các câu đó, nếu cần. Xuất danh sách đảo câu để người dùng chọn lựa.
- Để tạo ra bảng phân bố câu trả lời, thực hiện xáo trộn trên từng câu hỏi một và có tính đến đặc trưng của mỗi câu hỏi. cụ thể dựa trên số liệu về loại câu của cấu trúc đơn vị câu, mỗi trường hợp phải xử lý như sau:

Loại câu

- 0: đảo đáp án bình thường
- 1: cố định tùy chọn 4, chọn xáo trộn là 3 câu a,b,c.
- 2: gán đáp án là D. Khi tổng hợp cố định tùy chọn 4, chọn số xáo trộn là 3.
- **3:** cố định tùy chọn 3 và 4, chọn xáo trộn là a, b.
- 4: gán đáp án C, cố định tùy chọn 3 và 4, chọn xáo trộn là a, b.
- 5: gán đáp án D, cố định tùy chọn 3 và 4, chọn xáo trộn là a, b.

6: gán đáp án D cố định tùy chọn 2 và 4, chọn xáo trộn là a, c.

7: gán đáp án D, cố định tùy chọn 1 và 4, chọn số xáo trộn là b, c.

Kết quả xử lý được lưu vào mảng 2.

- Xuất danh sách đảo tùy chọn ở mảng 2 để người dùng chọn lựa.
- Dựa theo hai mảng trên, chương trình quét từng câu hỏi, xáo trộn và chuyển vào một tập tin winword hiển thị trên màn hình, người dùng có thể xem xét và sửa đổi. Đáp án được ghi vào cuối tập tin đề.
- Duyệt qua tập tin mới thành lập, nếu câu nào có các đáp án ngắn thì chuyển lên thành hai dòng.
- Lưu tập tin vào thư mục thích hợp và tự động trở lại chế độ tạo đề. Tiếp tục tạo các phiên bản đề khác, số lượng không hạn chế và không lặp lại.
- Tải một phôi đề khác để tiếp tục công tác hoặc kết thúc chương trình.

Việc sao chép đề từ tập tin phôi sang tập tin đích được thực hiện thông qua clipboard và nhờ hệ thống hàm của thư viện Dotnet 2.0 và do vậy, chương trình tự động được nâng cấp theo các phiên bản khác nhau của Window và của Dotnet.

Lưu đồ của chương trình được trình bày ở hình 05.



3. Kết quả và bàn luận

Phần mềm Biên soạn đề trắc nghiệm AGU trong và sau khi hòan thành đã được các giảng viên trong bộ môn sử dụng thử và góp ý để hoàn thiện.Kết quả phản hồi cho thấy:

- Phần mềm hoạt động chính xác và ổn định.
- Giao diện hòan toàn tiếng việt đã tạo sự thân thiện cho phần mềm.
- Đa số các thao tác không cần thiết đã được phần mềm hạn chế nên sử dụng rất dễ dàng.
- Tốc độ tạo đề được ghi nhận chung là cỡ 50 giây cho một đề gồm 50 câu trên máy P3 1.7GB, một tốc độ nhanh đáng kể.
- Tiện nghi cố định đề và giảm trang làm tăng thêm phần hấp dẫn đối với người dùng.

Ngoài ra, các tác giả còn nhắm đến mục tiêu cao hơn là xây dựng mô hình ngân hàng đề khai thác bằng phần mềm tổng hợp đề từ ngân hàng sẽ được giới thiệu trong một dịp khác.

4. Kết luận

Chúng tôi đã hoàn thành Phần mềm Biên soạn đề trắc nghiệm AGU tương thích hoàn tòan với Winword, có dung lượng nhỏ cỡ 20MB, gọn nhẹ, dễ mang chuyển, người dùng dễ dàng cập

nhật thông tin bằng ứng dụng winword.

Phần mềm Biên soan đề trắc nghiêm AGU hoat đông trên môi trường windows Me và các đó. CPU P3 trở lên và đô phân phiên bån sau giải màn hình 1024 x 768 –16 bit.

Phần mềm này họat động tường minh và sẵn sàng cho người dùng can thiệp nếu cần, là một phần mềm cần cho các giáo viên và giảng viên đại học.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm tạ GSTS Võ Tòng Xuân đã có các hỗ trợ quí báu và những góp ý xác đáng để nhóm nghiên cứu chúng tôi xây dựng và hoàn thiện phần mềm này.

Tài liệu tham khảo

- 1. Bloom B.J. et al, *Handbook on* Formative *and Summative Evaluation of Student Learning*, McGraw Hill Book Co.inc., 1971.
- 2. Công ty Tư vấn và Phát triển Công nghệ, *Bộ phần mềm Trắc Nghiệm Ôn Thi Đại Học-* (sản phẩm đã nhận được bằng khen giải thưởng Sao Khuê do Hiệp hội doanh nghiệp phần mềm Việt Nam) website: http://www.adcomvn.com/
- 3. Lâm Quang Thiệp, GS.TSKH, VN cần áp dụng khoa học về đo lường trong giáo dục.htm,VietNamNet cập nhật 15/10/2005.
- 4. *Trắc nghiệm khách quan*, khách quan Bách khoa toàn thư mở Wikipedia tiếng Việt.htmonline
- 5. Vũ Trọng Nghị, Đánh giá kết quả học tập bằng việc xây dựng bài trắc nghiệm khách quan với sự trợ giúp của công nghệ thông tin nhằm nâng cao chất lượng dạy học, online cập nhật 05/03/2005
- 6. Dương Thiệu Tống, TS Giáo dục học, *Trắc nghiệm và đo lường thành quả học tập*, nhà xuất bản KHXH, năm 1995.
- Đỗ văn Thông, Vấn đề độ khó của bài trắc nghiệm giáo dục, tập san Thông Tin Khoa Kọc, Đại Học An Giang

Phần mềm tham khảo

- 1. Phạm Văn Trung, Phần mềm trắc nghiệm (bản giới thiệu, free dowload):Setup46Demo.zip, (Freeware).
- Công ty Tư vấn và Phát triển Công nghệ, Bộ phần mềm Trắc Nghiệm Ôn Thi Đại Học, sản phẩm đã nhận được bằng khen giải thưởng Sao Khuê do Hiệp hội doanh nghiệp phần mềm Việt Nam (VINASA) trao tặng, (Shareware).
- 3. Bộ môn Công nghệ phần mềm thuộc khoa CNTT Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, *Phần mềm TestPro* (bản giới thiệu).
- 4. Môi trường lập trình Visual Basic.net 2003, Microsoft Development Enviroment version 7.1.3088

QUAN SÁT CÁC MODE NGANG CỦA BUỒNG CỘNG HƯỞNG LASER VỚI MỘT THIẾT BỊ WEB/CAMERA ĐƠN GIẢN (BỘ KIT LASER RẮN CHO ĐÀO TẠO QUANG TỬ VÀ LASER)

Nguyễn Trọng Nghĩa ^a, Trịnh Đình Huy ^a, Đỗ Quốc Khánh ^a, Đoàn Hoài Son ^b, Nguyễn Đình Hoàng ^a, Nguyễn Đại Hưng ^a

^{a)} Trung tâm Điện tử học Lượng tử, Viện Vật lý, Viện KH&CN Việt Nam 10 Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội
^{b)} Đại học Vinh

Tóm tắt:Sử dụng một webcam thông thường và được thay đổi phù hợp, ta có thể quan sát trực tiếp và dễ dàng các mode phát xạ (từ thấp đến cao) từ một buồng cộng hưởng laser. Điều này làm cho bộ KIT laser rắn đã được nghiên cứu, thiết kế cho việc đào tạo về quang tử và laser ở các trường đại học [1] có thêm khả năng thực hiện các quan sát và thực tập mới. Hệ thiết bị thực nghiệm này bao gồm một laser bán dẫn công suất (2W), một laser rắn Nd:YVO₄ được bơm bằng laser bán dẫn và các yếu tố cơ-quang, điện tử, tất cả được bố trí trên một bàn quang học (120 x 40 cm). Khi kết hợp với một số thiết bị thông thường của một phòng thí nghiệm, bộ laser rắn cho phép thực hiện 15 bài nội dung nghiên cứu thực nghiệm hiện đại về quang tử và laser. Bộ KIT laser dễ sử dụng và an toàn cho đào tạo và nghiên cứu về quang tử và laser ở các trường đại học.

1. Giới thiệu

Khái niệm các mode ngang của bức xạ laser phát từ một buồng cộng hưởng quang học luôn được trình bày trong các sách về vật lý và công nghệ laser cũng như ứng dụng của laser. Đó là phân bố năng lượng của trường điện từ trong chùm laser trên mặt phẳng vuông góc với phương truyền của chùm laser. Đây là một nội dung vật lý khó tưởng tượng trong giảng dạy nếu chỉ sử dụng công cụ toán học để biểu diễn các mode ngang của bức xạ laser. Việc quan sát trực tiếp được các mode ngang của chùm laser và ảnh hưởng của các thông số của buồng cộng hưởng (BCH) lên cấu trúc mode laser sẽ giúp cho việc dạy và học sẽ dễ dàng và hiệu quả hơn. Với mục đích này, chúng tôi đề nghị bổ xung vào bộ KIT laser [1] một công cụ quan sát trực tiếp sự phân bố trường theo không gian của chùm



Hình 1: Mạch và sensor thu ảnh của webcam Havis

laser - một web/cam. Thông thường, các đầu thu ảnh CCD được dùng trong mục đích như vậy. Các đầu thu loại này có độ nhậy cao, nhiễu thấp và có khả năng thu ảnh ở tốc độ cao, song giá thành cao. Vì vậy, với mục đích quan sát trực tiếp và định tính chùm laser, ta hoàn toàn có thể dùng một đầu thu ảnh dựa trên công nghệ CMOS có giá thành rẻ hơn. Một trong các thiết bị sử dụng đầu thu loại đó là webcam - thiết bị ngoại vi máy tính rất phổ biến hiện nay. Bằng việc sử dụng đầu thu webcam, chúng tôi đã quan sát trực tiếp và ghi nhận được các mode ngang khác nhau của laser rắn Nd:YVO₄ được bơm bằng laser bán dẫn.

2. Thực nghiệm

Chúng tôi sử dụng webcam Havis 3808 giao tiếp với máy tính qua cổng USB, sensor thu ảnh có kích thước 3 x 4 mm (Hình 1), ảnh thu được có kích thước lớn nhất là 640 x 480 pixel. Sau khi tháo bỏ hệ thấu kính và vỏ bảo vệ, đầu thu được gá trên một hệ vi chỉnh. Quan sát ảnh được thực hiện trên máy tính thông qua phần mềm đi kèm của webcam.



Hình 2: Sơ đồ thí nghiệm quan sát các mode ngang của laser Nd:YVO₄



Hình 3: Các mode ngang phát từ laser Nd: YVO4 tại bước sóng 1064 nm


Hình 4: Giao diện chương trình phân tích phân bố năng lượng của chùm laser

Một laser Nd:YVO₄, được bơm liên tục bằng laser bán dẫn đã được sử dụng trong thực nghiệm để quan sát việc phát các mode ngang từ bậc TEM_{00} tới TEM_{22} . BCH laser này gồm một gương cầu lõm phản xạ cao (có bán kính cong -10 cm, hệ số phản xạ 99,5%) và một gương ra phẳng có hệ số truyền qua 6%. Chiều dài hình học của BCH khoảng 10 cm. Tinh thể Nd:YVO₄ được đặt cách gương ra khoảng 1 cm. Đây là một BCH có chất lượng (Q) cao, ngưỡng bơm cho laser thấp < 40 mW. Chùm laser được cho đi qua kính lọc trung tính để làm yếu trước khi truyền đến sensor thu ảnh nhằm tránh làm bão hòa sensor. Sơ đồ thí nghiệm được trình bày trên hình 2.

Đế chỉnh và thu được laser phát ở chế độ đơn mode ngang TEM_{00} (Hình 3a), ta tinh chỉnh gương ra tối ưu sao cho ngưỡng phát là thấp nhất và quan sát được ảnh của trường này (Hình 3a). Sau đó, TEM_{01} thu được bằng cách vi chỉnh gương ra lệch theo phương thắng đứng so với vị trí tối ưu cho đến khi thu được ảnh trên màn hình máy tính như trên hình 3b. Tiếp tục vi chỉnh gương ra, ta thu được TEM_{02} (Hình 3c). Nếu từ vị trí phát TEM_{01} , vi chỉnh gương ra lệch theo phương nằm ngang ta sẽ thu được TEM_{11} (Hình 3e). Tương tự chúng ta có thể thu được các mode bậc cao hơn của laser. Chúng ta có thể quan sát tức thời các mode của laser trên màn hình máy tính và ghi lại ở dạng ảnh cũng như phim. Ta cũng quan sát được giai đoạn trung chuyển từ mode bậc này sang mode bậc khác.

Để có những phân tích chi tiết hơn bằng hình ảnh về phân bố năng lượng của chùm laser trong các chế độ phát mode ngang, chúng tôi đã viết một chương trình máy tính bằng ngôn ngữ Matlab. Chương trình có giao diện đơn giản (Hình 4) và hiện chỉ giới hạn trong phân tích phân bố năng lượng của chùm laser phát ở TEM₀₀. Chương trình có thể giao tiếp với đầu thu qua cổng USB và lưu được ảnh đen trắng có kích thước 640 x 480 pixel. Từ ảnh thu được, ta có thể quan sát đồ thị phân bố năng lượng của chùm laser ở chế độ ba chiều một cách trực quan và có thể xoay đồ thị theo các hướng nhìn khác nhau, cũng như quan sát ở các chế độ biểu diễn đồ thị khác nhau. Ở chế độ hai chiều, ta có thể quan sát phân bố năng lượng trên các lát cắt theo hai hướng vuông góc, sau đó fit với đường Gauss để xác định kích thước của chùm tia.

Chương trình phần mềm để phân tích phân bố năng lượng chùm laser theo không gian hiện còn giới hạn chỉ để phân tích được mode TEM_{00} , một chương trình có thể phân tích các mode ngang bậc cao sẽ được phát triển .

3. Kết luận

Bằng cách sử dụng một webcam thông thường (giá 10 U\$D), với một số thay đối đơn giản, chúng tôi đã xây dựng được một thiết bị có thể sử dụng để thu và quan sát các mode ngang phát ra từ một laser Nd:YVO₄. Kết quả này làm cho bộ KIT laser rắn đã được nghiên cứu, thiết kế

cho việc đào tạo về quang tử và laser ở các trường đại học [1] có thêm khả năng thực hiện nội dung thực tập mới và giúp cho việc dạy và học dễ dàng và hiệu quả.

Lời cảm ơn: Các tác giả trân trọng cám ơn sự tài trợ kinh phí từ Chương trình NCCB cấp Nhà nước cho Đề tài N^0 403 306 và Chương trình Laser của Viện KH&CN VN.

Tài liệu tham khảo

- Đỗ Quốc Khánh, N. Trọng Nghĩa, Trịnh Đình Huy, P. Long, P. Brechignac, N. Thế Bình, N. Đại Hưng, "Một bộ kít laser rắn phục vụ cho đào tạo và nghiên cứu quang tử và laser ở trường đại học". The Proceeding of the 4th National Conference on Optics and Spectroscopy (Vietnam) - 2006, p.488.
- Trần Việt Phương, N. Trọng Nghĩa, Đoàn Hoài Sơn, Lê T. Thanh Nga, N. Đại Hưng, "Phát triển một thiết bị phân tích chùm quang học với một dãy photo-diode tuyến tính", The Proceeding of the 4th National Conference on Physics (Vietnam) - 2005, p.414.
- 3. *Travaux practiques d'optique*, Universite de Paris-11, France (2001-2002)
- 4. Ing. Dickmann. *Experiments. Diode laser pumped Nd: YAG laser*, Physical Faculty, Munster University (Germany)
- 5. Lê Thị Thanh Nga, Nghiên cứu và ứng dụng gương bán dẫn hấp thụ bão hoà SESAM để phát xung laser cực ngắn. Luận văn Thạc sĩ Điện tử viễn thông (Đại học Công Nghệ, ĐHQG Hà Nội, 2006)

Gas sensing in industrial processes by optical spectroscopy

Andreas Schleicher University of Applied Sciences Jena Department SciTec Jena (Germany)

Introduction

The aim of this lecture is to give a short overview on spectroscopic measuring techniques for the detection gases in industrial processes. The online sensing of gas is of great importance in the fields of industrial processes control, continuous emission monitoring, occupational health, safety protection and the ambient air monitoring.

The spectroscopy offers a lot of advantages compared to alternative methods of gas detection as electrochemical cells, semiconductor and thermal gas sensors. The optical measurement does not influence the measuring object. It does not need any consumables. It allows a remote sensing and is easily automized. Spectroscopic instruments are often superior with respect to the specifications of sensitivity, selectivity, signal stability and maintenance requirements.

Industrial gas sensors are exposed to harsh operation conditions. They differ therefore in concept and design from instruments for laboratory use.

Depending on the measuring principle and the experimental conditions the gas measurement can be performed either in situ or by the extraction of gas sample. The in situ measurement avoids any maintenance requirements for the sample line and eventually associated artefacts. Difficult measuring conditions as temperature, dust or humidity can disturbe the in situ measurement and restrict the choice of the applicable experimental methods.

Molecular absorption from IR to UV

The absorption in the region from IR to UV is characterised by rotational-vibrational spectra in the middle and near infrared and electronic spectra in the visible and ultraviolet region.

Figure 1 shows a rotational-vibrational absorption spectrum of carbon monoxide. It is a typical spectrum of a heteronuclear diatomic gas in the middle infrared. The rotational-vibrational spectra originate from transitions between the quantized rotation and vibration energy states of the molecule. The interaction of the electromagnetic wave with the molecule requires a dipole character. Homonuclear diatomic molecules have a symmetric charge distribution and do not absorb in the middle infrared.

The line width of the (rotational) lines in the rotational-vibrational spectrum is pressure and temperature dependent.



Figure 1

Figure 2 shows a UV spectrum of sulphur dioxide. This absorption band originates from a transition of molecular electronic orbitals and a superimposed transition between rotational and vibrational energy levels.



Figure 2

Extinction and Saturation Effect

Lambert-Beers law describes the attenuation of monochromatic light in a cell with an absorbing substance:

$$I = I_o \ 10^{-\varepsilon(\lambda)lc}$$

In this expression I is the transmitted light intensity, I_0 is the incident light intensity, 1 the optical path length or length of the cuvette and $\epsilon(\lambda)$ the extinction coefficient of the absorbing substance.





The ratio of the transmitted and the incident intensities is called transmission:

$$T = \frac{I}{I}$$

The negative decadic logarithm of the transmission is called extinction

$$E = -\log \frac{I}{I_o} = -\log T$$

According to Lambert Beers law the extinction E is proportional to the gas concentration. (figure 4)

 $E = \varepsilon(\lambda) l c$

This relation was formulated for monochromatic light. It is valid as long as the extinction coefficient $\epsilon(\lambda)$ is constant over the spectral range of the measuring light. It is a useful equation for spectroscopic measurements with a good spectral resolution and wide absorption line widths.



Figure 4

The infrared spectra of gases have sharp rotational lines with narrow line widths. These can usually not be resolved by the spectrometer. The extinction coefficient $\varepsilon(\lambda)$ is therefore not constant over the spectral range of the measuring light. The attenuation along the cuvette is therefore not a single exponential term but a sum of exponential functions with different exponents. The linear concentration dependence of the extinction is lost. The slope of the curve decreases with increasing concentration. This effect is called saturation (figure 4).

Measuring Principles and Instrument Design

A simple experimental set-up as shown in figure 3 would not offer any selectivity for one specific gas component. Cross sensitivities have to be suppressed by the selection of the appropriate spectral range. Photometers and spectrometers are subdivided in dispersive and non-dispersive instruments according to the way of selecting the desired spectrum. In dispersive instruments a wavelength selective element is introduced in the optical path. It confines the broader spectrum of the light source to the desired spectral range. The term "dispersive" originates from the wavelength dependence of the refractive index of a prism, which was used in former time. Today interference filters, optical gratings, gas filled filter cells or interferometer are used as dispersive elements. In non dispersive instruments however the selectivity is achieved by a spectral selectivity of the light source or the detector. Selective detectors are gas filled optopneumatic detectors. Selective radiation sources can be spectral lamps or lasers. An overview of dispersive and non dispersive methods is shown in figure 5. The definition of dispersive and non dispersive methods is however not consistent in literature.



Figure 5

Gas Filter Photometers

Filter photometers are used for the detection of gases in the infrared and the UV. The simple principle allows the design of rugged and compact instruments. Usually two or more interference filters are used. One of them is fitted to the absorption band of the gas, which has to be detected. A second filter is used for a reference measurement

outside the wavelength region of absorption. In some instruments the measurement of both intensities occurs alternating with filters mounted on a rotating wheel. Other instruments have separate detectors for every filter.

The right choice of the filters decides on the selectivity. The spectral width of the interference filter is typically in the range of 1% of the transmitted wavelength. In the infrared the spectral range of the filter covers several rotational lines or a bigger part of the absorption band. An overlap of the absorption bands of the measuring component and an interfering substance causes a cross sensitivity.

The use of additional filters permits a simultaneous measurement of several gas components. It allows moreover to reduce cross sensitivities, when the interfering substances are measured.

Interference filters have a high throughput of light. The high radiation intensity gives rise to a high signal to noise ratio and a good sensitivity.

Grating Spectrometer

Grating spectrometers are used for online gas measurements in the ultraviolet region. The spectrum of the transmitted light is detected by a diode array. These instruments are used for the simultaneous detection of several gas components. An example for a grating spectrometer is the gas analyser GM31 of Sick AG. It allows the simultaneous in situ measurement of SO₂, NO, NH₃ and NO₂.

Gas Filter Correlation Photometer

In this method a gas filled cell is used as filter to achieve the selectivity. The optical scheme of the instrument is shown in figure 6.



Figure 6

The infrared light leaving the sample cuvette is split into two beams. One of them is directed to detector 1. The detector measures the transmission of the sample cuvette

and is sensible to the gas concentration in the sample cell. This signal is however affected by interfering gas components, dust, power fluctuation of the light source, soiling of the optical surfaces and other disturbances. The other beam passes through a filter cell, which contains in a high concentration of the gas species, which has to be detected. This cell absorbs nearly all incident light in the wavelength region of the absorption band. Detector 2 is therefore nearly insensitive for concentration changes of this gas component in the sample cell. Its output signal is however affected by the same disturbances mentioned for detector 1. It is used as reference signal. The ratio of both signals is therefore nearly unaffected by these interferences.

In contrast to the optical scheme shown in figure 6 the instruments are often equipped with only one detector. The detection of both intensities occurs by alternating measurements with and without the filter cell, which is mounted on a rotating wheel.

The method of gas filter correlation is based on the saturation effect explained above (Figure 4). In the branch of detector 2 the measuring range is shifted by the filter cell to much higher optical densities. The sensitivity of detector 2 is reduced because of the decreasing slope for high concentrations. The saturation effect depends on the line shape and therefore on the pressure and temperature of the gases. The characteristic curve of the instrument has to be calibrated It depends on the pressures and temperatures in the sample and filter cells.

The method of gas filter correlation does not eliminate all cross sensitivities. An overlap of absorption bands will affect the measurement. Most instruments use therefore additional optical filters to reject the spectral ranges of the overlapping spectra.

FTIR-Spectrometer

The Fourier Transform Infrared Spectroscopy is a very powerful method for spectral analysis in the infrared. It is widely used in laboratory analysis, process industry and remote sensing. The theory of the FTIR spectrometers is described in detail in textbook of optics and instrumental analysis.

For the application in process measurement ruggedized interferometers and signal processing units have been developed to allow simultaneous online measurements of several components with a high selectivity and low detection limits.

The instruments are expensive compared to other gas sensors because of the high requirements on the precision of the interferometer.

Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer (TDLAS)

In the last years the technology of tunable diode lasers absorption spectroscopy (TDLAS) has reached a broad application in process industry.

Figure 7 shows the simple design of an in situ laser spectrometer on the basis of TDLAS. It consists mainly of the laser, an optical system for the beam forming, the

detector, a purge air system and an alignment unit. Not shown are the power supply and the signal-processing unit.



Figure 7

The instruments use diode lasers in the near infrared. In this spectral range many gases show rotational-vibrational absorption bands, the so-called overtones. These bands have much lower extinction coefficients than the fundamental absorption in the middle infrared. The high luminosity of the laser diodes, the good sensitivity of the detectors in the NIR and the sophisticated methods of signal evaluation compensate however for the low absorption coefficient and make TDLAS to a highly sensitive method.

The absorption measurement is confined to a single rotational line. The right choice of the absorption line allows to eliminate cross interferences from other gases. The laser is selected by its wavelength. The fine-tuning of the wavelength is achieved by temperature and current regulation.





Commercial TDLAS instruments are based on the method of wavelength modulated spectroscopy (WMF). The laser wavelength is scanned by applying a ramping current. An additional superimposed modulation of the wavelength is obtained by modulating the laser current with a frequencies f of several kHz. The time course of the transmitted light intensity is periodic. According to the theory of the derivative spectroscopy the harmonics represent the derivatives of the absorption spectrum. Usually the second harmonic is detected by the use with a lock-in amplifier at a frequency 2f. This signal is proportional to the gas absorption and less affected by the residual amplitude modulation of the laser.

TDLAS instruments are particularly suited for in situ measurement. The good collimation of the laser beam allows cross duct measurements with small window diameters. The concept of the instrument with a simple mechanical and optical set-up allows a ruggedized design.

Non-Dispersive Infrared Photometer with the Optopneumatic detector

The non-dispersive infrared (NDIR) photometer is a classical instrument for gas measurement in industrial processes. First gas sensors of this principle have been developed in the forties of last century. Since then the instruments have continuously been improved.



Figure 9

The selectivity of the NDIR gas sensor is achieved by the spectral selectivity of the light detector. The concept of this method is to use the specific absorption of gas itself to get the desired selectivity. The detector is a cell, which is filled with a high concentration of the gas species, which has do be detected. The incident radiation is absorbed within its absorption bands. The light absorption causes a temperature and pressure increase in the cell. The light from an IR-source is modulated with a chopper inducing a periodical pressure increase in the cell. This periodic pressure increase is measured with a microphone or in case of a differential measurement with a flow sensor.

The optical scheme of the basic principle of a NDIR-photometer is shown in figure 9. The optopneumatic detector measures the light intensity transmitted by the sample cell.

An improvement in signal stability is obtained by a differential measurement. A two beam NDIR-photometer is shown in figure 10. In this instrument the sample cell and

a reference cell are simultaneously irradiated with the same light intensity in phase (figure 10). The optopneumatic detector consists of two compartments, which are connected over a micro flow sensor. The detector reacts, when different radiation intensities are absorbed in both compartments.



Figure 10

The reference cell contains usually nitrogen or another non-absorbing gas. Due to the differential measurement the detector signal vanishes for a zero concentration of the searched gas component in the sample cell. This behaviour improves the signal quality at low concentrations and reduces the lower detection limits.

The measuring principle of NDIR-Photometers is not suited for in situ measurements. These instruments are only used for extractive measurements.

Aerosol Measurement by Optical Methods

Andreas Schleicher University of Applied Sciences Jena Department SciTec Jena (Germany)

Introduction

Aerosols play an important role in many industrial processes as well as in health protection, technical security and the environment. The suspended aerosol particles can be either the desired state of dispersed matter for special technical processes or unwanted objects with hazardous effects for processes, health or environment. In all cases the concentration of the particles is an important quantity and the object of measurements. Many experimental methods and instruments have been developed to quantify aerosol concentrations. Important application fields are clean rooms, safety control, health protection and environmental monitoring.

Particle sizes and concentrations vary enormously with the application field. The diameter of the aerosol particles extends over 4 orders of magnitude from about 5 nm to 50 μ m corresponding to 12 orders in the particle volume. The concentrations of interest ranges from a few particles per cubic meter in clean rooms over several μ g/m³ in ambient air and several hundreds of mg/m³ in industrial stacks to several hundreds of g/m³ in powder production lines. Obviously, this wide span of particle sizes and concentrations cannot be covered with a single measuring technique.

Depending on the measuring principle the aerosol concentration is usually expressed in the form of a number concentration (particles/m³) or a mass concentration (particle mass/m³). Unfortunately, these quantities cannot be converted from one to the other without precise information on particle size, shape and density, which in most applications is not given. The write choice of the concentration measure depends directly on the effect of the particles in the specific application. The appropriate concentration unit for the monitoring of particle contaminations in clean rooms is the particle number concentration, because the number of defects depends on the number of particles deposited on the chip. The limits for dust emissions of power stations are however defined as mass concentrations. In the field of environment and health protection the real effect of the aerosol is often not known causing a controversial discussion on the appropriate concentration measure.

Particle number concentrations and mass concentrations can be measured by sampling the aerosol on a filter and a subsequent analysis of the deposit with a microscope or by gravimetry. However, these methods do not allow a real time measurement.

Particle counters allow an online measurement of particle number concentrations. In these instruments an aerosol stream passes a small sample volume. The particles passing this volume cause an optical or electrical signal. The particle concentration is obtained from the rate of the signals of the individual particles and the flow rate through the sample volume.

A direct measurement of the mass concentration requires the deposition of the particulate matter on a filter. A nearly continuous and automated measurement of the filter deposit can be achieved by the use of a microbalance (TEOM). This method however has the disadvantage of a maintenance-intensive sampling. The sampling and filter collection can cause artefacts. A continuous, remote and in situ measurement of the particle mass has therefore to occur indirectly by recording the scattering or attenuation of light from a collective of particles. For constant properties of the aerosol particles the scattering intensity is proportional to the particle concentration. In many applications this condition is fulfilled and the output signal can be calibrated in units of particle mass concentration.

Scattering and Attenuation of Light by Particles

The phenomenon of light scattering by particles is the basis of the optical measurement of particle concentrations. The scattering of light depends strongly on the particle size and the scattering angle. Gustav Mie derived in the year 1903 an exact theory for the scattering of light by homogeneous spheres. A detailed explanation of this rather complicated theory can be found in many textbooks and should not be reproduced here. In this context, however, it is helpful to depict the interrelationship between light scattering intensity, particle size and scattering angle by considering the limiting cases of small and big particles compared to the wavelength of the light.



Figure 1

The electrons of the scattering particles are stimulated by the incident radiation to forced vibrations. These oscillating dipoles act as antenna. The superposition of the electromagnetic waves from these elemental scattering centres yields the scattered light emitted by the particle. The phase shift of the waves when passing the particle due to the higher refractive index compared to air can be neglected for small particles. The scattering pattern is determined by the geometry of the particle and similar to the diffraction pattern of a slit. Small particle cause a broad pattern. The scattering of bigger particles is directed more in the forward direction. (Figure 1)

In particles with a diameter much smaller than the wavelength all scattering centres oscillate in phase and no destructive interference occurs. The amplitude of the scattered wave is proportional to the "amount" of dipoles and therefore proportional to the volume of the particle. The intensity (square of the amplitude) scattered by the particle is thereby in a first approximation proportional to the square of the particle volume and to the power of 6 of the diameter. Light scattering of particles in this size range is called Rayleigh scattering.

For particles much bigger than the wavelength the scattering is caused by reflection, refraction and by Fraunhofer diffraction on the contour of the particle. The intensity of the scattered light is in this case in a first approximation proportional to the cross section area of the particle and thereby proportional to the square of the diameter.



Figure 2

In the intermediate size range the above assumptions for the limiting cases of small or big particles are not valid. In this case the propagation of the incident and scattered waves are submitted to partial reflections on the surfaces and influenced by phase shifts according to the refractive index of the particle. The rather complex theory of Mie has to be applied to understand the intensities and the angular dependence of the scattering. This size range is generally called the Mie region, although this theory is first valid for all particle sizes and second limited to a spherical shape. The size dependence of the scattering intensity is qualitatively shown in figure 2.

Optical Particle Counters (OPC)

The basic principle of optical particle counters is shown in figure 3.

A continuous flow of the aerosol passes a small sample volume. The light beam of a laser source or an incandescent lamp illuminates this volume. Every particle passing the illuminated volume causes a pulse of scattered light, which is recorded by a detector with an appropriate optical system. The following relation connects the particle number concentration with the detected pulse rate N and the volume flow rate V of the aerosol:



Figure 3

The sample volume can be defined optically or aerodynamically. In the first case the volume is defined by the cross section of the illumination and the detection beams in a greater aerosol stream. In the second case the aerosol is guides by appropriate nozzles and a stream of a particle free sheath air trough an illuminated area. The size of the effective measuring volume influences the concentration range and the maximum and minimum of the detectable particle sizes.

The upper measuring range of concentrations is limited by the probability of coincidence of particles in the measuring volume. After the detection of a light pulse the detector electronics and signal processor are insensitive during a certain recovery time. The probability of coincidence is described by the Poisson statistics and depends on the product of volume flow rate, the concentration and the recovery time. An increase in volume flow rate causes a decrease of the maximum concentration, which can be measured within a given statistical error. The measured light scattering signal is affected by noise, which can be caused by the detector circuit, or by instabilities of the incident light, radioactive decay or internal particle sources. The instrument interprets noise pulses as particles. The noise induced pulse rate is independent of the aerosol volume flow rate. An increase of the flow causes a linear increase of the counting rate of the real aerosol particles reducing the relative effect of noise on the concentration value.

The pulse size is used to measure the particle diameter. The relation between the scattered light intensity and the particle size was schematically shown in figure 2. For the practical application this dependence has however to be calibrated with aerosol particles of known size and refractive index. By classifying the detected pulses the particle size distribution is obtained in the form of a histogram. The non-monotonic behaviour of the curve shown in fig. 2 is usually smeared out by an appropriate choice of the angular range of the detection of scattering and/or by the use of white light. The particle size determined by this method is not necessary identical to the geometric dimension of the particle. The shape and the refractive index of the particle used for the calibration. The particle size determined with the OPC is called optical equivalent diameter. This quantity can differ from the measuring results based on other methods.

Light scattering photometers

The counting of single particles in an aerosol is limited to low particle concentrations. Above this limit the measurement has to occur on a collective of particles. Under the condition of constant particle properties the scattered light intensity is proportional to the amount of particles in the scattering volume and thereby proportional to the particle mass concentration. The practical experience has shown that in many applications these conditions are fulfilled. Light scattering photometers are therefore widely used for the dust measurement in the field of emission monitoring, process measurement and occupational health and safety protection.

The qualitative size dependence of the light scattering intensity of a single particle was shown in figure 2. The sensitivity on a dust monitor calibrated in units of mass concentration has to be expressed as signal output per particle mass in the sample volume. The curve shown in figure 2 has therefore to be normalized to the particle mass, which is assumed to be proportional to the particle volume. The volume-normalized curve is shown in figure 4. It shows, that the light scattering dust monitor has its maximum sensitivity in the size range of the wavelength.



Particle Size Dependence of Scattering Intensity

Figure 4

Typical particle sizes in the field of environmental monitoring and health protection are in the range of 50 nm (soot) to 10 µm (fly ash) and therefore above and below the size of the maximum sensitivity of the instrument. The strong size dependence affords a calibration of the instruments by gravimetric measurements. The calibration data can usually not be transferred from one application to the other.

An example for a dust monitor based on light scattering is the RM200 of Erwin Sick AG. This instrument measures the dust concentration in situ in the stack. The measuring principle is shown in figure 5. A LED emits a near infrared beam over a lens in the stack. A detection unit collects over an optical system scattered light of a cylindrical sample volume with a diameter of 2 cm and a length of about 10 cm. The scattered light is focused on a detector.

In this instrument the scattered light is measured under an angle of 80°. Other instruments use higher or lower angles. The choice of the scattering angle influences the particle size dependence. A detailed analysis of the scattering angles of various commercial instruments and a calculation of the particle size dependence was performed by the author using the Mie theory. Over the broad range of particle sizes encountered in different industrial applications however no real advantage of certain geometries could be found.

The illumination and the detection unit can be rotated and directed to an internal reference standard. The instrument performs by this way regularly a self check and adjustment to compensate for soiling of the optical surfaces.



Figure 5

To suppress a bias from room light the measuring light is modulated with a frequency of about 1 kHz. The detector is connected to a lock in amplifier to suppress signal components of other frequencies.

The lower detection limit of these instruments is mostly not limited by the signal to noise ratio of the light detection. The detection of low particle concentrations is rather limited by the background scattering by reflections in the stack. For small stack diameters a beam stop has to be installed in the prolongation of the primary beam on the opposite side of the stack.

Transmissometers

The effect of light scattering is observed also in the forward direction by the attenuation of the transmitted light. The attenuation is usually expressed by the quantity of the extinction E.

$$E = -\log \frac{I}{I_{\rho}} = -\log T$$

where I_0 is the incident intensity, I the transmitted intensity, and T the transmission. According to Beer's law E is proportional to the concentration.



Figure 5

For low particle concentrations the attenuation is very small. The transmitted intensity differs only little from the incident light. Disturbances as fluctuation of the incident light, mechanical distortions or a soiling of the optical surfaces affect considerably the measuring result. This holds especially for the operating conditions in industrial processes. Classical transmissometers are therefore not suited for the measurement of low particle concentrations.

The dust concentration in industrial stacks is a strongly fluctuating quantity. Because of turbulences in the gas stream fluctuations of particle concentrations are induced. Variable dust concentrations are especially observed behind baghouses with automatic cleaning systems. The strong variation of the particle concentration is used by dust monitors based on a dynamic extinction measurement. By measuring the AC component of the transmitted light signal static effects as soiling of optical surfaces are suppressed. Some commercial instruments operate by this system. These instruments are used as filter brake detectors but not as calibrated dust monitors. However, till know no theory has been published on this method.

Modern Optical Communication Prof. V. Brückner University of Telecommunication Leipzig, Germany Nha Trang, September 2008

Abstract

In the paper basics, problems and current state of optical networks will be discussed. Starting from the requirements of the transmission of extremely high data rates (some TBit/s) we discuss limits for data transfer resulting from losses in the fiber. After that optical amplifiers are presented: Erbium doped fiber amplifier (EDFA), Raman optical amplifier (ROA) and semiconductor optical amplifier (SOA). Another reason for practical limitations is dispersion in the fiber. We analyze mechanisms (material and waveguide dispersion, chromatic dispersion and polarization modal dispersion) and compensation of dispersion by special fibers or chirped Fiber-Bragg-Gratings (FBG). Then the possibilities of dispersion compensation and optical amplification at the same time are discussed. Finally the requirements for modern transmitters including multi-quantum well (MQW) structures and dynamical single-mode (DSM) systems are presented.

Content

- 1. Optical network basics, problems and current state
- 2. Fiber
- 2.1 DWDM for data transfer. Why we need DWDM?
- 2.2 Consideration of spectral domain
- 2.3 DWDM: Attenuation in Fibers
- 2.4 Consideration of time domain
- 2.5 DWDM: Dispersion in Fibers
- 3. Multiplexers and demultiplexers
- 4. Transmitters, lasers

Optical data transmission

Optical channels + modulation:



Modulation with 40 GB/s:

40 GB/s ~ 40 GHz (0.3 nm)

Fiber types and fiber losses



Materials for fibers

Cladding material	Core material	Fiber type
SiO ₂ (Glass)	SiO ₂ (doped) (Glass)	MMF, SMF (GOF)
Polymer	SiO ₂ (Glass)	MMF (GOF)
Polymer	Polymer	MMF (POF)





Spectral consideration of fiber attenuation

Dispersion of a single bit



Modal dispersion in a MMF (step-index)



Modal dispersion in a MMF (gradient-index)



Chromatic dispersion



Calculation of material dispersion by Sellmeier formulae

Formulae:

Parameters for glass (quartz):

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \sum_{i=1}^{3} A_{i} \cdot \frac{\lambda^{2}}{\lambda^{2} - B_{i}^{2}}} \quad A_{1} := 0.696750 \qquad B_{1} := 0.069066 \\ A_{2} := 0.408218 \qquad B_{2} := 0.115662$$

$$A_3 := 0.890815$$
 $B_3 := 9.900559$

group index: dispersion parameter:

 $n_g = n - \frac{dn}{d\lambda}$ $D_M = \frac{-\lambda}{3} \cdot 10000 \frac{d}{d\lambda} \frac{dn(\lambda)}{d\lambda}$



Waveguide dispersion:

$$\Delta \mathbf{t}_{wg} = \mathbf{D}_{wg}(\lambda) \cdot \mathbf{L} \cdot \Delta \lambda \qquad \qquad \mathbf{D}_{wg} \approx \frac{1}{\left(core \ radius\right)^2}$$



Calculation of waveguide dispersion:



 $D_{WD} = -\frac{320}{d^2} - 9.5(\lambda - 1.4)$

Chromatic dispersion = material dispersion + waveguide dispersion

➔ dispersion compensation









Typical ITU G.652 Single Mode Fiber:

- OStandard-Fiber (low water peak fiber)
- Odesigned for WDM-Systeme many channels
- OModefield diameter: 9,6..11,2 µm (at 1.550 nm)
- Ozero dispersion from 1.302 nm to 1.322 nm
- OZero dispersion : <0,092 ps/nm²·km
- O <0,20 dB/km at 1.550 nm; < 0,34 dB/km at 1.383 nm
- OPMD Link Design Value: 0,08 ps.√km
- Ocore diameter 8,2 μ m, A_N = 0,14 (1% FF-width)
- ORelative refractive index difference: 0,36 %
- ORefractive index : 1,4682 at 1.550 nm

MetroCor-Fibers (Corning):

- Optimized for multichannel-WDM-systems in Metro- networks
- **ONZ-DSF-Type** (negative Dispersion)
- ONo zero dispersion below 1.625 nm, to reduce nonlinear effects
- Ocut-off-wavelength: <1.260 nm
- O<0,25 dB/km at 1.550 and 1.605 nm
- **O**<0,4 dB/km at 1.383 nm
- OModefield diameter: 7,6..8,6 µm (at 1.550 nm)
- **O**1.530 nm..1.605 nm: D = -10,0..-1,0 ps/nm·km
- OPMD Link Design Value: 0,2 ps·√km
- LEAF (Corning):
- Optimized for WDM-systems for 2,5..10 Gbit/s
- ONZ-DSF-Type (positive Dispersion)
- OLarge effective area, to reduce nonlinear effects
- OLower splicing loss with standard SMF
- O<0,25 dB/km at 1.550 and 1.625 nm
- **O**<1,00 dB/km at 1.383 nm
- OModefielddiameter: 9,2..10,0 µm (at 1.550 nm)
- O1.530 nm..1.565 nm: D = 2,0.. 6,0 ps/nm⋅km
- **O**1.565 nm..1.655 nm: D = 4,5..11,2 ps/nm·km
- OPMD Link Design Value: 0,04 ps⋅√km
- Oeffective area: 72 µm²
- ORefractive index: 1,469 bei 1.550 nm



Dispersion and Attenuation of Commercially Available Fibers:

Dispersion compensating fiber:



Multiplexing:





Multiplexing and demultiplexing: Fiber-Bragg-Gratings



Phasar = Arrayed Waveguide Gratings, AWG:



Transmitters/Lasers: Double-Hetero-Structure:



Dynamical Single-Mode-Laser (DSM):



grating period D = $\lambda/2n$



Outline	N
Motivation (Gravitational waves, sources, detectors)	
 Decreasing of the thermal noise 	
Experimental set-up	
• Results	
Latest work	
Conclusions	
Hanoi, Sept 8, 2008	#2/48









Gravitational waves – strength		
• Number of the strength: $h = \frac{\Delta L}{L}$		
Source	strength h	
Balk (500 t, 20 m, 30 s-1)	10-34	
Pulsar NPO0532 ("Crab Nebula")	10-24	
Supernova in the Virgo cluster (2x10 ⁷ pc)	10-22	
Supernova in centre of the Milky Way (2x10 ⁴ pc)	10 ⁻¹⁹	
Collapsing double star system (NS-NS) (M_E , r=30 km, A~10 ³ pc)	10 ⁻¹⁷	
Comparison: Diameter of the proton : 1 m	$ ightarrow 10^{-15}$	
Hanoi, Sept 8, 2008		#7/48












































































































The Laser-Lithography System		
basis system:	DWL 400. Heidelberg Instruments	
Laser:	He-Cd, λ=442nm	
max. writing field:	200mm x 200mm	
min. spot size:	~1µm	
autofocus system:	optical	
writing mode:	variable dose (max. 64 level)	
	spot positioning by stage movement and	
	beam deflection	
	lateral scan (width up to 200µm at max. resolution)	
writing speed:	10 – 20 mm²/min on planar substrates	
	(depending on structure)	
writing on curved subst	rates:	
substrate table:	cardanic mount. tilt in two orthogonal axes	
min. radius of cu	rvature: ~10mm	
max. surface tilt	angle: <10°	
max. sag:	30mm	
		146










































Contents			
1 Basics			
Pagio functionality of migra, and pageotructured antice			
motivation			
milestones of optical engineering			
transition from refractive to diffractive			
artificial index			
polarization			
photonic crystals			
Vision of micro- and nanostructured optics			
elements, materials, multifunctional surfaces, stacked optics			
Diffractive or refractive			
2 Technologies			
2. Technologies			
Non litrographic techniques			
ink ist loss printing			
Lithography based toobniques (notential and problems)			
binary profile fabrication			
multilevel profile			
continuous profile fabrication			
3D-Lithography by multi photon absorption			
Replication techniques			
hot embossing, uv-reaction molding, injection molding,			
	2		



































































































Metamaterials				
200 nm control of ε and μ left-handed materials negative refraction index	52			





















Set 158 Our Equipment				
Clean room (shared with others) 1200m ² white (class 10 - 100)	Mask aligner AL6 substr. max. 4" (6") resol. 1µm	SEM S4800 (Hitachi) SEM stereoscan 260		
E-beam writer SB350OS (Vistec) Ultra fast writing tool writing area 300mm x 300mm	Mask aligner MA6 NFH substr. max. 4" (6") resol. 150 (100)nm	Optical Profilometer promap 512		
wafer/masks up to 310mm energy 50keV min. feature < 50nm overlay < 25nm increment 1nm strategy: - variable shape beam - cell projection (grating projection) - write on the fly	IonScan (R&R) max 12"	Optical Profilometer new view 5100		
	RIBE/CAIBE ISA150 max. 6"	Laserscanning microscope LSM 410		
	CI-RIE SENTECH max. 12"	Atomic Force Microscope 12"		
	ICP SENTECH max. 8"	Plane wave interferometer 12 "		
Retiv		Institute of Applied Physics		








































































