

## CẢM BIẾN BỨC XẠ UV CỦA MẶT TRỜI

Trần Kim Cương

Trường Đại học Thủ Dầu Một

### TÓM TẮT

Sự ô nhiễm môi trường do các hoạt động phát triển của con người gia tăng làm mỏng tầng ozone ngăn cản bức xạ tử ngoại (UV) của mặt trời để bảo vệ cuộc sống của con người trên trái đất. Để cảnh báo mức ô nhiễm UV cần có các thiết bị đo mức cường độ UV. Các kết quả nghiên cứu về màng nano-composite (nco)  $TiO_2/SnO_2$  chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân có thể dùng để chế tạo cảm biến nhạy UV – linh kiện cơ bản trong các thiết bị đo UV. Các tính chất quang, độ nhạy UV, thời gian đáp ứng cũng như thời gian hồi phục quang trở của cảm biến UV trên cơ sở màng nco  $TiO_2/SnO_2$  đã được nghiên cứu chi tiết.

**Từ khóa:** UV sensor, nano-composite  $TiO_2/SnO_2$  sensor

\*

### 1. Mở đầu

Sự phát triển nhanh chóng của công nghiệp do ứng dụng các thành tựu của khoa học công nghệ hiện đại từ nửa cuối thế kỷ 20 đến nay, cùng với việc sử dụng nhiên liệu hoá thạch gia tăng, việc thải các chất độc hại thải vào môi trường đã làm bầu khí quyển ngày càng bị ô nhiễm nặng. Hậu quả nghiêm trọng của sự ô nhiễm không khí là dẫn đến nguy cơ tầng ozone ngăn cản bức xạ tử ngoại (UV) của mặt trời đến trái đất bị chọc thủng, đe dọa sự sống của con người và các sinh vật ở trên trái đất.

Trong thành phần phổ của bức xạ mặt trời đến trái đất có khoảng 4 – 5 % năng lượng bức xạ UV. Bức xạ UV trong ánh nắng mặt trời có mặt tích cực là tác dụng đối với sức khoẻ con người như thúc đẩy quá trình quang sinh hoá tổng hợp vitamin D. Tuy nhiên, mặt trái của nó là nếu phải phơi nắng quá nhiều lại có tác hại đối với da, mắt và các hệ thống miễn dịch.

Bức xạ UV của mặt trời có bước sóng từ

100 đến 400 nm được phân chia thành ba loại: UV-A có bước sóng trong khoảng 315 – 400 nm; UV-B có bước sóng trong khoảng 280 – 315 nm; UV-C có bước sóng trong khoảng 100 – 280 nm. UV-A dễ dàng xuyên qua tầng ozone tới bề mặt trái đất. Có tới 98% năng lượng bức xạ UV của mặt trời tới mặt đất là UV-A. Bức xạ UV-B bị tầng ozone hấp thụ mạnh, khi đến mặt đất chỉ còn khoảng 2% năng lượng bức xạ UV là của UV-B. UV-C hầu hết bị tầng ozone hấp thụ, lượng còn lại đến trái đất là không đáng kể.

Tác hại của bức xạ UV đối với môi trường và con người là: UV-A gây ra sự già hoá quang (làm già trước tuổi) và sạm mù quang hoá. UV-B có tác dụng tạo vitamin D, nhưng đồng thời nó triệt miễn dịch, gây ung thư da, rối loạn thị giác và bệnh đục nhân mắt, UV-C gây ra sự đột biến, huỷ diệt hệ sinh thái, phá huỷ cấu trúc gen.

Có nhiều nhân tố ảnh hưởng đến cường độ bức xạ UV của bức xạ mặt trời đến bề mặt trái đất như: vị trí của mặt trời đối với

bề mặt đất – Mặt trời càng cao, cường độ UV càng lớn. Vị trí mặt trời biến đổi theo mùa, thời gian trong ngày và vĩ độ. Do ozone hấp thụ bức xạ UV nên lượng ozone trong khí quyển càng nhiều thì lượng bức xạ UV đến bề mặt trái đất càng ít. Phụ thuộc tình trạng mây và sương mù trong khí quyển, bức xạ UV bị mây và sương mù hấp thụ và tán xạ mạnh. Mặt đất cũng phản xạ bức xạ UV, hầu hết các bề mặt tự nhiên như cây cỏ, đất và nước phản xạ < 10%, cát phản xạ 10 – 25%, tuyết sạch phản xạ 80% bức xạ UV. Ngoài ra còn phụ thuộc độ cao so với mực nước biển, độ cao càng lớn, quãng đường bức xạ đi trong khí quyển càng ngắn và vì vậy lượng UV đến càng nhiều.

Hàng năm ở Mỹ có tới trên nửa triệu người bị ung thư da và hàng ngàn người chết do nhiễm bức xạ UV của mặt trời. Trong năm 1999 đã có tới 7300 người chết do ung thư da [5]. Phơi nắng mặt trời là một trong những nhân tố rủi ro chính cho sự phát triển của tế bào cơ sở và tế bào hình vảy ung thư biểu mô [11]. Mắt có thể bị ảnh hưởng ngay lập tức hoặc về lâu dài sau khi hấp thụ tia UV trong ánh nắng mặt trời. Ánh nắng có thể gây một số loại u mi, việc tiếp xúc với tia UV có cường độ mạnh có thể gây bỏng giác mạc, gây nên mộng hoặc “hạt vàng” ở kết mạc. Tia UV gây đục võ thủy tinh thể dần dần nếu tiếp xúc với ánh nắng kéo dài. Khi phải nhìn lâu hoặc trực tiếp vào mặt trời, nhất là vào khoảng thời gian giữa trưa, có thể gây tình trạng bỏng võng mạc. Bệnh thoái hoá hoàng điểm ở người cao tuổi – nguyên nhân gây mù loà hay gặp nhất ở các nước phát triển liên quan đến quá trình tiếp xúc lâu với ánh nắng mặt trời [1].

Trong điều kiện bắt buộc phải làm việc dưới ánh nắng mặt trời, hoặc các hoạt động ngoài trời như giao thông đi lại, thể thao, du lịch, vui chơi giải trí... cần phải có các biện pháp phòng chống ô nhiễm bức xạ UV của mặt trời. Một số các nghiên cứu về các biện pháp chống tác hại của bức xạ UV như Nicole Paillous (phòng thí nghiệm của IMRCP, Pháp) và các cộng sự cho thấy các thuốc chống nắng trên cơ sở  $TiO_2/ZnO$  có tác dụng ngăn cản tác hại của UV-B. Tuy nhiên, chỉ có thuốc chống nắng khoáng hữu cơ mới là ngăn cản được tác hại của UV-A [4].

Hầu hết các màn che mặt trời được thiết kế để ngăn cản tác hại của bức xạ UV-B. UV-B đẩy mạnh sự già hoá của da và có thể gây ra khối u ác tính. Peter Wardman (Mount Vernon Hospital, Middlesex, Liên hiệp Anh) và cộng sự báo cáo các nghiên cứu về hiệu quả của ba màn che mặt trời bằng cách đo khả năng của chúng và ngăn cản sự hình thành gốc tự do mà UV-A gây ra. Cả ba loại màn che mặt trời đều cho sự bảo vệ ít đối với UV-A thậm chí chúng đã có hệ số bảo vệ mặt trời là 20 hay cao hơn [6].

Chất ức chế chọn lọc Cyclooxygenase-2 (COX-2) là một enzyme sản ra prostaglandins, chất liên quan tới sự phát triển của ung thư biểu mô tế bào hình vảy và các ung thư biểu mô khác, ngăn cản tác hại ôxi hoá cấp tính cho da được phối hợp với bức xạ UV-B. Việc xử lí celecoxib liên quan làm giảm sự hình thành chứng viêm kinh niên, u nhú và ung thư biểu da gây ra bởi UV-B [16].

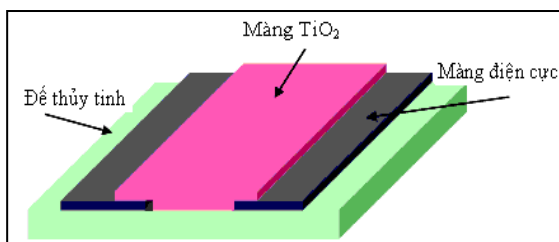
Để phòng chống có hiệu quả, cần thiết phải có các dụng cụ đo mức cường độ bức xạ UV để cảnh báo mức nguy hiểm. Thông thường, các dụng cụ này được chế tạo trên

cơ sở các sensor bán dẫn kèm theo các bộ phận lọc dải quang học, hoặc sử dụng các bán dẫn vùng cấm rộng như ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,... dưới dạng các photo đi-ô-t hoặc phototransistor. Điển hình là các nghiên cứu về chế tạo sensor UV như photo đi-ô-t dị chuyển tiếp trên cơ sở vật liệu ZnO loại p pha tạp Sb [7], hay sensor phototransistor màng mỏng trên cơ sở ZnO bằng phương pháp phún xạ magneton RF sputtering trên đế p-Si [3]. Tuy nhiên, các dụng cụ đo UV này hoặc có cấu trúc phức tạp, hoặc phải dựa trên công nghệ cao dẫn đến giá thành cao, nên khó có thể trang bị dân dụng rộng rãi. Mặt khác, một số dụng cụ này còn hạn chế về đáp ứng phổ như độ chọn lọc phổ và độ nhạy UV thấp, hoặc thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục quang dẫn còn dài [9].

Dựa trên các tính chất đặc trưng của màng nano-composite (nco) TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> đã nghiên cứu [2,10,11,14], ý tưởng về việc nghiên cứu ứng dụng để chế tạo cảm biến UV phục vụ cho nhu cầu thực tiễn đã được hình thành và thực hiện.

## 2. Thực nghiệm

Màng vật liệu nco TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> được chế tạo ở dạng quang trở bằng hai phương pháp phun nhiệt phân hỗn hợp dung dịch TiCl<sub>4</sub> và SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O [2,10,11] hoặc nhúng tấm màng nano TiO<sub>2</sub> vào dung dịch SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O rồi ủ nhiệt [14]. Khoảng trống giữa hai điện cực ~ 2 mm. Sơ đồ cấu trúc của quang trở nco TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> được biểu diễn trên hình 1.

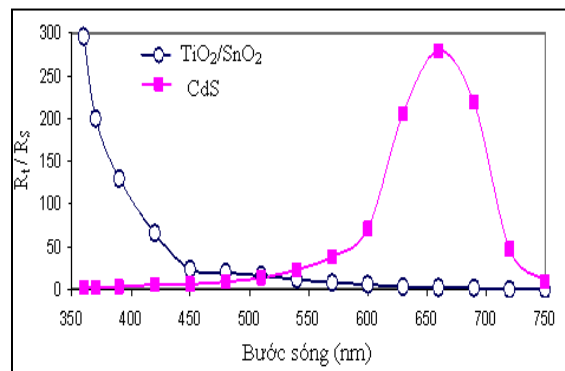


**Hình 1:** Sơ đồ cấu tạo màng quang trở TiO<sub>2</sub>.

Để tránh tác động của môi trường lên độ dẫn của màng, màng quang trở được sấy khô và được phủ một lớp keo mỏng trong suốt. Lớp keo được để khô tự nhiên trong không khí. Lớp keo được lựa chọn để dễ dàng cho bức xạ UV đi qua, không tương tác với màng nco TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> xốp, không dẫn điện kể cả khi chiếu sáng để không ảnh hưởng đến độ dẫn của màng quang trở. Hai điện cực được nối với dây dẫn ngoài bằng keo bạc. Sau khi keo khô, hệ được đóng gói, chỉ có hai dây dẫn đưa ra ngoài cùng phần màng giữa hai điện cực để hở cho ánh sáng có thể rơi vào quang trở qua lớp keo phủ bên ngoài.

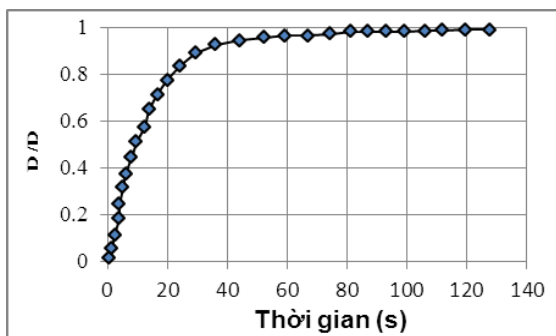
## 3. Kết quả và thảo luận

Hình 2 biểu diễn phổ độ nhạy của sensor UV trên cơ sở quang trở nco TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> đã chế tạo và của quang trở CdS dưới chiếu sáng của đèn halogen qua quang phổ kế. Kết quả cho thấy so với phổ của quang trở CdS thông thường sensor UV trên cơ sở màng quang trở nco TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> đặc biệt chỉ nhạy với bức xạ tử ngoại. So với đặc trưng phổ của UV-sensor TW30SX [15], sensor UV trên cơ sở màng quang trở nco TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> có độ nhạy và độ chọn lọc UV cao hơn.



**Hình 2:** Đặc trưng phổ của quang trở nco TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> chiếu sáng bằng đèn halogen qua quang phổ kế lăng kính.

**Khảo sát quán tính của sensor:** Kết quả thực nghiệm đối với màng quang trở nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  chế tạo bằng phương pháp đồng nhiệt phân hỗn hợp dung dịch  $\text{TiCl}_4$  và  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ở nhiệt độ  $425^\circ\text{C}$  cho thấy, dưới chiếu sáng của đèn halogen 50 W ở khoảng cách 12cm, thời gian đáp ứng (tỉ số giữa điện trở của màng khi chiếu sáng  $R$  và điện trở của màng khi không chiếu sáng  $R_t$ :  $R/R_t$ ) giảm đến cực tiểu theo thời gian chiếu sáng)  $\sim 4 - 5$  s.



**Hình 3:** Sự hồi phục điện trở của các màng quang trở nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  chế tạo ở các nhiệt độ 380, 410 và  $440^\circ\text{C}$ .

Hình 3 biểu diễn thời gian hồi phục (tỉ số  $R/R_t$  theo thời gian khi ngừng chiếu sáng) của mẫu. Kết quả cho thấy thời gian hồi phục quang dẫn của màng quang trở khá lớn ( $\sim 17$  s ở mức 0,7). Trong màng nano  $\text{TiO}_2$  tồn tại các tâm tái hợp và các bẫy ảnh hưởng đến thời gian sống hạt tải [17]. Bẫy của các hạt tải điện có thể làm

giảm tốc độ tái hợp của các cặp điện tử-lỗ trống ( $e^-/h^+$ ) và do đó làm tăng thời gian sống của các hạt tải điện, số và thời gian sống của  $e^-/h^+$  phụ thuộc vào tạp chất và kích thước hạt [13]. Đối với cấu trúc màng nano, tốc độ tái hợp điện tử-lỗ trống giảm vì các điện tích khuếch tán có thể nhanh chóng tới bề mặt của hạt. Ngoài ra, với điện tích bề mặt riêng rất lớn nên tồn tại rất nhiều các trạng thái bề mặt định xứ trong vùng cấm, chúng hoạt động như các bẫy hạt tải làm tăng thời sống của hạt tải và do đó làm tăng thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của mẫu. Thời gian hồi phục quang dẫn ( $\tau$ ) đối với màng nano  $\text{TiO}_2$  thường rất lớn, ví dụ các tác giả [8] xác định được là  $10^7$  s; quang dẫn ( $\tau$ ) phụ thuộc nhiều yếu tố công nghệ chế tạo và sự pha tạp.

#### 4. Kết luận

Với công nghệ phun nhiệt phân và pha tạp  $\text{SnO}_2$ , màng nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  đã chế tạo có thời gian hồi phục quang dẫn  $\tau$  đã giảm nhiều bậc, tuy giá trị  $\tau$  còn lớn nhưng có thể ứng dụng cho thực tiễn là chế tạo cảm biến nhạy UV dùng cho thiết bị đo mức cường độ UV của mặt trời. Với việc cải tiến công nghệ cho ứng dụng này, trong tương lai có thể chúng tôi sẽ làm giảm được  $\tau$  hơn nữa để có thể nâng cao giá trị sử dụng của thiết bị.

\*

### UV RADIATION SENSOR OF THE SUN

**Tran Kim Cuong**

*Thu Dau Mot University*

#### ABSTRACT

*Environmental pollutions by developmen actions of human are increasing, it lead to make the ozonosphere thin getting thinner, so it can not prevent untra violet radiation of the sun for protecting life of human on the Eath. To warning UV level, it is necessary to have equipments for measuring UV intensity level. The research results on nano-composite (nco)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  films wich prepare by pyrolysis method may be used to make*

*UV sensitive sensor – basic component in equipments measuring UV. Optical properties, UV sensitivity, responsive time as well as restoration time of photo-resistance of UV sensor based on the nco TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> films researched detaillly.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hoàng Anh Tuấn (26/05/2006), “Một số tác hại của ánh nắng mặt trời đối với mắt”, *Sức khoẻ*, <http://www.tienphongonline.com.vn/Tianyong/Index.aspx...>
- [2] Trần Kim Cương, Phạm Văn Nho (2008), “Ảnh hưởng của sự hấp phụ SnO<sub>2</sub> đến tính chất của màng nano tinh thể TiO<sub>2</sub> chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân”, *Tạp chí KH&CN* **46** (2), tr. 55 – 62.
- [3] Bae H.S, Seongil Im (2004), “Ultraviolet detecting properties of ZnO-based thin film transistors”, *Thin Solid Film* **469 – 470**, pp. 75 – 79.
- [4] Gelis C., Girard S., Mavon A., Delverdier M., Paillous N., Vicendo P. (2003), “Assessment of the skin photoprotective capacities of an organo-mineral broad-spectrum sunblock on two ex vivo skin models”, *Photodermatol Photoimmunol Photomed* **19**, pp. 242 – 253.
- [5] Genicom Co., Ltd. (5F, UV Sensor Technology Total Solution Genicom Co., Ltd.) *Application of UV sensor*, Daehan Bldg., 1018 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-120, Korea.
- [6] Haywood R., Wardman P., Sanders R., Linge C. (2003), “Sunscreens inadequately protect against ultraviolet-A-induced free radicals in skin: implications for skin aging and melanoma?”, *J. Invest Dermatol* **121**, pp. 862 – 868.
- [7] Mandalapu L.J., Yang Z., Xiu F.X., Zhao D.T. and Liu J.L. (2006), “Homojunction photodiodes based on Sb-doped p-type ZnO for ultraviolet detection”, *Applied Physics letters* **88**, pp. 092103-1 – 092103-3.
- [8] Nickolay Golego, Studenikin S.A., and Michael Cocivera (1998), “Bandgap DOS Distribution From Transient Photoconductivity in Thin-Film Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Containing Nb”, *The 53<sup>rd</sup> Congress of Canadian Association of Physicists*, University of Waterloo, Ont., Canada.
- [9] Pham Van Nho, Hoang Ngoc Thanh, Davoli I.V. (2004), “Characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films prepared by means of solution spray method”, *Proceedings of The ninth Asia Pacific Physiscs Conference (9th APPC)*, Hanoi, Vietnam, pp. 348 – 349.
- [10] Pham Van Nho, Tran Kim Cuong (2006), “Enhanced UV Detecting properties of Nano TiO<sub>2</sub>”, *VNU J. Sci. Math.-Phys.* **XXII** (2AP), pp. 119 – 122.
- [11] Pham Van Nho, Tran Kim Cuong (2008), “Preparation and Characterization of nanocomposite TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> films”, *VNU J. Sci. Math.-Phys.* **24**, pp. 42 – 46.
- [12] Scientific American Editors (1996), “Twelve major cancers”, *Scientific American* **275** (3), pp. 126 – 132.

- [13] Shah S.I., Li W., Huang C.P., Jung O., and Ni C. (2002), “Study of Nd<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> dopant effect on photoreactivity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNASA6)* **99** (2 ), pp. 6482 – 6486.
- [14] Tran Kim Cuong, Nguyen Quang Tien (2007), “UV Sensitive Sensor Based on TiO<sub>2</sub> Nano Crystalline Film by the soaking wet”, *Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA) 2007*, Vung Tau, Vietnam, pp. 284 – 287.
- [15] Website: [www.boselec.com/documents/UVPhotodetectorswww5-4-05.pdf](http://www.boselec.com/documents/UVPhotodetectorswww5-4-05.pdf)
- [16] Wilgus T.A., Koki A.T., Zweifel B.S., Kusewitt D.F., Rubal P.A., Oberyszyn T.M. (2003), “Inhibition of cutaneous ultraviolet light B-mediated inflammation and tumor formation with topical celecoxib treatment” *Mol Carcinog* **38**, pp. 49 – 58.
- [17] Xinming Qian , Dongqi Qin, Qing Song , Yubai Bai , Tiejin Li , Xinyi Tang , Erkang Wang and Shaojun Dong (2001), “Surface photovoltage spectra and photo electrochemical properties of semiconductor-sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes”, *Thin solid films* **385** (1-2), pp. 152 – 161.