

# THIẾT BỊ ĐO MỨC CƯỜNG ĐỘ UV CỦA MẶT TRỜI DÙNG SENSOR NANO $TiO_2$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN NHIỆT PHÂN

Trần Kim Cương<sup>(1)</sup> – Phạm Văn Nho<sup>(2)</sup> – Nguyễn Quang Tiến<sup>(2)</sup>

(1) Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM, (2) Trường Đại học Khoa học  
Tự nhiên (Đại học Quốc gia Hà Nội)

## TÓM TẮT

Màng nanocomposite (nco)  $TiO_2/SnO_2$  được chế tạo bằng phương pháp phun đồng nhiệt phân dung dịch muối vô cơ  $TiCl_4$  và  $SnCl_4$  trên đế thủy tinh. Thành phần pha của màng hình thành được xác định qua XRD, tính chất quang của màng được xác định qua phổ quang dẫn. Phương pháp chế tạo có ưu điểm là đơn giản, sử dụng các nguyên liệu rẻ tiền. Kết quả cho thấy màng nco  $TiO_2/SnO_2$  chế tạo theo phương pháp này chỉ nhạy với bức xạ tử ngoại (UV), màng được sử dụng làm sensor kết hợp với thiết kế mạch điện tử ráp thành thiết bị đo mức cường độ UV của bức xạ mặt trời. Việc kiểm tra độ nhạy và độ tin cậy của thiết bị đã được đo đối chứng với máy đo UV của hãng Solarlight Co., INC. Philadelphia sản xuất.

**Từ khóa:** nhiệt phân, màng nco  $TiO_2$ , sensor nano  $TiO_2$ , thiết bị đo UV

## 1. MỞ ĐẦU

Với 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 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 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 khỏe con người như thúc đẩy quá trình quang sinh hoá tổng hợp vitamin D. Tuy nhiên, mặt trái của nó là nếu phải hoạt

động dưới ánh nắng 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: (1) UV-A có bước sóng trong khoảng 315 – 400 nm; (2) UV-B có bước sóng trong khoảng 280 – 315 nm; (3) 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 sùng 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.

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 [3]. 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 [9]. 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 [5].

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  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  có tác dụng ngăn cản tác hại của UV-B. Tuy nhiên, chỉ có thuốc chống nắng khoáng hữu cơ mới ngăn cản được tác hại của UV-A [2].

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 đối với bức xạ mặt trời là 20 hay cao hơn [4].

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 ô-xi hoá cấp tính cho da được phối hợp với bức xạ UV-B. Việc xử lý celecoxib liên quan làm giảm sự hình thành chứng viêm kinh niên, u nhú và ung thư biểu da gây ra bởi UV-B [11].

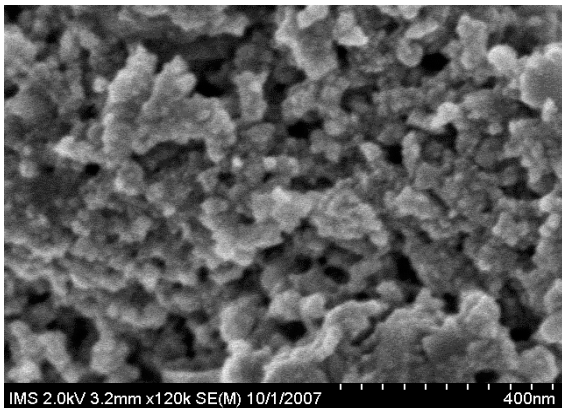
Để phòng chống có hiệu quả, cần thiết phải có các dụng cụ đo mức cường độ bức xạ UV để cảnh báo mức nguy hiểm. Thông thường, các dụng cụ này được chế tạo trên cơ sở các sensor bán dẫn kèm theo các bộ phận lọc dải quang học, hoặc sử dụng các bán dẫn vùng cấm rộng như  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ... dưới dạng các photo đi-ốt hoặc phototransitor. Điển hình là các nghiên cứu về chế tạo sensor UV như photo đi-ốt dị chuyển tiếp trên cơ sở vật liệu  $\text{ZnO}$  loại p pha tạp Sb [6], hay sensor phototransitor màng mỏng trên cơ sở  $\text{ZnO}$  bằng phương pháp phun xạ magneton RF sputtering trên đế p-Si [1]. 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 [8].

Dựa trên đặc tính đối với màng nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  chúng tôi đã chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân chỉ nhạy với bức xạ tử ngoại (UV) và đã chế tạo được cảm biến bức xạ UV của mặt trời [10], ý tưởng về việc nghiên cứu ứng dụng để chế tạo cảm biến UV sử dụng lắp ráp thành thiết bị đo cường độ UV phục vụ cho nhu cầu thực tiễn đã được hình thành và thực hiện.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1 Chế tạo màng nco $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ bằng phương pháp đồng nhiệt phân

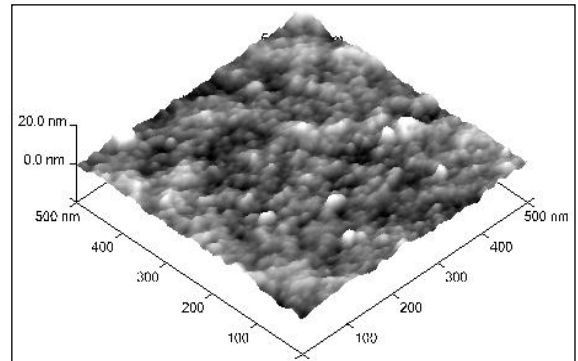
Màng  $\text{TiO}_2$  chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân dung dịch  $\text{TiCl}_4$  lên để thủy tinh trong khoảng nhiệt độ 340 – 460 °C có cấu trúc nano xốp (hình 1). Màng được sử dụng để phun đồng nhiệt phân dung dịch  $\text{SnCl}_4$  (0,1 M) với tỉ lệ 7 % mol so với lượng dung dịch  $\text{TiCl}_4$  tạo màng ban đầu.



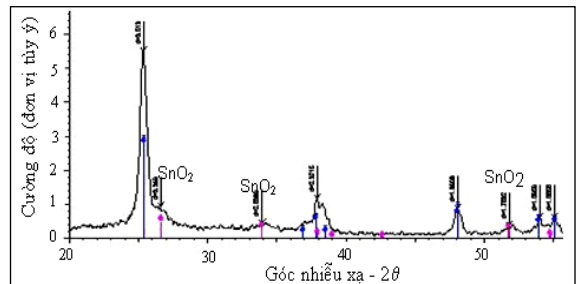
**Hình 1.** Ảnh SEM của màng nano  $\text{TiO}_2$  chế tạo ở nhiệt độ 450 °C

Giản đồ XRD của mẫu (hình 3) cho thấy chỉ có các đỉnh nhiễu xạ của  $\text{TiO}_2$  anatase và  $\text{SnO}_2$ , không thấy có đỉnh nhiễu xạ biểu hiện sự hình thành của pha nào khác chứa đồng thời Ti, Sn, O. Điều này chứng tỏ trong điều kiện nhiệt phân đã tiến hành, các hợp chất  $\text{TiCl}_4$  và  $\text{SnCl}_4$  không tương tác với nhau. Như vậy hệ vật liệu oxyt hình thành từ nhiệt phân các muối là một hệ hỗn hợp dạng nanocomposite (nco),

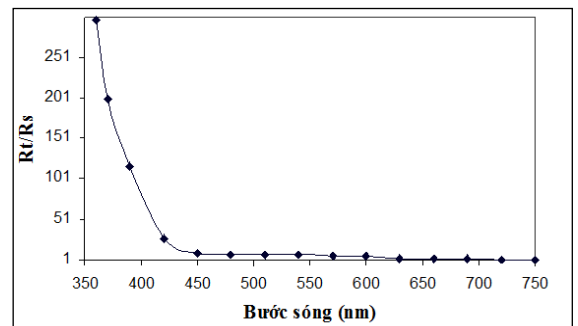
chứa đồng thời hai loại oxyt và được ký hiệu là  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ .



**Hình 2.** Ảnh AFM của màng nano  $\text{TiO}_2$  chế tạo ở nhiệt độ 450 °C



**Hình 3.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu với tỉ lệ 7 % mol  $\text{SnCl}_4$  chế tạo ở nhiệt độ để 425 °C.

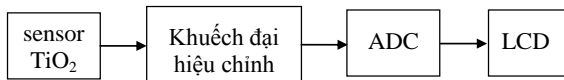


**Hình 4.** Phổ nhạy quang của màng nanocomposite  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  chế tạo với tỉ lệ 7 % mol  $\text{SnCl}_4$ .

Phổ quang dẫn của mẫu với nguồn sáng là đèn halogen chiếu qua quang phổ kế trên hình 4. Có thể thấy rằng màng hầu như chỉ nhạy với ánh sáng tử ngoại, không nhạy với ánh sáng trong miền khả kiến. Ngưỡng nhạy quang của màng tương ứng với ngưỡng hấp thụ của vật liệu  $\text{TiO}_2$ .

### 2.2 Nguyên lý và mạch đo

Từ thành công của việc chế tạo được cảm biến UV [10], ý tưởng về việc thiết kế chế tạo một máy đo hoàn chỉnh nhằm đáp ứng nhu cầu thực tiễn đã được phát triển. Với phẩm chất cao và đặc tính chỉ nhạy với tia UV hệ đo có cấu tạo đơn giản tương tự như là một máy đo điện trở hiện số. Sơ đồ khối của máy đo được trình bày ở hình 5.



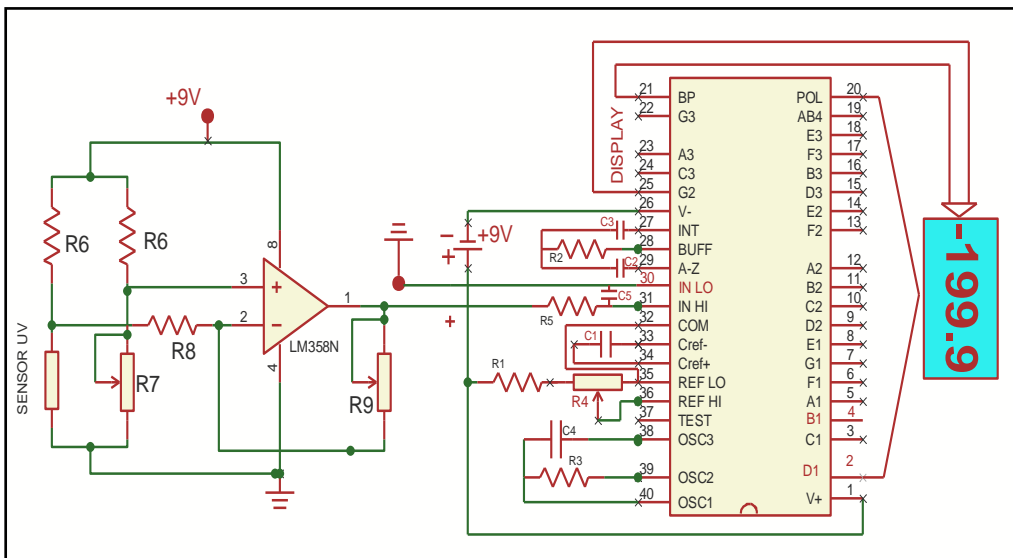
**Hình 5.** Sơ đồ khối nguyên lý thiết bị đo bức xạ UV.

Sensor được nuôi bằng nguồn dòng, dưới chiếu sáng bức xạ UV điện trở của

sensor thay đổi làm dòng qua sensor thay đổi. Tín hiệu từ đầu ra của sensor được đưa vào bộ khuếch đại hiệu chỉnh, qua mạch chuyển đổi ADC rồi đưa ra mạch chỉ thị hiện số mức cường độ bức xạ UV.

Hình 6 trình bày sơ đồ nguyên lý hoạt động của mạch điện tử sử dụng sensor UV để hiển thị mức cường độ bức xạ UV.

Cấu tạo của mạch điện tử bao gồm sensor UV được gắn vào mạch cầu điện trở. Lối vào của cầu được nối với nguồn nuôi 9 V, lối ra của cầu được đưa qua bộ khuếch đại thuật toán để khuếch đại tín hiệu vi sai rồi đưa qua bộ hiển thị màn hình tinh thể lỏng LCD.



**Hình 6.** Sơ đồ mạch điện tử của máy đo cường độ bức xạ UV.

Hiệu chỉnh điểm 0 (trong tối) được thực hiện thông qua biến trở R7. Ở điều kiện không có ánh sáng, điều chỉnh biến trở R7 để tín hiệu vi sai điện áp bằng không cho cầu cân bằng. Khi có tín hiệu là bức xạ UV chiếu vào sensor, điện trở của sensor thay đổi tỉ lệ nghịch với cường độ bức xạ UV tới. Tín hiệu điện áp vi sai của cầu được khuếch đại theo chế độ đảo. Kết quả là độ lớn của tín hiệu ra khỏi bộ khuếch đại tỉ lệ với cường độ bức xạ UV chiếu vào

sensor. Biến trở R9 tạo ra hồi tiếp âm giúp ổn định tín hiệu khuếch đại do những thăng giáng nhiễu đồng thời thiết lập hệ số khuếch đại phù hợp để bộ chỉ thị hiển thị trực tiếp giá trị của cường độ bức xạ. Tín hiệu điện áp từ bộ khuếch đại sẽ được đưa đến lối vào của bộ hiển thị LCD ICL7106. Giá trị hiển thị cực đại của nó là 200 mV. Nó có khả năng hiển thị các giá trị từ 0 – 1999. Bộ đếm hiển thị (count) dựa trên tín hiệu là tỉ số điện áp lối vào  $V_{in}$  và điện áp

chuẩn của bộ hiển thị  $V_{Ref}$ :

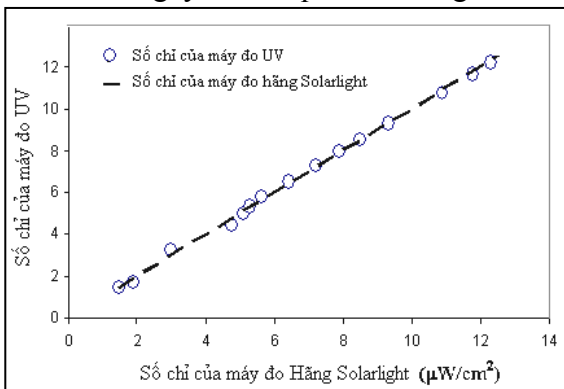
$$\text{count} = 1000 \times \frac{V_{in}}{V_{Ref}} \quad (5.6)$$

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Chuẩn số đo

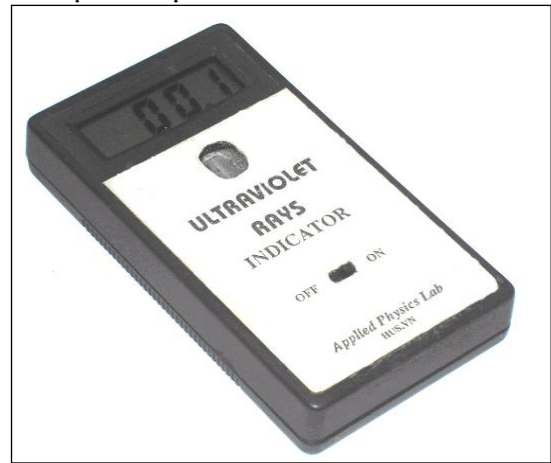
Sensor UV cùng các thiết bị kết nối và hiển thị được lắp ráp thành máy đo. Máy đo được hiệu chỉnh độ khuếch đại cùng với số hiển thị của máy đo UV PMA2120 do hãng Solarlight Co., INC. Philadelphia sản xuất. Hình 7 biểu diễn các giá trị thực nghiệm của máy đo UV đã sản xuất so với số chỉ của máy đo của hãng Solarlight Co., INC. Philadelphia dưới bức xạ của mặt trời trong ngày nắng trung bình vào tháng 9 tại Hà Nội.

Đồ thị trên hình 7 cho thấy trong phạm vi biến đổi của mức cường độ UV của mặt trời trong ngày – khoảng 1 đến 13  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , số hiển thị của máy đo sử dụng vật liệu nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  làm sensor hầu như trùng với số chỉ của máy đo UV do hãng Solarlight Co., INC. Philadelphia sản xuất. Kết quả đo trên máy đo mức cường độ UV đã được kiểm tra nhiều lần bằng so sánh kết quả đo của hai máy đo ở các mức cường độ UV khác nhau. Giá trị đo so sánh cũng đã được lặp lại sau 60 ngày và kết quả vẫn trùng nhau.



**Hình 7.** So sánh hiển thị của máy đo UV dùng sensor nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  và số chỉ của máy đo UV của hãng Solarlight Co., INC. Philadelphia.

Hình 8 trình bày ảnh chụp hình dáng bên ngoài của máy đo cường độ bức xạ UV đã được chế tạo.



**Hình 7.** Ảnh chụp hình dáng bên ngoài máy đo cường độ bức xạ UV sử dụng sensor từ vật liệu nanocomposite  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ .

#### 3.2 Các thông số kỹ thuật của máy đo

Kích thước: 124×65×22 (mm)

Khối lượng: 112 g

Nguồn điện: pin 9 V, công suất tiêu thụ: 12 mW

Thang đo: 0 ÷ 199 ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ), Sai số (so với máy đo UV PMA2120, SolarLight Co., INC. Philadelphia):  $\pm 0.2$

Độ phân giải: 0,1 ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )

Hệ số thay đổi theo nhiệt độ:  $< 0.5\% / ^\circ\text{C}$

Thời gian đáp ứng: 4-5 s

Thời gian hồi phục (ở mức 0.7): 20 s

Thời gian hồi phục quang dẫn ( $\tau$ ) đối với màng nano  $\text{TiO}_2$  thường rất lớn, ví dụ các tác giả [7] xác định được  $\tau = 10^7$  s.  $\tau$  phụ thuộc nhiều yếu tố công nghệ chế tạo và sự pha tạp. Với công nghệ phun nhiệt phân và pha tạp  $\text{SnO}_2$ , màng nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  do chúng tôi chế tạo bằng phương pháp đồng nhiệt phân có  $\tau$  đã giảm nhiều bậc [10], tuy giá trị  $\tau$  còn lớn nhưng đã có thể ứng dụng cho thực tiễn là chế tạo

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.

#### 4. KẾT LUẬN

Màng nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  chế tạo bằng phương pháp đồng nhiệt phân dung dịch muối  $\text{TiCl}_4$  và  $\text{SnCl}_4$  có độ nhạy UV cao, có thể ứng dụng để chế tạo sensor nhạy UV cho các thiết bị đo cường độ bức xạ UV của mặt trời. Đây là kết quả lần đầu được công bố trên thế giới. Kết quả này vừa là minh chứng cho phẩm chất của công nghệ

chế tạo vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  vừa là một ứng dụng cụ thể của vật liệu nano vào thực tiễn với khả năng phát triển thành sản phẩm thương mại đem lại hiệu quả kỹ thuật và kinh tế cho xã hội.

Với công nghệ chế tạo đơn giản, cấu trúc gọn nhẹ nhưng tính năng đầy đủ của sensor sử dụng vật liệu nanocomposite  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ , có thể sử dụng các vi mạch điện tử để chế tạo các máy đo mức cường độ UV có thể tích và khối lượng nhỏ đeo tay hoặc gắn trên khuy áo, phục vụ cho các nhu cầu như trong lĩnh vực thể thao và du lịch.

### STUDYING TO MAKE DEVICE MEASURING UV INTENSITY LEVEL OF SOLAR RADIATION BASE ON SENSOR NCO $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS METHOD

Pham Van Nho, Nguyen Quang Tien

*Nature Science University (Hanoi National University)*

#### ABSTRACT

*Nanocomposite (nco)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  films were prepared by co-spraying pyrolysis solutions of inorganic salt  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{SnCl}_4$  on glass substrate. Phase composition of the formed films were determined by XRD, and photocharacter of the films were determined by photoconduction spectrum. Advantage of the prepared method was simple, using unexpensive materials. Results showed that the nco  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  films which prepared by this method are sensitive with only ultraviolet radiation (UV), the films were used to make sensor which combine with designing electronic circuit to assemble device measuring UV intensity level of solar radiation. Sensitivity and reliability test of the device was counter-measured with the UV machine of Solarlight Co., INC. Philadelphia.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bae H. S, Seongil Im (2004), “Ultraviolet detecting properties of ZnO-based thin film transistors”, *Thin Solid Film* **469** – **470**, pp. 75 – 79.
- [2] 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.
- [3] 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.

- [4] 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.
- [5] Hoàng Anh Tuấn (26/05/2006), “Một số tác hại của ánh nắng mặt trời đối với mắt”, *Sức khỏe*, <http://www.tienphongonline.com.vn/Tianyong/Index.aspx...>
- [6] 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.
- [7] 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. (Online Abstract: [http://www.chembio.uoguelph.ca/golego/abstract/pres\\_04.ht](http://www.chembio.uoguelph.ca/golego/abstract/pres_04.ht)).
- [8] 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 Physics Conference (9th APPC)*, Hanoi, Vietnam, pp. 348 – 349.
- [9] Scientific American Editors (1996), “Twelve major cancers”, *Scientific American* **275** (3), pp. 126 – 132.
- [10] Trần Kim Cương, “Cảm biến bức xạ UV của mặt trời”, *Tạp chí Đại học Thủ Dầu Một*, số **3(10)** – 2013, trang 53 – 58.
- [11] 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.