

I H C KHOA H C T NHIÊN TP. HCM
B MÔN V T LÝ NG D NG

Bài tập môn: Quang Học Nông Nghiệp

TRÌNH BÀY VÀ MÀNG INS C & TH Y TINH

www.mientayvn.com

HVTH:

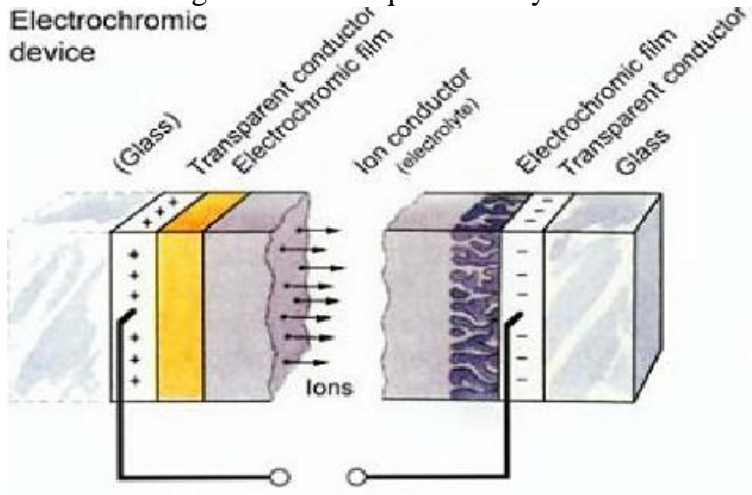
Huỳnh Minh Trí

TP. HCM 05/2010

CHƯƠNG 1: TÍNH QUAN V MÀNG MANG IONS C V2O5

1.1. VẬT LI U IONS C:

Hiệu ứng ion s là hiện tượng vật lý bị uhi n s bị n i thu n ngh c tính ch t quang c a v t li u d i tác ng c a i n t r ng phân c c t ng ng áp t vào v t li u, khi v t li u n m trong môi tr ng ch t i n li. M t bi u hi n c b n c a hi u ng này là s thay i màu c a v t li u khi có áp t i n t r ng. Các v t li u có tính i n s c nh trên c g i là v t li u i n s c. Hi n t ng i n s c ã c quan sát th y trên r t nhi u v t li u khác nhau k các ch t vô c c ng nh h u c .. Trong ó, không nh là các ôxit c a kim lo i có tính i n s c r t t t. Chúng là i t ng nghiên c u lý thú c a r t nhi u t p th các nhà khoa h c trên th gi i. V t li u i n s c, do c t r ng c b n là s thay i tính ch t quang nên thông th ng v t li u c ch t o d i d ng màng m ng. Khi áp i n t r ng phân c vào v t li u i n s c, tùy thu c v t li u có chi u phân c c a i n t r ng mà ta có th quan sát th y trên v t li u có quá trình thay i màu s c m t cách rõ ràng .



Hình 1.1: Mô hình linh kiện điện sắc

V t li u i n s c có th chia làm hai lo i:

- + V t li u i n s c cathode: là lo i v t li u v t li u i n c c làm vi c phân c âm, quá trình nhu m màu x y ra. Quá trình này t ng ng v i vi c khu ch tán c a các cation t ch t i n ly v ào trong v t li u cùng v i vi c tiêm i n t cân b ng i n tích. Khi i n c c làm vi c phân c d ng, quá trình t y màu x y ra. Quá trình t ng ng v i vi c cation và i n t ã xâm nh p vào v t li u trong quá trình nhu m b y ra kh i v t li u.
- + V t li u i n s c anode: là lo i v t li u mà quá trình nhu m màu x y r a kh i i n c c làm vi c c phân c c d ng- t ng ng v i vi c thoát ra c a các cation kèm theo các i n t . Quá trình t y màu x y r a kh i i chi u phân c c c a i n t r n- t ng ng v i vi c xâm nh p ng c li ng th i c a các cation và các i n t vào trong v t li u.

1.2 MÀNG IONS C V2O5:

1.2.1 Phân lo i các h p ch t c a vanadium oxít

Vanadi oxít có r t nhi u h p ch t nh VO, VO2, V2O3, V2O4, V2O5 ngoài ra còn có công th c t ng quát nh sau VnO_{2n-1} , v i n thay i t 3 n 8. C th t ng h p ch t nh sau :

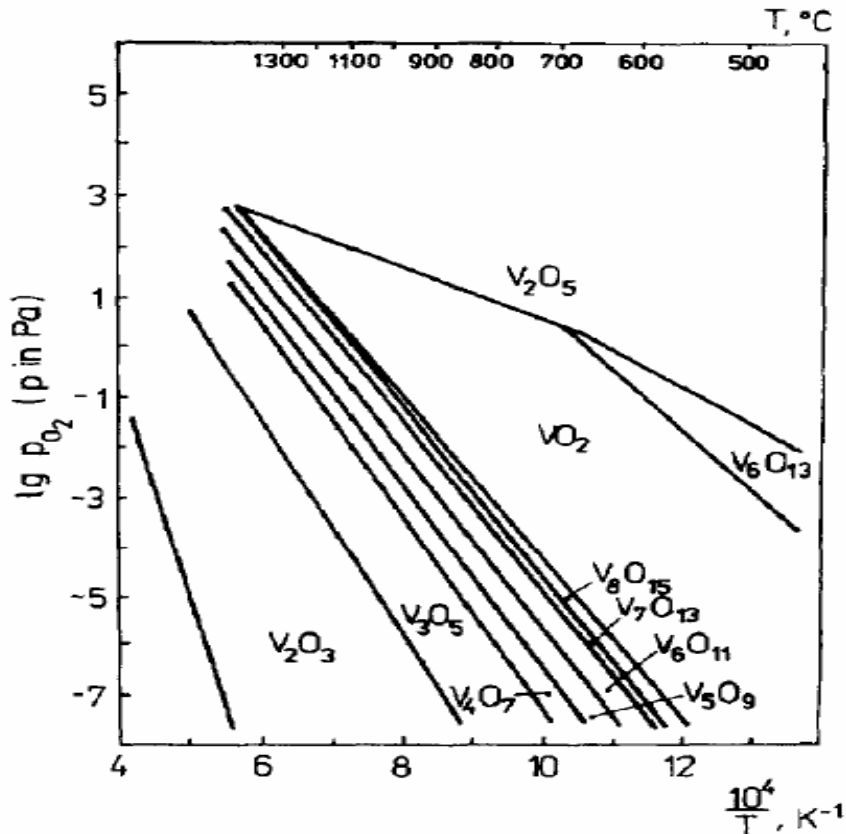
- a. Vana i ioxít (A. vanadium dioxide), VO2. Tinh th màu xám nh t; không tan trong n c; tan trong axit và ki m t o thành dung d ch màu xanh, có tính kh m nh.
- b. Vana i trioxít (A. vanadium trioxide), V2O3. Tinh th màu en; ít tan trong n c; tan trong ki m và halogen axit; trong không khí, chuy n d n thành V2O4. Dùng trong luy n thép; i u ch Ag2VO4 làm ch t c m máu.

c. Vanadi tetroxit (A. vanadium tetroxide), V_2O_4 . Tinh thể màu xanh chàm; nhiệt nóng chảy $680\text{ }^\circ\text{C}$; tan trong axit và kiềm; ít tan trong nước.

d. Vanadi pentoxit (A. vanadium pentoxide), V_2O_5 . Tinh thể màu vàng hay đỏ; tan trong axit clohidric, nóng. Là tác nhân oxy hoá mạnh. Dùng làm chất xúc tác oxy hoá SO_2 thành SO_3 trong sản xuất axit sunfuric; dùng trong ngành gốm, nhuộm sợi, công nghệ photolith (ngành tia cực tím) và lò phản ứng hạt nhân.

1.2.2 Cấu trúc V_2O_5 :

1.2.2.1 Giới thiệu chung



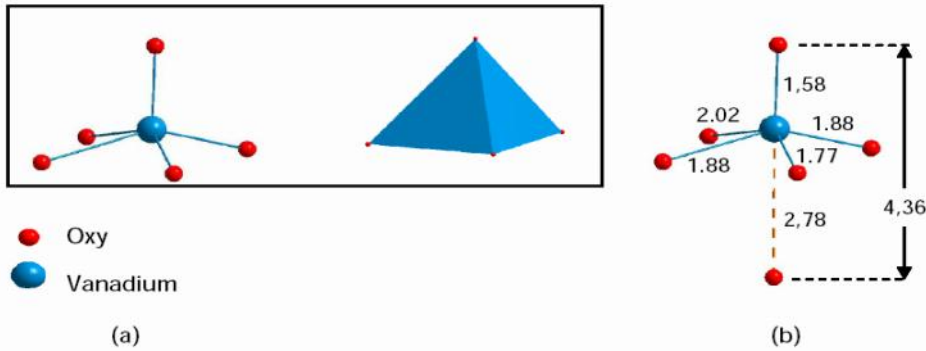
Hình 1. 2: Biểu đồ pha của hệ thống V-O. Áp suất oxy cân bằng trên 2 pha oxide là hàm theo nhiệt độ.

Như vậy, vanadi tetroxit là chất bán dẫn kim loại chuyển tiếp và chất kim loại có chuyển pha bán dẫn - kim loại. Trong đó, vanadi tetroxit quan sát được tính chất bán dẫn pha kim loại ở nhiệt độ thấp [2,3]. Trong số các oxit vanadi thì rõ nhất quá trình chuyển pha này vì hình ảnh cấu trúc tinh thể của nó như sau: $VO_x = VO_{n-x} + \frac{1}{2}nO_2$, (1.1)

Hình 1.2 bên cạnh là biểu đồ thể nghiệm cho thấy áp suất cân bằng của oxy trên 2 pha oxit vanadium khác nhau có vẻ như là hàm theo nhiệt độ. Nhiệt độ và áp suất bình thường trong trạng thái nhiệt độ V_2O_5 bình thường.

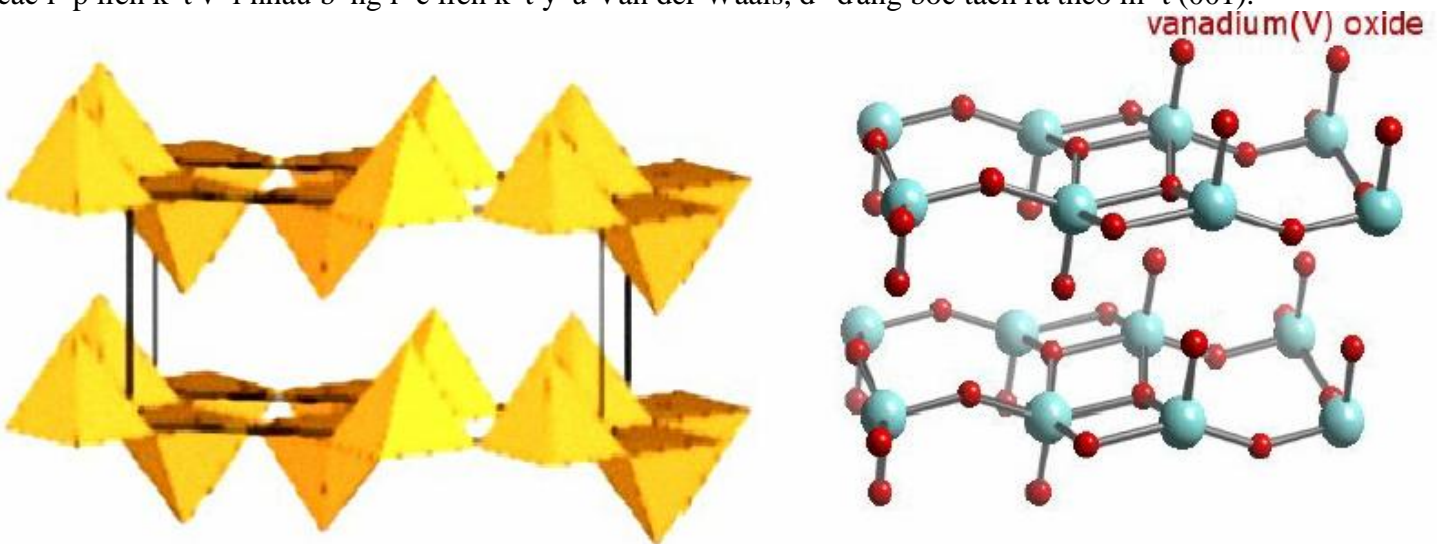
1.2.2.2 Cấu trúc tinh thể của V_2O_5

Mô hình lập phương của mạng ion vanadium trong V_2O_5 có thể xem như là cấu trúc xây dựng từ các mạng lập phương góc tam giác bị biến dạng (chiều dài liên kết V-O là $1,59 - 2,02\text{ \AA}$), hình chóp tam giác không đều VO_5 hay hình tám mặt bị biến dạng VO_6 (chiều dài liên kết tối đa là $2,79\text{ \AA}$) (hình 1.3).

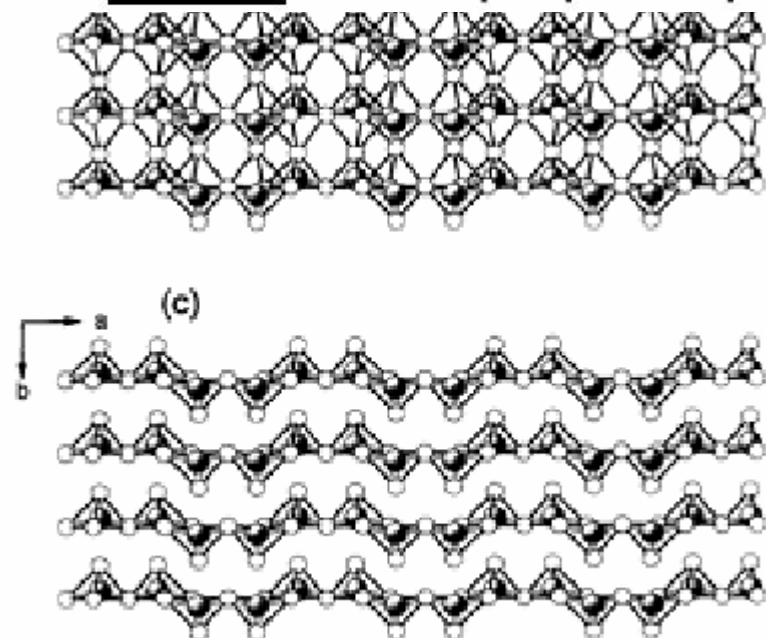


Hình 1.3: Hình phối cảnh các lực liên kết trong mạng V_2O_5 . (a): hình chóp tứ giác VO_5 , (b): Hình tám mặt VO_6 . Đơn vị tính Å

Hình 1.4 trình bày mô hình tinh thể của hình thành từ 2 dòng hình chóp tứ giác có chung một trục thành một dãy zig-zag và những dãy zig-zag khác nhau có chung một trục, chúng nối với nhau thành một lớp. Nếu dòng thứ nhất có hình chóp hướng lên thì dòng thứ hai có hình chóp hướng xuống. Các lớp tạo thành mạng 3 chiều bằng cách xếp chồng lên nhau sao cho đỉnh của hình chóp của lớp trên ion vanadium, là tâm của hình chóp trong một phẳng của lớp dưới hai kế tiếp. Như thế, cấu trúc tinh thể V_2O_5 là cấu trúc lớp, các lớp liên kết với nhau bằng lực liên kết yếu Van der Waals, dễ dàng bóc tách ra theo mặt (001).



Hình 1.4 Sơ đồ sắp xếp các lớp của Vanadium pentoxit



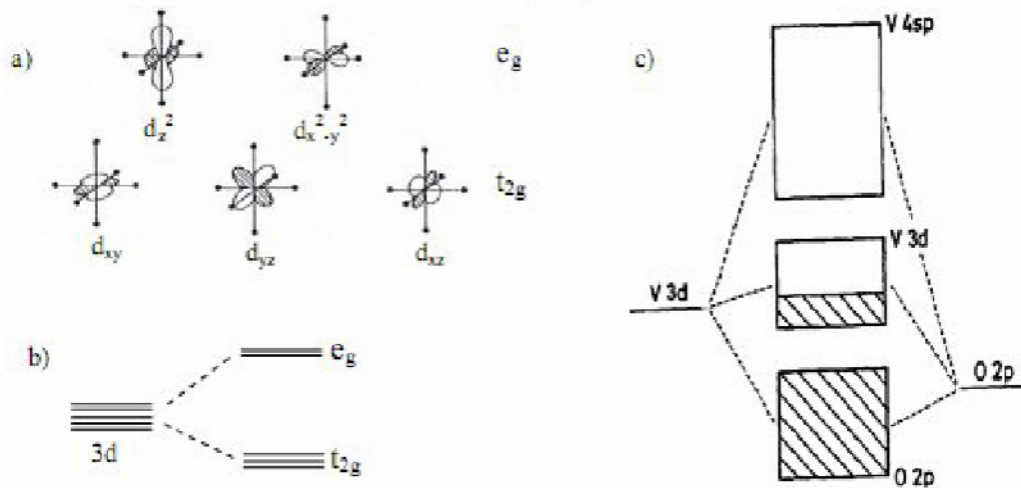
Tinh thể V_2O_5 có cấu trúc lớp, các kết tinh thể không liên kết với nhau theo trục c. Nhóm không gian $D_{2h}-Pmmn$ với tham số mạng $a=11.519\text{Å}$, $b=3.564\text{Å}$, $c=4.373\text{Å}$. Hình ảnh này có thể xem là hình có liên kết yếu giữa các lớp song song với mặt (010) của tinh thể, và trải dài dài theo trục c. Như hình 1.5 tinh thể V_2O_5 tồn tại như những khe rãnh kéo dài theo hướng [001] và [010], có khoảng cách khoảng 2Å..

Trong cấu trúc thể hiện trong hình 1.5a, những nguyên tử vanadium thành lớp 5 liên kết

Trong tinh thể nguyên tử oxygen, vị trí của chúng nằm ở trung tâm của hình chóp vuông nằm trong mặt phẳng (010). Có 3 đơn vị nguyên tử oxygen trong cấu trúc. Nhóm nguyên tử vanadyl oxy O(1) hướng theo trục c có duy nhất một liên kết đơn (chiều dài liên kết V-O: 1,58 Å), nhóm còn lại oxy nằm trong mặt phẳng c-s, gồm: nhóm O(2) có 1 liên kết (V-O-V: 1,77 Å) và góc V-O(2)-V là 125°, nhóm còn lại O(3) thành lập 3 liên kết, 2 chiều dài 1,88 Å và 1 chiều dài 2,02 Å. Do khoảng cách giữa 2 nguyên tử O(3)-O(3) rất bé nên 2 nguyên tử này gần như liên kết, độ dài liên kết 2,02 Å dễ dàng tách ra khỏi liên kết V-O và tách dọc theo mặt (100) để hình thành ra hình mạng (001), vì vậy chúng ta cần quan sát thấy trong thực nghiệm. Vị trí cấu trúc như thế có thể xem V₂O₅ là một chuỗi liên kết các hình chóp vuông, hình chóp này bao gồm 4 liên kết chiều dài xấp xỉ 2 Å nằm trong mặt (010) và một liên kết có chiều dài 1,58 Å (hình 1.5a).

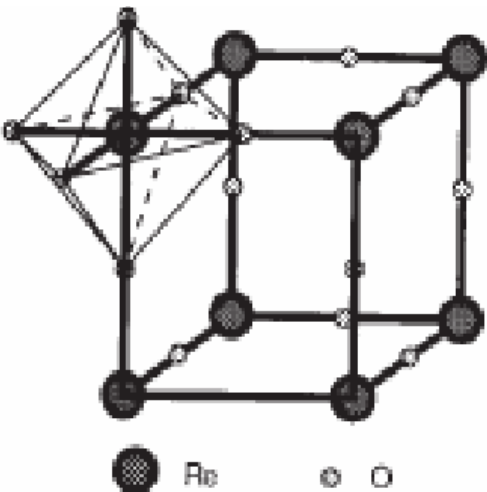
Hình 1.5: Cấu trúc của V₂O₅. Vòng tròn nhỏ là V, vòng tròn lớn là O.

- (a) mặt (010) hình chiếu của hình chóp vuông,
- (b) mặt (001) hình chiếu của các hình chóp vuông,
- (c) mặt (001) hình chiếu của các hình chóp tam giác.



Hình 1.6: Orbital d của Vanadium trong VO₆

V₂O₅ là bán dẫn loại n, khi đơn tinh thể có cấu trúc perovskite. Sơ đồ sắp xếp các mức năng lượng được thể hiện trên hình 1.6



Hình 1.7: Minh họa sự sắp xếp các khối bát diện chung quanh và đỉnh của cấu trúc perovskite

Xét các nguyên tử mặt cách nhau, các lớp ngoài cùng của vanadium là 3d³, 2s² và của nguyên tử oxy là 2s², 2p. Các quỹ đạo hình thành nên các mức năng lượng tương ứng của nguyên tử vanadium và oxy. Trong mạng tinh thể tương tác giữa các ion từ lớp ngoài này với các ion và các ion khác trong mạng dẫn đến các mức nói trên sẽ mở rộng ra thành các dải năng lượng. Cấu trúc perovskite lý tưởng thể hiện trên hình 1.7, cho thấy mỗi nguyên tử V nằm ở trung tâm của 6 ion oxy, tạo thành khối bát diện VO₆, trong đó mỗi ion oxy bị chia sẻ bởi 2 ion V. Vì sơ đồ này dẫn đến việc chia tách thành 2 mức e_g và t_{2g}, trong đó mức e_g bị suy biến thành hai và mức t_{2g} bị suy biến thành ba [3]. Lớp ngoài cùng (3d) có số lượng electron n = 3, l = 2, m =

$0, \pm 1, \pm 2$. Nếu không tính spin của ion thì mức này suy biến bậc 5. Chọn hệ trục tọa độ Oxyz với O trùng với nguyên tử vanadium, có thể chia các orbital làm 2 nhóm: 2 orbital hướng oxy lên còn lại 2 orbital còn lại nằm trong 3 mặt phẳng các trục.

Hình 1. 7: Minh họa các mức năng lượng của các orbital d của ion V^{5+} trong trường tinh thể của perovskite oxy chalcogenide. Các mức năng lượng của các orbital d của ion V^{5+} trong trường tinh thể của perovskite oxy chalcogenide. Các mức năng lượng của các orbital d của ion V^{5+} trong trường tinh thể của perovskite oxy chalcogenide. Các mức năng lượng của các orbital d của ion V^{5+} trong trường tinh thể của perovskite oxy chalcogenide.

Trong V_2O_5 , vùng O2p hoàn toàn trống. Vùng hoá trị và vùng V3d gần phía dưới của vùng dẫn trống. Cho thấy V_2O_5 vẫn có tính bán dẫn vẫn có tính không dẫn, phụ thuộc vào khe năng lượng O2p-V3p. Vùng cấm quang học của V_2O_5 nằm giữa vùng năng lượng của vùng O2p và đáy phân tách ra của vùng V3d.[3]

Theo các tác giả ngoài giá trị ứng dụng của vùng cấm quang Eg có thể xác định thực nghiệm thông qua phép truyền qua và phản xạ áp dụng biểu thức liên hệ giữa năng lượng photon và Eg theo công thức

trong đó $h\nu$ là năng lượng photon, h hằng số Planck rút gọn, ν là tần số, α hệ số hấp thụ của chất chuyển đổi dẫn năng lượng là trực tiếp ($n=1/2$) hay gián tiếp ($n=2$). Bằng cách đo các tác giả đã tính được vùng cấm Eg của V_2O_5 trong khoảng 2,25 - 2,4.

Khi màng mỏng V_2O_5 trải qua hiệu ứng ion s các giá trị hằng số môi trường và Eg thay đổi phụ thuộc vào mức xâm nhập của các ion tạp chất ion ly vào ion V^{5+} (mức nhuộm màu). Để xác định các cấu trúc này trong hiệu ứng ion s các tác giả thường tiến hành các phép đo quang phổ in-situ – phép đo trực tiếp hiệu ứng ion s.

1.2.3 Hiệu ứng ion s của màng mỏng V_2O_5 [3]

Chúng ta biết rằng một số hợp chất vô cơ dạng lớp mỏng có thể chứa các ion kiềm (Li⁺, Na⁺,...), các nguyên tử và phân tử khác. Chúng có các ứng dụng như vật liệu làm cathode của pin lithium và các ứng dụng khác, là các ứng dụng có thể thay thế truyền quang điện tử các ứng dụng khác trong dung môi thích hợp. Vanadium oxide trong dung dịch khô (xerogel) là một trong các hợp chất có tính ion s của nó có thể giữ nguyên cấu trúc màng khi dung dịch khô như giữ ion nói trên. Để tổng hợp màng ion s, màng nano poly(ethylene oxide) (PEO)/ V_2O_5 đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.

Để xác định hiệu ứng ion s, dung dịch ion phân tử dùng là 1M LiClO₄ hòa tan trong propylene carbonate (PC) tạo ra ion Li⁺. Chúng được thêm vào bên trong màng mỏng ion s có chi phí và ion áp dụng thích hợp. Tiến hành đo dòng, áp dụng bình ion phân song song với phép truyền qua của màng V_2O_5 cho thấy khi thêm ion vào, truyền quang của màng giảm dần và ngược lại.

Có thể thấy hiệu ứng ion s của màng Vanadium pentoxide theo phương pháp sol-gel bằng cách hòa tan V_2O_5 (99.5% purity) trong nước H_2O . Dung dịch sau đó được spincoating lên các đế tinh thể truyền qua (UV-VIS-NIR), và lên ITO khảo sát tính chất ion s. Mẫu được ủ ở 150°C trong 1 giờ. Màng bây giờ có màu vàng cam là màu của V_2O_5 tinh thể. Tính chất ion s được nghiên cứu bằng cách sử dụng dung dịch ion phân tử 1 mol/l LiClO₄. Màng sau khi nhuộm màu vàng nhạt xanh lá cây xanh sẫm khi ion Li⁺ được thêm vào hồ bơi. Hấp thụ của các màng sau khi nhuộm màu các mức khác nhau được đo trong dãy bước sóng UV-VIS, cho thấy rằng hấp thụ quang phổ chuyển đổi màu của màng.

Khi chuyển vật liệu để đo màng mỏng, dù tiến hành theo bất kỳ phương pháp nào thì màng sau khi chuyển khó hình thành cấu trúc trật tự, các trật tự gần cấu trúc hình thành cùng với vị trí bao xung quanh nó là các sai lệch về mặt cấu trúc. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra có sự tồn tại các kênh khuyết tật trật tự dài trong màng. Các kênh khuyết tật trật tự kích thước này làm màng V_2O_5 trở thành môi trường dẫn hỗn hợp nhớt cho các ion kích thước nhỏ như H⁺, Li⁺, Na⁺,... khi chúng xâm nhập vào màng.

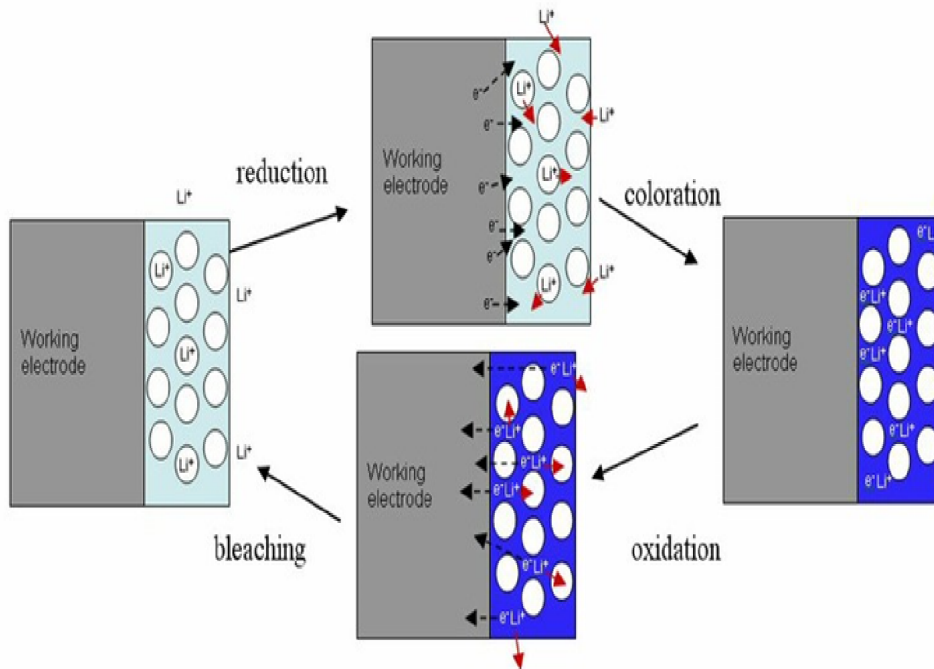
Tuy nhiên, cấu trúc lập phương của tinh thể oxit lithium khác nhau, như cấu trúc lập phương V6O13 giống như tinh thể cấu trúc lập phương V2O5. Bởi vì V6O13 có hình thành duy nhất tất cả các bát diện của VO6 có 6 khoảng cách V-O trong phạm vi 0,164 ~ 0,228 Å. Trong khi đó, cấu trúc lập phương V2O5 có hình thành tất cả các bát diện của VO6 không bình thường: 5 khoảng cách liên kết V-O nằm trong khoảng 0,159 ~ 0,202 Å và khoảng cách thứ 6 nằm ngoài 0,279 Å. Trong trường hợp này có thể thấy nguyên tố Vanadium nằm trong hình chóp áy vuông, mà chính nó chính là nguyên tố oxy. Giữa các lập phương VO5 dày khoảng 0,44 Å là khoảng rỗng có thể tích trống rỗng khá lớn các ion có kích thước nhỏ, một khi có ion trong phân cực trên màng thì các ion này rất dễ dàng chuyển động qua lại. Vì khi cần tích thoát ion như vậy V2O5 có thể xem như là vật liệu “trữ” ion trong linh kiện pin thin film (ECD). Cùng với các chất điện ly như là Li+, lớp màng V2O5 có tác dụng như nguồn cung cấp ion cho quá trình hoạt động của linh kiện ECD. Do đó hiệu suất pin sẽ cao.

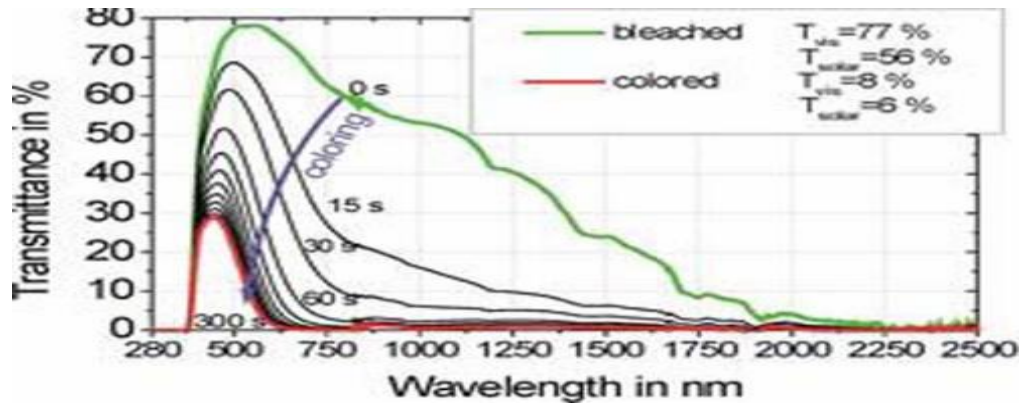
Khi đặt điện trường lên màng các ion A+ kích thước nhỏ như Li+, Na+, H+ có thể xâm nhập vào mạng tinh thể V2O5 trong suốt tạo ra cấu trúc giả bền AxV2O5, cấu trúc này hấp thụ mạnh ánh sáng vùng khả kiến, khi đổi chiều phân cực của điện trường các ion A+ bị hút ra và màng lại trở về cấu trúc ban đầu là V2O5.[3] Đối với màng mỏng V2O5 hiệu ứng điện sắc có thể thực hiện bằng cách nhuộm màng trong dung dịch muối lithium. Khi có điện áp màu của màng thay đổi từ vàng nhạt -> xanh lá cây -> xanh sẫm và màu chuyển ngược lại ngược lại khi đổi chiều phân cực của điện áp. Như vậy, màng mỏng V2O5 có khả năng nhận được những trạng thái màu khác nhau, đó là một đặc điểm trong hiện tượng điện sắc.

Đối với vật liệu điện sắc sự tích thoát ion được nghiên cứu bằng phổ quét điện thế vòng (Cyclic Voltmetry). Dãy điện thế quét được lựa chọn đủ hẹp để tránh hiện tượng sinh bọt khí và các tác hại điện hóa khác. Thường các tác giả chọn dãy điện thế quét nằm trong khoảng 1,0V/SCE đến -1,0V/SCE, tốc độ quét từ 2-100mV/s.

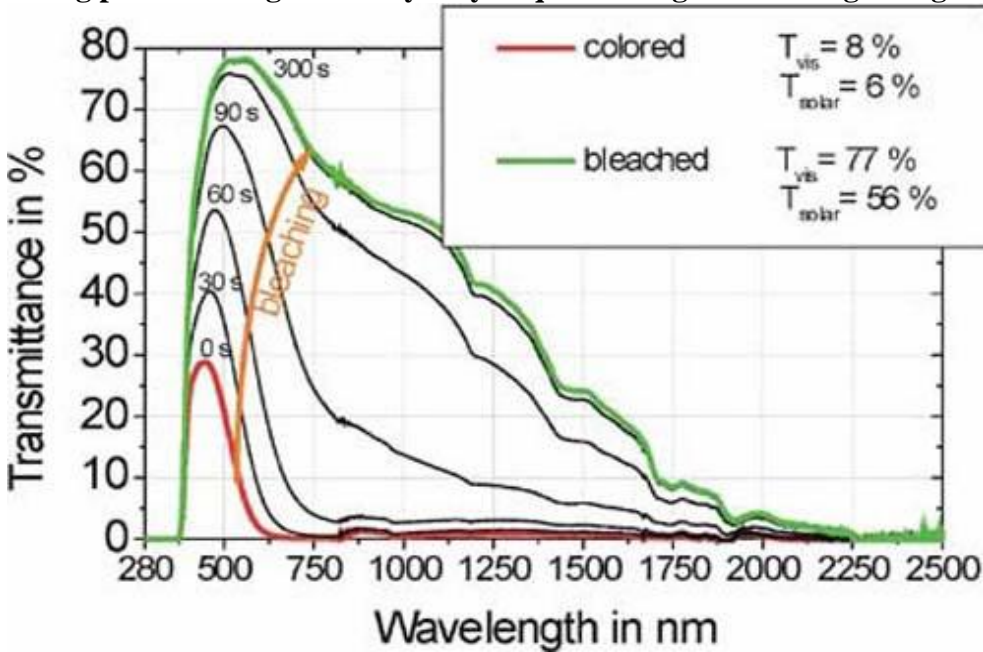
Phản ứng trên điện cực làm việc mô tả quá trình xâm nhập và thoát ra của Li+ được biểu diễn như sau:
 $yLi^+ + y e^- + V_2O_5 \leftrightarrow Li_y V_2O_5$ (1.3)

Các phản ứng oxy – hóa khử như trên thường là phản ứng thuận nghịch và hầu như không làm thay đổi cấu trúc tinh thể. Quá trình tiêm vào và rút ra của ion khỏi màng là quá trình thuận nghịch nhưng không hoàn toàn đối xứng, do sự hình thành lớp lưỡng cực điện trên mặt phân giới giữa dung dịch chất điện phân và màng.





Trong ph ánh sáng nhìn th y truy n qua kho ng 8% và n ng l ng m t tr i truy n qua kho ng 6%



Các phản ứng ôxy hóa khử như là phản ứng thuận nghịch và hầu như không làm thay đổi cấu trúc tinh thể. Quá trình tiêm vào và rút ra của ion khỏi màng là quá trình thuận nghịch nhưng không hoàn toàn đối xứng [2,3], do sự hình thành lớp lưỡng cực điện trên mặt phân giới giữa dung dịch chất điện phân và màng.

Đối với quá trình tiêm, mật độ dòng tiêm J_i theo Butler-Volmer có dạng:

$$J_i(t) \sim t^{-1/2} \exp\{V_i/RgT\} \quad (1.4)$$

trong đó, V_i là điện áp đặt vào vật liệu trong quá trình tiêm ion, Rg là hằng số khí.

Đối với quá trình thoát ra khỏi màng của các ion, lớp Helmholtz không làm ảnh hưởng tới sự dịch chuyển của các ion từ trong màng vào dung dịch chất điện ly.

Mật độ dòng thoát được Fraunhofer chỉ ra là giảm theo tốc độ $t^{-3/4}$

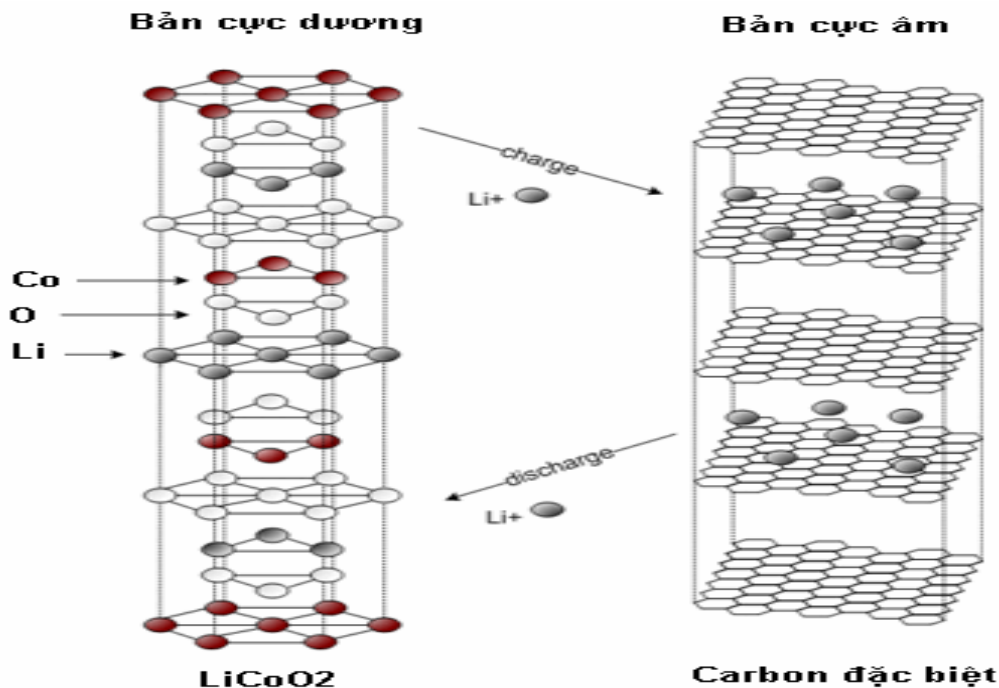
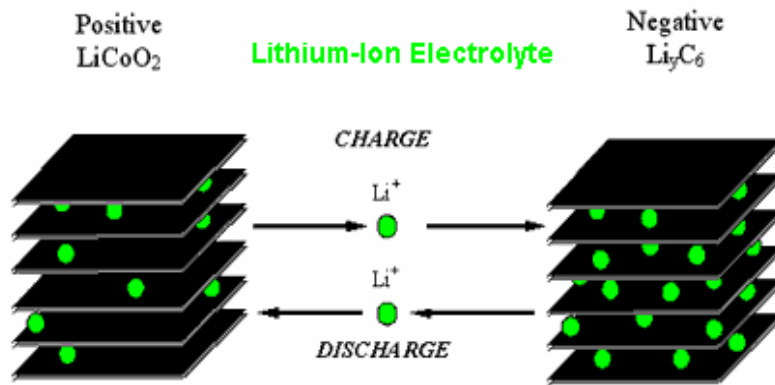
1.3 ỨNG DỤNG CỦA MÀNG MỎNG V2O5 :

Pin Li-ion nạp xả lại được

Pin Li-ion là thiết bị biến đổi năng lượng giải phóng trong phản ứng hóa học trực tiếp thành năng lượng điện. Pin lithium-ion được đề xuất lần đầu tiên bởi MS Whittingham (Đại học Binghamton), tại Exxon, trong thập niên 1970. Ông Whittingham đã sử dụng titan (II) sulfua làm cathode và kim loại lithium làm anode.

Trong pin Li-ion, ion Li^+ sẽ di chuyển qua lại giữa anode- nơi Li có thế hóa học cao và cathode nơi Li có thế hóa học thấp. Dung lượng của pin phụ thuộc trực tiếp vào số lượng Li xen vào và thoát ra từ điện cực của pin. Pin Li-ion gồm 3 phần chính: 2 điện cực (cathode và anode) ngăn cách nhau bởi chất điện ly rắn có chứa ion lithium. Hỗn hợp Carbon trộn kim loại thường được dùng làm cực dương, các màng mỏng của các kim loại chuyển tiếp thường được sử dụng làm cực âm.

Cấu tạo và hoạt động của pin Li-ion:



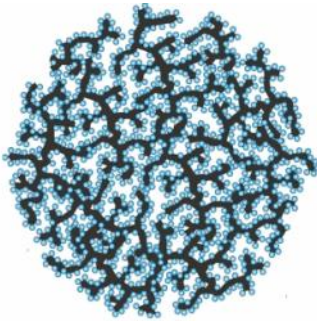
Khi sạc pin, ion Li^+ trong bản cực dương tiến sang bản cực âm -> đánh vào mạng C tại đó -> quá trình sạc chấm dứt

Khi xả hay sử dụng pin, quá trình trên được thực hiện theo chiều ngược lại

Khi pin đầy nếu tiếp tục sạc thì dòng điện không đi qua pin mà biến thành nhiệt làm nóng pin lên -> hỏng pin. Tuổi thọ của pin Lithium-Ion có thể đánh giá thông qua các vòng nạp điện (charge cycles). Một vòng nạp điện được tính khi 100% dung lượng của pin được sử dụng hết và nạp lại. Bạn nghĩ rằng vậy tôi sẽ sử dụng hết 50%

dung lượng pin trong một ngày và cắm điện nạp pin qua đêm, sang hôm sau tôi lại sử dụng 50%. Như vậy không tính là một vòng sạc nhưng thực tế pin cũng sẽ tính là bạn đã sử dụng 1 vòng nạp. Hầu hết pin cho máy tính xách tay được sản xuất ra đạt yêu cầu phải có vòng đời ít nhất là 300-500 vòng nạp, nhưng nếu pin được sản xuất và bảo quản tốt có thể tăng tuổi thọ lên tới 80% so với vòng đời gốc kể cả là khi đã đến mức 300 vòng nạp.

Công nghệ mới giúp tăng hiệu suất hoạt động của pin Li-ion
 Gần đây, các nhà khoa học thuộc viện công nghệ Georgia đã phát triển một loại điện cực dương hiệu năng cao dựa trên vật liệu phức hợp silicon-carbon nhằm tăng hiệu suất hoạt động của pin Li-ion trong các thiết bị điện tử di động và tiến tới mở rộng sử dụng trên các phương tiện vận chuyển chạy điện và hybrid.



Cấu trúc mạng tinh thể phức hợp silicon-carbon

Than chì vs Silicon:
 Các loại pin Li-ion hiện nay đều có cực dương làm bằng than chì, một dạng của cacbon. Chúng tạo ra dòng điện bằng cách chuyển giao các ion Lithi giữa 2 điện cực - cực dương và cực âm - thông qua một chất điện phân dạng lỏng. Hơn nữa, ion Lithi có thể đi vào 2 điện cực trong suốt quá trình sạc và xả pin, do đó pin sẽ có dung lượng lớn hơn. Trên lý thuyết, nếu cực dương bằng silicon thì dung lượng pin sẽ cao hơn nhiều lần so với cực than chì nhưng loại điện cực này vẫn chưa đủ độ ổn định để đưa vào sử dụng thực tế. Được sản xuất với kỹ thuật tự gắn kết, cấu trúc điện cực trên đã tận dụng những thế mạnh từ công nghệ nano để tinh chỉnh đặc tính vật liệu và khắc phục những thiếu sót từ loại điện cực dương bằng silicon trước đây. Điện cực than chì gồm những hạt có khoảng cách từ 15 đến 20 micromet. Nếu chỉ đơn giản thay thế nhưng hạt than chì bằng hạt silicon có cùng kích cỡ thì quá trình giãn nở và co rút khi ion Lithi ra vào điện cực silicon sẽ khiến điện cực rỗng rất nhanh. Vật liệu phức hợp nano mới sẽ giải quyết vấn đề này và cho phép các nhà chế tạo pin lợi dụng những ưu điểm về điện lượng của vật liệu silicon. Qua đó, với cùng một cỡ pin nhưng điện năng đầu ra sẽ cao hơn hoặc cho phép một viên pin nhỏ sản xuất đủ năng lượng theo yêu cầu. Kết quả từ các phép đo điện của loại điện cực trên trong pin dẹt (pin đồng hồ) cho thấy chúng có dung lượng cao hơn gấp 5 lần so với dung lượng của pin than chì.

Tóm tắt nội dung chính:
 Quy trình chế tạo điện cực phức hợp bắt đầu bằng việc hình thành một cấu trúc dẫn điện phân nhánh dày đặc từ các hạt nano than đen được tôi cứng trong lò luyện ở nhiệt độ cao. Những khối cầu hạt nano silicon với đường kính nhỏ hơn 30 nanomet sau đó sẽ được thiết lập bên trong cấu trúc cacbon qua một quy trình kết tủa hơi. Lúc này, phức hợp silicon-carbon sẽ có cấu trúc giống như "những quả táo treo trên cây." Bằng việc sử dụng grafit cacbon làm chất gắn kết dẫn điện, phức hợp silicon-carbon sẽ tự hợp thành những khối cầu cứng có chỗ hở, liên kết với các kênh rỗng bên trong. Các khối cầu với khoảng cách các hạt silicon từ 10 đến 30 micromet sẽ được sử dụng để tạo nên điện cực dương. Bên cạnh đó, loại bột phức hợp có kích thước lớn gấp hàng nghìn lần so với một hạt silicon đơn lẻ sẽ giúp việc chế tạo điện cực trở nên dễ dàng hơn. Các kênh rỗng bên trong khối cầu silicon-carbon thực hiện 2 chức năng. Chúng tiếp nhận dòng chất điện phân

lông, do đó pin Li-ion sẽ sạc nhanh hơn đồng thời tạo ra khoảng không để silicon có thể dãn nở và co rút mà không làm hư hỏng điện cực. Ngoài ra, các kênh rỗng và các hạt có kích thước nanomet cũng cung cấp những đường khuếch tán ion Lithi vào điện cực dương nhằm tăng áp cho nguồn năng lượng pin. Kích thước của hạt silicon được điều chỉnh dựa theo thời gian quá trình kết tủa xảy ra và áp lực tác động lên hệ thống kết tủa. Kích cỡ của cấu trúc nhánh nano carbon và khối cầu silicon sẽ quyết định kích cỡ của các khe hở bên trong.

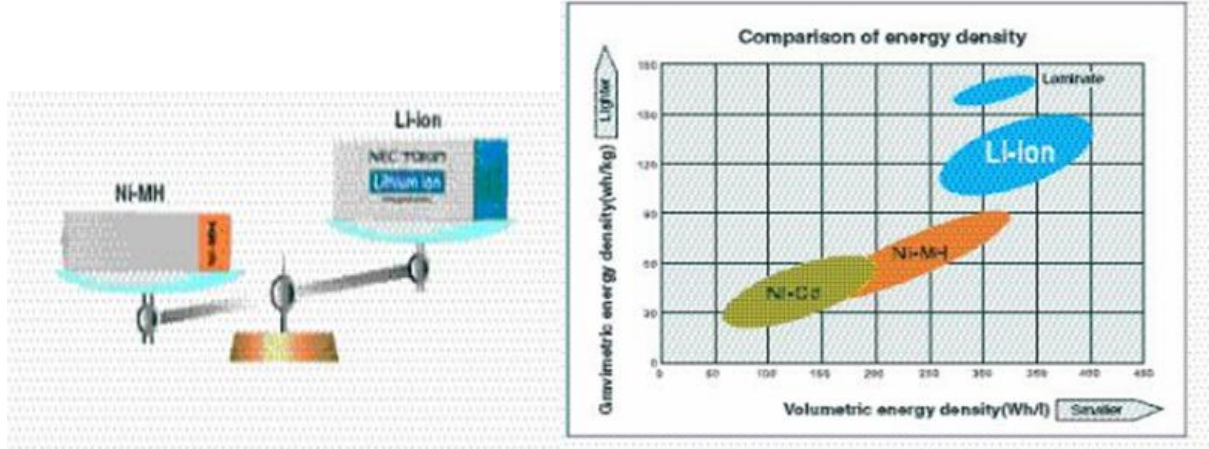
D trong phức hợp. **d** ðàng áp áp dụng.

Kỹ thuật chế tạo đơn giản và giá thành thấp của điện cực silicon-carbon được thiết kế để tương thích với các quy trình sản xuất pin hiện có. Dương cực phức hợp nano sẽ được sử dụng trong cấu tạo của pin tương tự với cấu trúc than chì thông thường, do đó các nhà sản xuất có thể dễ dàng áp dụng vật liệu mới này mà không làm thay đổi dây chuyền sản xuất. Ngoài ra, do khối cầu phức hợp hoàn thiện có kích thước lớn nên khi được đúc vào điện cực, kỹ thuật tự gắn kết sẽ giảm bớt những ảnh hưởng đến sức khỏe của công nhân khi tiếp xúc với bột nano.

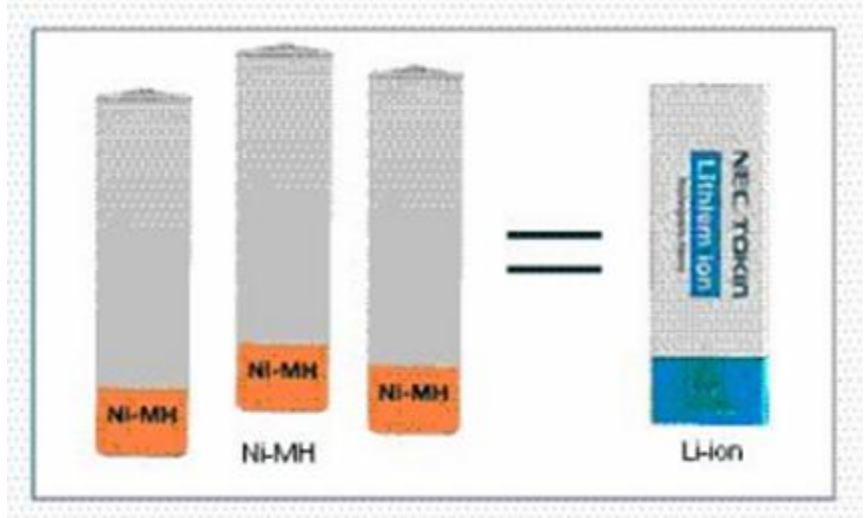
Các nhà nghiên cứu đã tiến hành thử nghiệm loại điện cực mới này và kết quả cho thấy chúng có thể sạc đi sạc lại hàng trăm lần. Tuy nhiên, phó giáo sư Gleb Yushin - khoa khoa học vật liệu và kỹ thuật thuộc viện công nghệ Georgia - tin rằng vật liệu trên vẫn giữ tính ổn định qua hàng nghìn lần sạc bởi các dấu hiệu của sự suy giảm kết cấu vẫn không xuất hiện trên loại điện cực này. Theo Yushin, nếu công nghệ này mang lại nhiều ưu điểm vượt trội so với công nghệ cũ thì thị trường pin Li-ion sẽ được cải tiến và hoàn toàn có thể áp dụng vào các lĩnh vực khác như pin mặt trời hay xe điện.

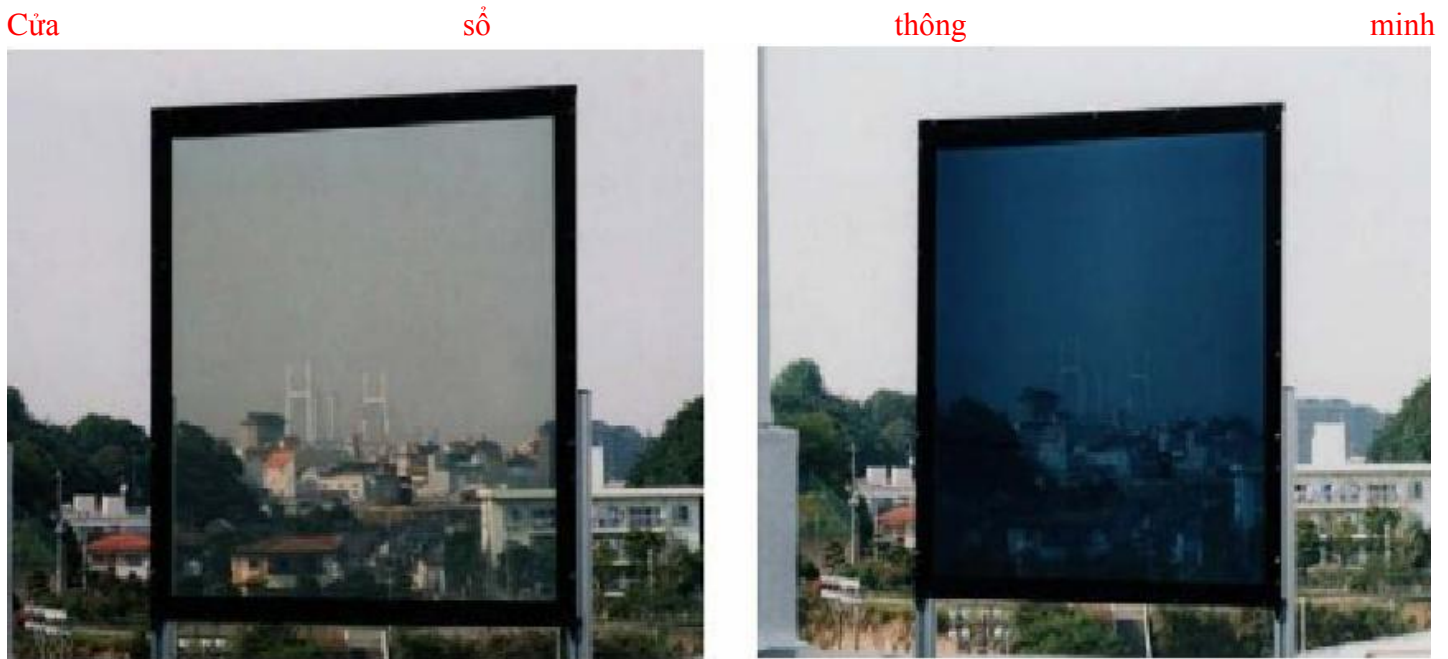
Ưu điểm của pin Li-ion so với các loại pin thường khác

Có khối lượng nhẹ hơn từ 20-50%



Chứa nhiều năng lượng hơn





Hình 1. 8: Hình chụp ứng dụng cửa sổ thông minh

Một thí dụ là sự đổi màu của thủy tinh thường thấy ở các loại kính râm đeo mắt. Loại thủy tinh này được gọi là thủy tinh có sự đổi màu quang học (photochromism). Khi chế tạo người ta cho vào thủy tinh những tinh thể chloride bạc (silver chloride). Tinh thể này có khả năng hấp thụ tia tử ngoại (UV: ultraviolet) trong ánh sáng mặt trời làm đen kính khi ra nắng. Khi vào nhà, nguồn tử ngoại không còn kính trong suốt trở lại. Sự đổi màu của kính râm là một áp dụng dựa trên một nguyên lý đơn giản và nhờ vậy rất thông dụng. Cửa sổ "thông minh" có mục đích làm giảm năng lượng tiêu dùng trong nhà. Kính cửa sổ có thể làm sẫm lại cho mùa hè để ngăn chặn ánh sáng gay gắt của mặt trời. Kính sẽ được làm trong lại vào mùa đông để ánh sáng lọt vào tăng thêm sự ấm áp. Vì khả năng giảm thiểu năng lượng tiêu dùng rất cao (20 - 30 % vào mùa hè), nhu cầu cửa sổ "thông minh" cho các tòa nhà càng ngày càng gia tăng. Tuy nhiên, loại kính đổi màu dùng cho kính râm không thích hợp cho ứng dụng này. Sự đổi màu của kính cần phải được điều chỉnh khi cần thiết bởi người dùng bằng cách thay đổi điện áp của một nguồn điện được gắn vào kính. Khái niệm "đổi màu điện học" (electrochromism) ra đời. Vật liệu chính cho ứng dụng này là các loại oxide của các kim loại chuyển tiếp (transition metals) trong bảng phân loại tuần hoàn mà điển hình là oxide của tungsten (ký hiệu hóa học: W). Oxide kim loại là những hợp chất vô cơ. Tungsten oxide, WO_3 , đã được khảo sát hơn 30 năm nay cho cửa sổ "thông minh". Một lớp mỏng WO_3 được phủ lên kính thủy tinh bằng phương pháp bốc hơi chân không (vacuum evaporation) hay mạ phun (sputtering). Ngoài ra, những vật liệu hữu cơ như bipyridiums (vilogens) cũng cho đặc tính đổi màu điện học. Công ty Pilkington (Anh), một hãng sản xuất thủy tinh lớn nhất thế giới, đã tung ra thị trường cửa sổ "thông minh" dùng cho các tòa nhà vào năm 1998. Tuy nhiên, các loại cửa sổ này sử dụng oxide của kim loại chuyển tiếp (thí dụ: WO_3) vẫn chưa đạt tiêu chuẩn và giá thành còn quá cao.

Cửa sổ "thông minh" là áp dụng dựa vào sự truyền qua của ánh sáng (light transmission). Ngoài ra, kính "thông minh" cũng có một áp dụng thú vị dựa trên căn bản phản xạ ánh sáng (light reflection), được dùng làm kính chiếu hậu cho những chiếc xe hơi sang trọng. Khi ánh sáng đèn pha của xe sau chiếu vào kính, kính sẽ tự động sẫm màu giảm thiểu ánh sáng làm chói mắt. Nguyên tắc cũng tương tự như các loại kính râm, nhưng các loại kính râm chỉ phản ứng với tia tử ngoại trong ánh sáng mặt trời, kính chiếu hậu "thông minh" cảm nhạy trong vùng ánh sáng thấy được.

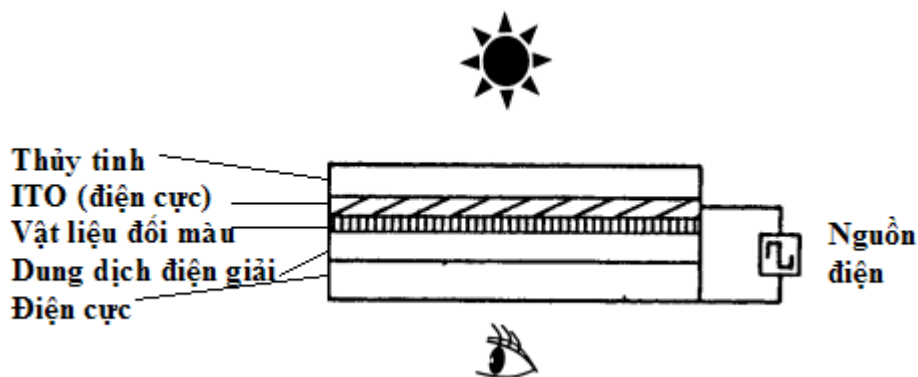
Polymer dẫn điện (polymer có nối liên hợp) là vật liệu thứ ba có đặc tính đổi màu điện học. Áp dụng các loại polymer dẫn điện vào lĩnh vực này trở nên rất phổ cập, nhờ quá trình chế tạo đơn giản, thời gian ứng đáp đối

màu ngấn và tương phản màu sắc tốt. Tương tự như trong ứng dụng phát quang, polymer dẫn điện có một ưu thế là có thể thay đổi cấu trúc phân tử để hiển thị những màu sắc khác nhau.

Nguyên tắc cấu trúc của cửa sổ thông minh

Cửa sổ đổi màu điện học thật ra là một bình điện giải có tiết diện rất to nhưng rất mỏng. Bình điện giải có hai cực và chất điện giải (Hình 1). Để làm cửa sổ "thông minh" bình điện giải đổi màu nhưng phải trong suốt để ánh sáng truyền qua. Ngược lại, kính chiếu hậu "thông minh" chỉ cần một điện cực trong suốt để tiếp nhận ánh sáng, điện cực kia sẽ phản xạ ánh sáng. Tương tự như trong cấu trúc của đèn phát quang (OLED, PLED), oxide dẫn điện có tính bền cao như idium-tin-oxide (ITO) thường được dùng để phủ với một lớp thật mỏng (~ 100 nm) lên nền thủy tinh để làm điện cực trong suốt [1]. Sau đó, một lớp mỏng của vật liệu đổi màu được phủ lên lớp ITO (Hình 1). Chất điện giải phải chứa hợp chất hóa học để có thể đổi sang màu thích hợp. Nếu dùng WO₃ làm vật liệu đổi màu và dung dịch lithium perchlorate (LiClO₄) làm chất điện giải, ở dạng nguyên thể WO₃ sẽ trong suốt. Khi cho một dòng điện chạy vào bình điện giải (WO₃ nhận điện tử e⁻), WO₃ sẽ kết hợp với Li theo công thức

WO₃ (trong suốt không màu) + xLi + xe⁻ ↔ LixWO₃ (màu xanh)
 Phản ứng điện hóa này biến lớp phủ WO₃ trở thành LixWO₃ có màu xanh nhạt. Khi dòng điện đổi chiều, phản ứng đi ngược lại, từ phải sang trái, LixWO₃ trở thành WO₃ trong suốt không nhuộm màu. Hình 1 cho thấy cấu trúc của một cửa sổ "thông minh".



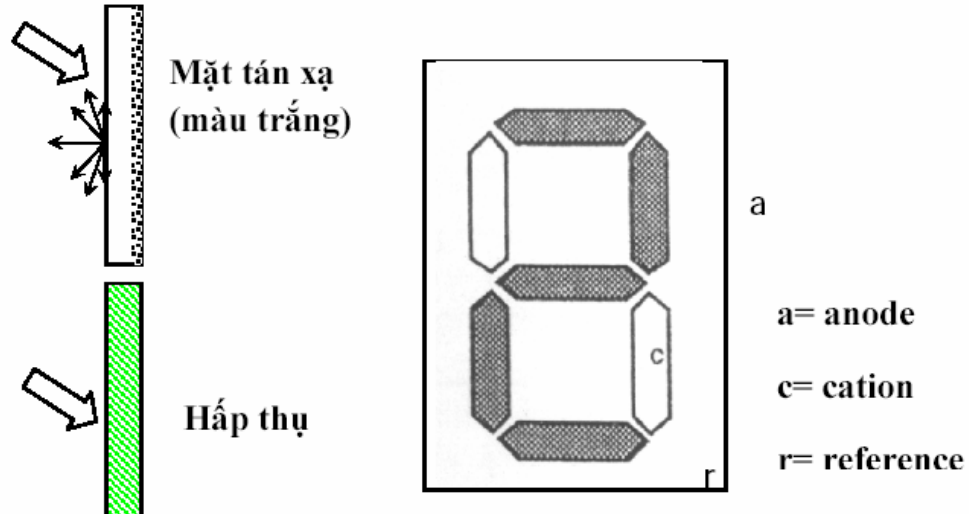
Hình 1: Cấu trúc của một cửa sổ "thông minh"

T s i "thông minh"

Lợi dụng sự đổi màu điện học, các nhà khoa học đang đối đầu với một thử thách mới là chế tạo ra một loại tơ sợi "thông minh", làm ra vải vóc có thể biến đổi màu sắc hòa nhập vào môi trường xung quanh để ngụy trang. Nếu ta hành sự trong bóng tối áo trở thành đen, khi ta chui vào bụi áo sẽ rần rì và khi lang thang trên sa mạc áo sẽ nhạt màu. Khe dải năng lượng là một khái niệm cơ bản đưa đến hai ứng dụng chính là sự phát quang và sự đổi màu. Hai ứng dụng cho thấy một điểm chung là muốn thay đổi màu sắc thì phải điều chỉnh trị số của khe dải năng lượng. Việc này thực hiện bằng cách tổng hợp các loại polymer dẫn điện mang nối li ên hợp với một khe dải có trị số định trước. Ngoài ra, sự đổi màu còn được quyết định bởi việc xuất hiện và biến mất của các khe dải phụ do sự chuyển hoá giữa doping/de-doping. Từ cửa sổ và kính "thông minh" đến vật liệu "tàng hình" hút nhiệt và các loại tơ sợi biết "đổi màu" để ngụy trang hay để làm đáng, hiện tượng đổi màu điện học cho thấy nhiều áp dụng thú vị. Tuy nhiên, ở thời điểm hiện tại thị trường cho áp dụng "đổi màu" còn rất khiêm tốn và cục bộ so với thị trường đèn phát quang, một lĩnh vực công nghệ đang phát triển rất nhanh mà các nhà kinh tế dự đoán doanh thu có thể đạt đến hàng trăm tỷ USD vài trong thập niên tới.

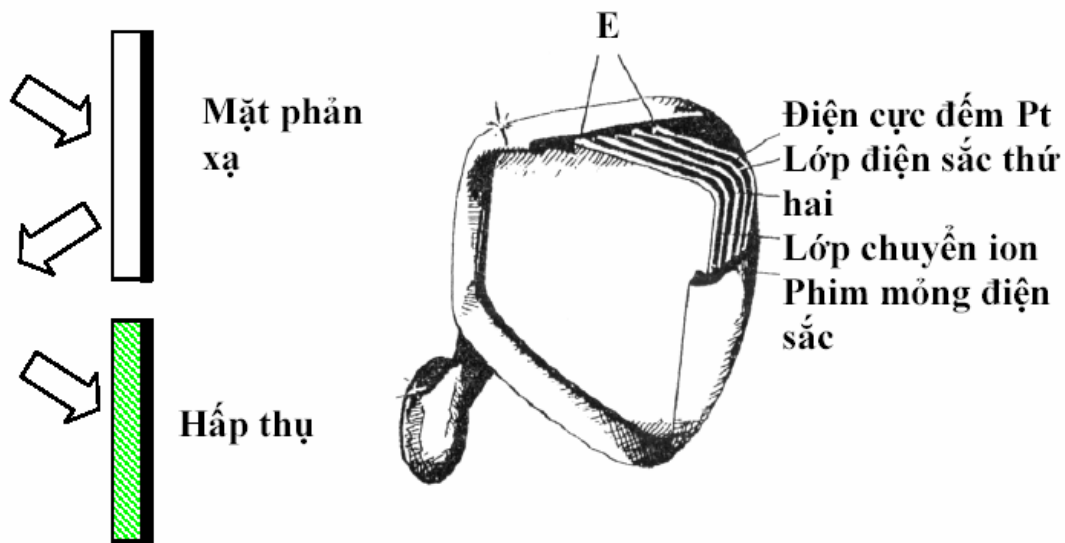
1.3.3 Linh kiện hiển thị

Nếu kết hợp vật liệu điện sắc với chất nền trắng ta có thể chế tạo linh kiện hiển thị có độ tương phản rất tốt được dùng trong các loại biển báo hiệu...



Hình 1. 9: Nguyên lý vật liệu hiển thị (các mũi tên chỉ chiều vào ra của bức xạ điện từ)

1.3.4 Kính chống lóa, chống phản xạ



Hình 1. 10: Nguyên lý kính chống lóa, chống phản xạ (các mũi tên chỉ chiều vào và ra của bức xạ điện từ)

Khi thay thế một trong hai điện cực trong suốt của cửa sổ điện sắc bằng mặt phản xạ hay mặt kim loại ta dễ dàng điều chỉnh được độ phản xạ của vật liệu. Được dùng chế tạo kính ô tô...

CHƯƠNG 2 : TỔNG QUAN VỀ THỦY TINH

A. THỦY TINH QUANG HỌC

Thủy tinh quang học là một thuật ngữ truyền thống cho tất cả các loại kính có ảnh hưởng đến sự truyền sóng điện từ trong vùng từ 200nm đến 1500nm

Thủy tinh quang học được đặc trưng bởi 2 giá trị quang học chính:

$$\text{- Chỉ số khúc xạ } n_d \quad (1,4 - 2,0)$$

$$\text{- Số Abbe } \quad (1/\text{độ tán sắc}) \quad (20 - 90)$$

Theo lý thuyết thì $n_d = 1,38 - 2,20$ và $v_d = 18-100$, tuy nhiên trong thực tế khoảng này giảm xuống còn $n_d = 1,4 - 2,00$ và $v_d = 20-90$.

(Số Abbe:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}, \text{ với } n_D; n_F; n_C \text{ là chỉ số khúc xạ tại các bước sóng Fraunhofer: } 589,2\text{nm;}$$

486,1nm; 656,3 nm.)

Thủy tinh quang học thường được sử dụng chủ yếu trong các bộ phận như thấu kính, lăng kính trong các ứng dụng tạo hình ảnh, máy chiếu kỹ thuật số, truyền thông, truyền dẫn quang học và kỹ thuật laser.

Một cái nhìn tổng quan về các loại thủy tinh quang học thường được đưa ra trong một sơ đồ thủy tinh quang học, trong đó chỉ chú ý đến 2 giá trị chính n_d/v_d . Sơ đồ được cung cấp bởi tất cả các nhà sản xuất thủy tinh nổi tiếng (Ohara, Hoya, Sumita, Pilkington, Corning trước đây), liệt kê rõ từng kính trong các ứng dụng và tính chất quang, lý hóa khác. Đến nay chúng được phân chia theo lịch sử phát triển, xem ở hình 1:

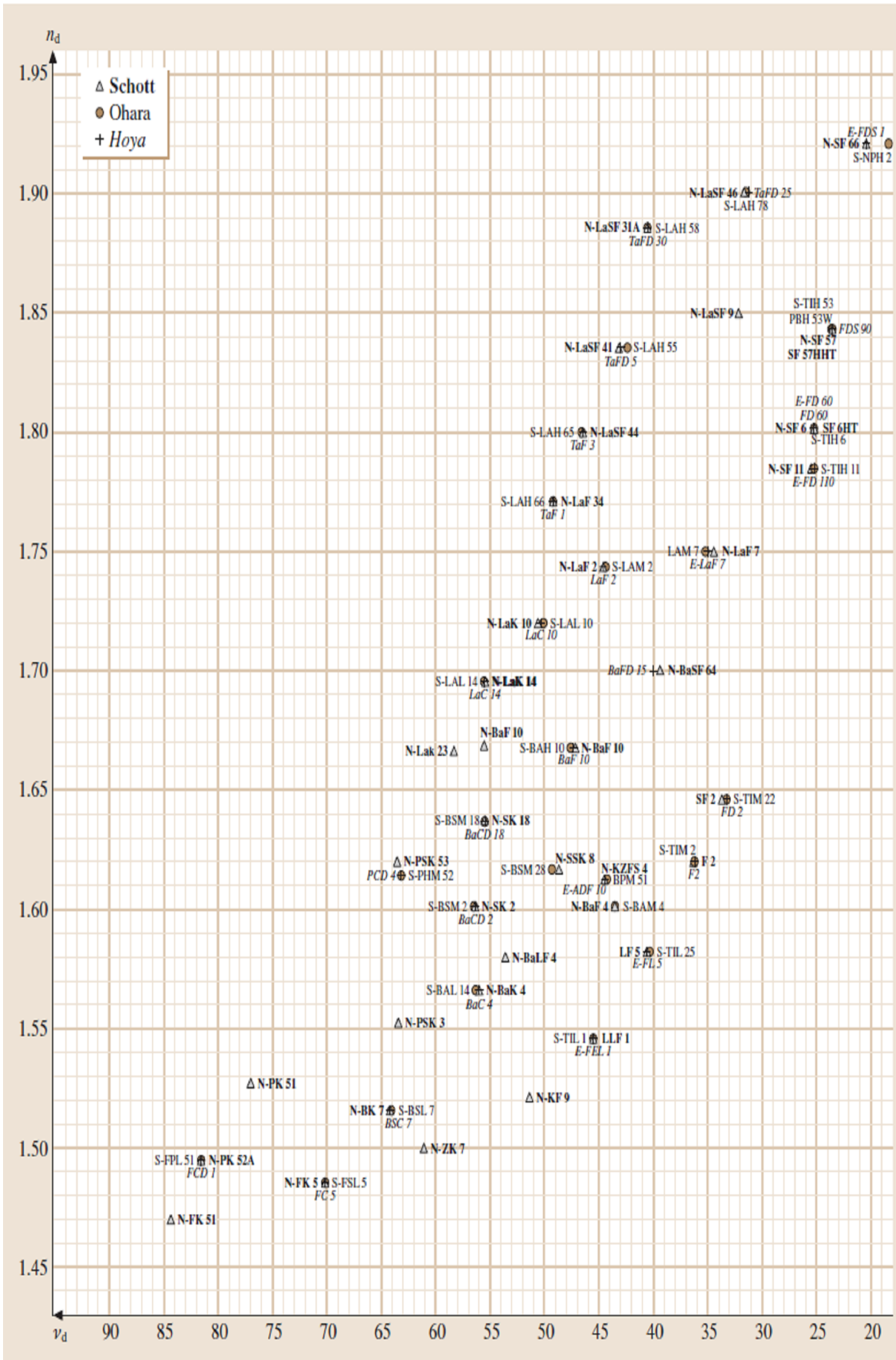


Fig. 5.87 Abbe diagram showing index of refraction versus the Abbe number for optical glasses

I. Lịch sử phát triển

- Những cửa hàng bán dụng cụ quang học cũng như những ngành công nghiệp thủy tinh ban đầu cho rằng thủy tinh không thể tái tạo, không biết thành phần cấu tạo và tính chất của thủy tinh có liên quan với nhau.
- Trước năm 1880 người ta chỉ biết đến thủy tinh **cron** và **flint** (xấp xỉ có 30 loại)

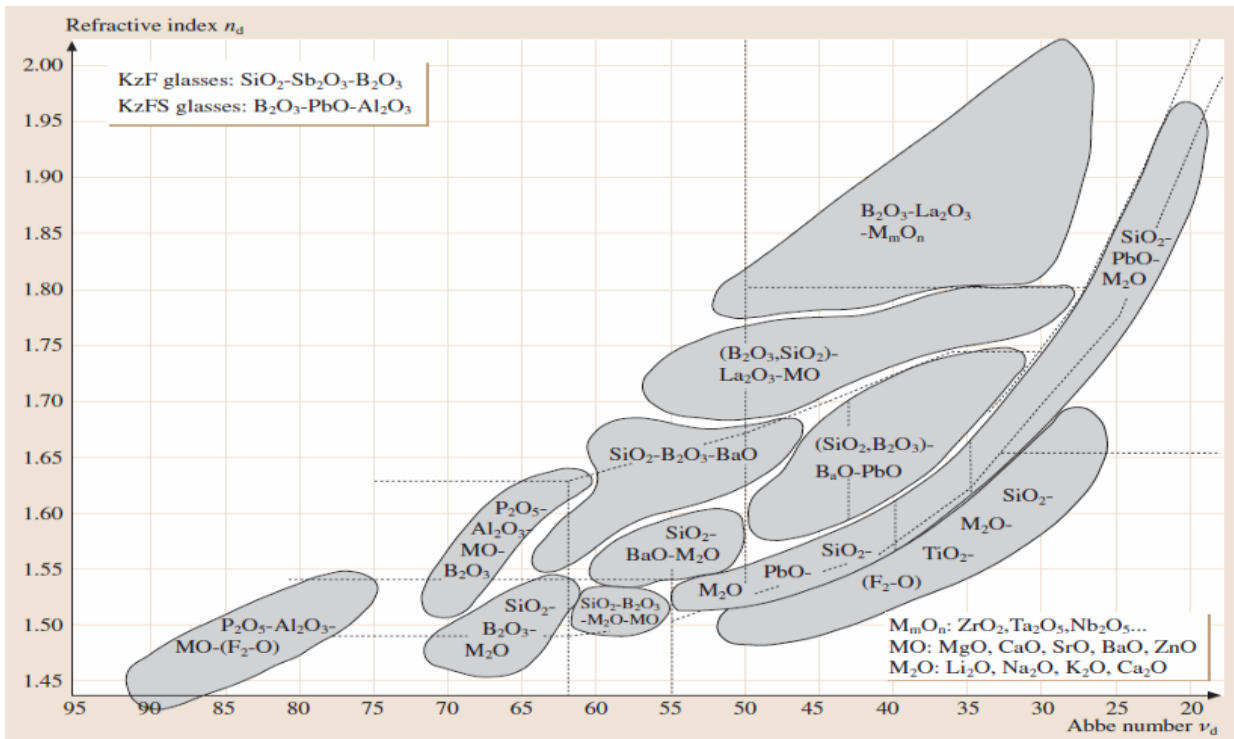
(Thủy tinh cron, bao gồm silicate vôi-soda, có chỉ số khúc xạ và chỉ số Abbe cao, mặc dù theo những quan niệm hiện tại số Abbe có ảnh hưởng cao hơn.)

Thủy tinh flint, chỉ số khúc xạ cao và số Abbe thấp, là loại duy nhất của silicat kim chì. Sự phân biệt giữa cron và flint là chỉ số Abbe, thủy tinh flint có $v_d < 50$ khi $n_d > 1.6$, và $v_d < 55$ khi $n_d < 1.6$.)

- Năm 1880, Otto Schott mở rộng biểu đồ thủy tinh bằng việc tạo ra 2 loại thủy tinh mới là **fluorine** (v_d rất cao và n_d thấp) và **boron** (n_d/v_d vừa phải) và bắt đầu sử dụng BaO (v_d vừa phải, n_d cao) làm thành phần của thủy tinh. Từ đó trong bản đồ thủy tinh còn có thủy tinh nặng (chiết suất lớn) và nhẹ (chiết suất nhỏ) bên cạnh cron và flint.
- Năm 1930, bắt đầu sử dụng các hợp chất khác như đất hiếm (đặc biệt là lantan), Ti, Zn hoặc P.... để làm hợp chất của thủy tinh

→ mở rộng biểu đồ thủy tinh với nhiều loại thủy tinh có tính chất và thành phần hóa học khác nhau.

*** Mục tiêu thành phần của thủy tinh**



1. SiO₂-B₂O₃-M₂O

Hệ thống này được hình thành bởi sự tạo thành mạng SiO₂ và B₂O₃. Oxit kiềm M₂O được bổ sung. Sự có mặt của B₂O₃ và oxit kiềm là cần thiết, khi tạo thủy tinh oxit SiO₂ có nhiệt độ nóng chảy cao. Việc bổ sung tăng tính kim loại cho các thủy tinh này. Thủy tinh quang học B17 là một trong những thủy tinh tiêu biểu của hệ này. Đây là thủy tinh quang học được sử dụng thường xuyên nhất và có thể sản xuất đồng loạt.

2. SiO₂- B₂O₃-BaO, 3. SiO₂ -BaO- M₂O

Nếu BaO được dùng như màng chính thay cho oxit kiềm hoặc B₂O₃ thì sẽ tạo ra một hệ thống thủy tinh lớn nữa. Ngược lại với những mạng oxit kiềm thổ khác, BaO có những lợi thế hơn hẳn. Bên cạnh PbO, không có oxit hóa trị 2 khác làm tăng chiết suất mạnh như BaO. Hơn nữa, BaO cũng không làm giảm Abbe, cũng không thay đổi đường truyền UV đến những bước sóng lớn hơn như PbO. Thủy tinh có chứa BaO thường có tính đồng nhất. Trong một vài loại thủy tinh, BaO một phần được thay thế bởi ZnO.

4. (SiO₂, B₂O₃)- M₂O –MO

Để đạt được hệ thống thủy tinh này, oxit hóa trị 2 (MO) được thay thế cho B₂O₃. Chỉ các oxit hóa trị 2 như ZnO, CaO, PbO được sử dụng. Để trợ về mặt hóa học cao và độ kết tinh thể tốt, ZnO đặc biệt quan trọng vì nó làm tăng độ bền với nước và axit hơn CaO, xấp xỉ 10 wt%. Cũng có thể làm giảm nhiệt độ nóng chảy bằng cách thay thế ZnO cho SiO₂ và để tăng kính kiềm mà không làm tổn hại đến độ bền. ZnO hiệu quả hơn B₂O₃. Việc sử dụng CaO là cho các sản phẩm thủy tinh có tính chất hóa học và độ bền cao. Độ bền hóa học của thủy tinh này tăng khi hàm lượng CaO tăng.

5. (, B₂O₃)- –PbO

Hệ thống này là sự pha trộn của hai hệ thống $\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{M}_2\text{O}$ và $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{M}_2\text{O}$. Vì vậy những thủy tinh này đại diện cho một quá trình chuyển đổi từ một hệ thủy tinh khác. Trong hệ $\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{M}_2\text{O}$,

....

II. Các loại thủy tinh:

a) Thủy tinh thân thiện với môi trường

Thủy tinh có chứa Pb được biết đến trong thời gian dài, nó được sử dụng chủ yếu trong thủy tinh quang học. Cũng như các thành phần khác, PbO đóng một vai trò quan trọng vì nó làm tăng chiết suất, giảm số Abbe, ảnh hưởng đáng kể đến độ tán sắc, hệ số lưỡng chiết bằng 0. Ngoài ra còn có oxit của As, Th, Cd cũng là thành phần của thủy tinh. Tuy nhiên chúng rất độc hại đến môi trường sinh thái cũng như sức khỏe của con người. Do vậy, năm 1980 người ta đã cấm hoàn toàn sử dụng ThO_2 và CdO trong việc tạo màu cho thủy tinh quang học. Cuối thập niên 80 người ta cũng bắt đầu giảm dần việc sử dụng Pb là thành phần của thủy tinh. Năm 1985 As_2O_3 cũng bị cấm.

Hiện nay người ta đã dùng một số chất thay thế như TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , WO_3 . Việc thay thế này làm thay đổi hầu hết các tính chất vật lý và quang học của thủy tinh, tuy nhiên cũng có những ưu điểm là trở về mặt hóa học tăng lên, độ cứng cao, điểm nóng chảy cao hơn và tỷ trọng thấp hơn.

(Các nhà nghiên cứu Anh đã phát minh ra kính sinh thái mang tính cách mạng vì kính này làm sạch. Nó là một trong những sản phẩm lọt vào vòng chung kết giải thưởng công nghệ Mac Robert do Viện Kỹ thuật Hoàng gia Anh trao tặng.

Chất tên là Pilkington Activ, loại kính sinh thái này được chế tạo dựa trên titan dioxit TiO_2 . Tiến sĩ Kevin Sanderson, một thành viên phát triển Activ tại Trung tâm Nghiên cứu Kỹ thuật của công ty kính hàng đầu thế giới Pilkington, cho biết: "Thật đáng ngạc nhiên khi TiO_2 là một chất tạo màu trắng, không lý tưởng cho sản xuất kính, bởi không thể nhìn xuyên qua nó được. Do vậy, chúng tôi sử dụng nó để chế tạo màng mỏng dày 15 nanomet sao càng gì kính bình thường càng tốt".

Lớp TiO_2 trên kính có hai chức năng làm cho nó trở nên đặc biệt. Thứ nhất, nó hấp thụ bức xạ tia cực tím và ánh sáng mặt trời mà gây hiệu ứng xúc tác quang hóa, phân hủy chất bẩn trên kính. Thứ hai, lớp phủ làm cho bề mặt kính Activ thông minh. Khi có mưa hoặc độ ẩm cao, các giọt nước hút nhau, hình thành nên màng nước che không phải các hạt riêng lẻ. Do vậy, nước sẽ trôi chảy trên bề mặt.

Vì tác động xúc tác quang hóa của màng TiO_2 , kính luôn khô ráo và trông rất sạch sẽ. Lớp titan sản xuất bằng phương pháp lắng đọng phân hủy chất bẩn trên các bề mặt. Tuy nhiên, ngay khi kính khô ráo, nó sẽ phân hủy chất bẩn trong những ngày tiếp theo. Pilkington sẽ sử dụng loại

kính mà này nh ng n i mà vì c lau kính g p khó kh n và dùng cho các c a s ho c ài thiên v n ti p xúc nhi u v i ánh sáng m t tr i c ng nh m a.

Loại kính thân thiện v i môi tr ãng này là k t qu c a m t ti n trình nghiên c u và phát tri n lâu dài, b t u t u nh ng n m 1990. Ph i m t 5 - 7 n m các nhà nghiên c u m i a c kính m u t phòng thí nghi m sang đây chuy n s n xu t hàng lo t. Kính sinh thái không t h n là bao so v i kính thông th ãng. Ngoài vì c c s d ng cho các c a s , nó còn có th c dùng phân h y vi khu n E Coli ho c các lo i khu n khác trên b m t kính. C ãng có th dùng Activ phân h y t nhiên các ch t ô nhi m trong không khí, ch ng h n nh formaldehyt và ozon d i m t t.)

*** Cách ch n lo i th y tinh:** Tùy theo mục đích sử dụng mà người ta chọn các loại thủy tinh phù hợp, cần chú ý đến các yếu tố của thủy tinh như độ hấp thụ và truyền qua, độ tán sắc riêng phần, hệ số quang đàn hồi, độ giãn nở, điểm nóng chảy, tính chất cơ nhiệt, tính đàn hồi, độ cứng, tính trơ về mặt hóa học....

b) Th y tinh màu

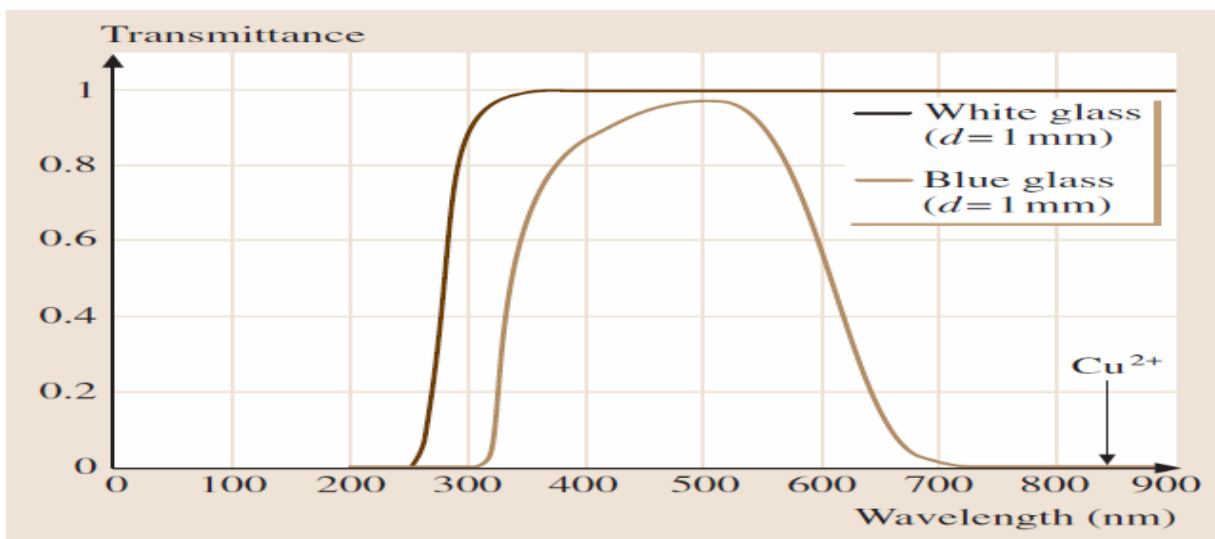
Màu của thủy tinh là sự tắt dần hay sự khuếch đại ánh sáng tới trong v ùng ánh sáng nhìn thấy (380nm đến 760 nm).

Dạng đường truyền qua theo bước sóng thường được mô tả bởi:

$$\tau_i(\lambda) = \exp \sum_m (-\epsilon_{\lambda,c,m} C_m d)$$

$$\tau_i(\lambda) = \frac{(\Phi_{e\lambda})_{ex}}{(\Phi_{e\lambda})_{in}}$$

$$\tau(\lambda) = \frac{(\Phi_{e\lambda})_{\lambda}}{\Phi_{e\lambda}} = P \tau_i(\lambda)$$



trong đó: ϵ , c và d là hệ số tắt, nồng độ của màu và bề dày của thanh, τ_i là độ truyền qua.

$(\phi_{e\lambda})_{ex}$ và $(\phi_{e\lambda})_{in}$ là thông lượng bức xạ phát ra và bức xạ tới.

$\tau(\lambda)$ là

Màu của thủy tinh phụ thuộc

- thành phần các ion có trong thủy tinh
- nồng độ các ion
- điều kiện oxi hóa khử trong suốt quá trình nóng chảy.

Element	Valency	Color
Fe	2+	Green, sometimes blue
Fe	3+	Brown
Cu	2+	Blue, turquoise
Cr	3+	Green
Ni	2+	Violet (tetrahedral)
Ni	2+	Yellow (octahedral)
Co	2+	Blue
Mn	2+	Pale yellow
Mn	3+	Violet
Pr	3+	Green
Nd	3+	Violet
Er	3+	Pale red

c) Thủy tinh laser

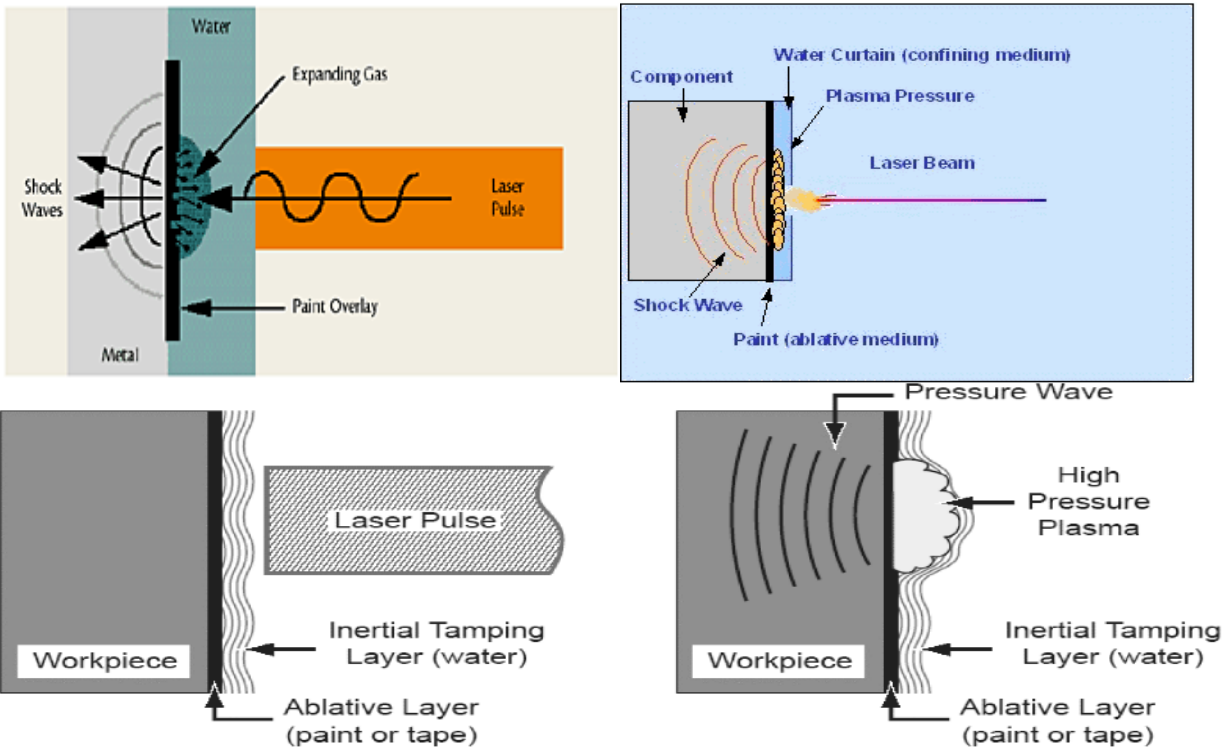
Thủy tinh laser là một vật liệu trạng thái rắn có khả năng khuếch đại ánh sáng bằng phát xạ cảm ứng. Dạng phổ biến nhất của nó là thủy tinh oxit nhiều thành phần được kích thích bởi ion phát laser chẳng hạn như Nd (neodymium).

Trong phần này, chúng ta chủ yếu nói đến thủy tinh đa thành phần trong sự đối lập với SiO₂ có pha nguyên tử đất hiếm. Những vật liệu này thường được dùng trong các bộ khuếch đại sợi quang được pha tạp Er.

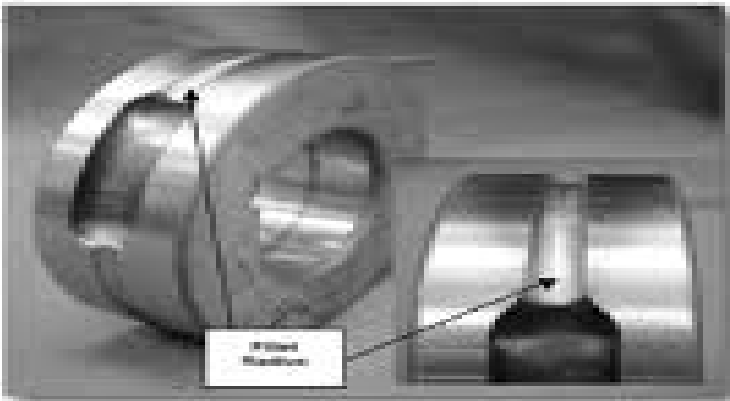
Thủy tinh laser được ứng dụng trong những hệ laser lớn trong các nghiên cứu nhiệt hạch giam cầm quán tính ứng dụng cho khoa học năng lượng nhiệt hạch (một phương pháp sản sinh năng lượng nhiệt hạch bằng cách nén một bao nang nhiên liệu đến mật độ cao. Một loạt chùm tia laser không kết hợp tới trên một quả cầu điện môi trong suốt trong chân không sẽ làm cho nó co lại dưới áp suất để thu được sự nhiệt hạch hạt nhân.) và vật lý vũ khí, ngoài ra thủy tinh laser cũng dần dần được sử dụng trong các môi trường công nghiệp và phòng thí nghiệm. Ví dụ, một ứng dụng dẫn đầu là lĩnh vực rèn laser (laser shock peening).

Laser shock peening (LSP) là một trong những quy trình công nghiệp mới nhất cho biến dạng dẻo bề mặt. Khi chiếu một chùm tia laser xung trên một bề mặt kim loại, nó tạo ra một sóng chấn động đi qua các phân tử; gây ra một sóng làm biến dạng dẻo bề mặt. Điều này nâng cao hiệu suất, hai lần gấp đôi năng suất thêm

vào giá laser và phần còn lại làm bình đẳng. Chùm tia sẽ đi vào môi trường phản trong suốt mờ (thường là nước, nhôm nóng có thể thay thế bằng các chất khác) và sau đó thông qua môi trường phản xạ mờ (môi trường mờ màu trắng hoặc bạc). Các lớp phản và các hình thức khác nhau và chuyển thành plasma, do đó tạo ra sóng có biên độ mạnh, áp lực tức thời cao. Vì các thiết bị chính xác, áp lực cao làm sóng vượt quá các mức nhiễu loạn nên gây ra hiện tượng nhiễu xạ nhiễu xạ thông thường. Lớp phản xạ mờ nên các bộ phận kim loại khi bị tan mòn hoặc nóng chảy.



Source: LSP Technologies Inc., www.lspt.com



d) **Thy tinh laser thng m i:** được chia làm 3 loại phụ thuộc vào cơ chế vận hành của các hệ laser được dùng.

Ví dụ có những loại thủy tinh laser được thiết kế cho công suất đỉnh cao. Ở đây, tính chất laser được tối ưu để cung cấp năng lượng dự trữ và hiệu suất chiết tách cao nhất, dẫn đến công suất đỉnh cao trong các chế độ phát xung từng đợt (single shots) được tách ra theo thời gian. Tốc độ lặp lại của những hệ thống như thế cao nhất là vài Hz, và thông thường hơn là một đến vài phát laser mỗi ngày.

Cũng có một vài loại thủy tinh laser cho công suất trung bình cao, tốc độ lặp lại khoảng 1 -20 Hz. Những hệ thống như thế thường được làm mát để loại bỏ nhiệt tích tụ trong thủy tinh trong suốt quá trình bơm quang học. Thêm vào những tính chất laser tốt, những thủy tinh này cũng có tính cơ nhiệt được tăng cường phù hợp với sự tải nhiệt cao mà không có hiện tượng nứt gãy cục bộ.

Một ví dụ nữa là thủy tinh dùng trong ống dẫn sóng. Ở đó, thành phần thủy tinh được chọn để có sự ổn định cao trong quá trình kéo thành sợi hoặc tương thích với các công nghệ cấu trúc, ví dụ sự trao đổi ion, được sử dụng trong chế tạo ống dẫn sóng phẳng.

(Thủy tinh có mô tả trong những phần trước có thể được kéo thành sợi để tạo thành bộ khuếch đại và laser sợi quang. Hơn nữa, một số loại thủy tinh có thể dùng để chế tạo các cấu trúc dẫn sóng phẳng bằng kỹ thuật trao đổi ion. Kỹ thuật trao đổi ion thường thể hiện nhiệt độ điểm biến đổi (transformation point) của thủy tinh. Tính chất của những thủy tinh này sẽ được đề cập cho các ứng dụng dẫn sóng phẳng trong bảng 5.15. Bởi vì những thủy tinh này được dùng để chế tạo các thiết bị dẫn sóng phẳng tích cực dựa trên sự phát xạ của Erbium vùng sóng vô tuyến 1540 nm

Table 5.15 Properties of typical waveguide laser glasses

Glass type	Schott IOG-10 Silicate	Schott IOG-1 Phosphate	Hoya LHG-5 Phosphate	Kigre MM-2 Phosphate
n_d	1.530	1.523	1.541	1.54
V_d	56.6	67.5	63.5	–
Thermal expansion $\alpha_{20-40^\circ\text{C}}$ ($10^{-6}/\text{K}$)	6.8	9.3	8.4	7.3
Er peak emission wavelength (nm)	1536	1534	–	1535
Er FWHM fluorescence linewidth, $\Delta\lambda_{\text{em}}$ (nm)	18.5	26.5	–	55
Er fluorescence lifetime (ms)	17.8	10.7	–	7.9
Glass transformation point T_g ($^\circ\text{C}$)	569	474	455	506

* Một cách khác để phân loại thủy tinh laser là phân loại theo loại thủy tinh. Loại thủy tinh laser đầu tiên được phát hiện là thủy tinh làm bằng silic điôxit (thông thường gọi là kính silicat). Ngày nay, thủy tinh đa thành phần

thủy tinh laser đã thành phần được sử dụng phổ biến nhất là loại được làm bằng các hợp chất có Photpho. Những thủy tinh này có chất lượng quang học cao có sẵn ở một số tác nhân với một vùng tạp chất và mức tạp chất rộng, và đặc biệt cho hiệu suất vượt trội cản trở sự hư hại của laser khi được vận hành trong các ứng dụng dòng cao.

e) Thủy tinh Nd (Neodymi)

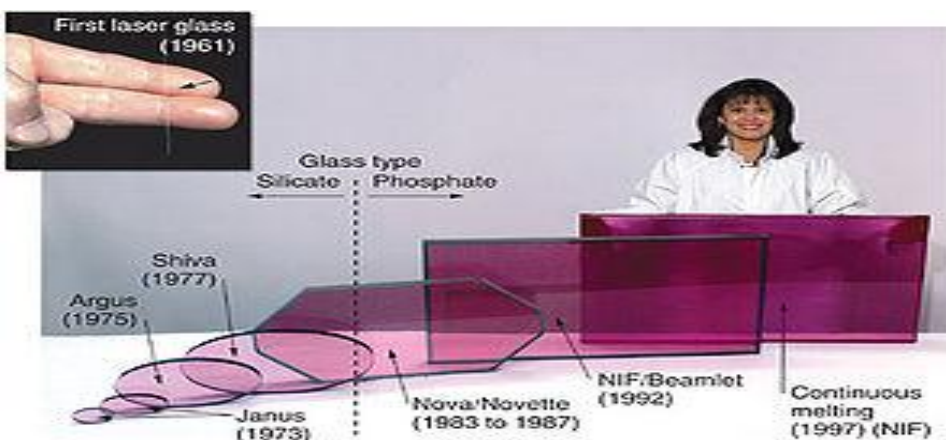
Các tấm thủy tinh kích thích bằng neodymi được dùng trong các laser cực mạnh của nhiệt hạch hãm quán tính.

Thủy tinh neodymi (thủy tinh Nd) được tạo ra bằng việc đưa vào ôxít neodymi (Nd_2O_3) trong thủy tinh nóng chảy.

Các thủy tinh laser Nd trạng thái rắn được sử dụng trong các hệ thống nhiều tia công suất cực cao (cỡ terawatt), năng lượng cao (cỡ megajoule) cho nhiệt hạch hãm quán tính. Các laser thủy tinh Nd thông thường là nhân ba tần số cho hoa ba thứ ba ở bước sóng 351 nm trong các thiết bị nhiệt hạch laser.

Thủy tinh neodymi được sử dụng rộng rãi trong các đèn nóng sáng để tạo ra ánh sáng "tự nhiên" hơn. Thủy tinh neodymi cũng đã được cấp bằng sáng chế để sử dụng trong các gương chiếu hậu của ô tô để giảm sự chói lòa về ban đêm.

Các dải hấp thụ sắc nét của neodymi làm cho màu thủy tinh thay đổi theo các điều kiện chiếu sáng khác nhau, từ có màu tím hơi đỏ dưới ánh sáng ban ngày hay dưới ánh sáng của đèn nóng sáng vàng, nhưng trở thành màu lam dưới ánh sáng trắng của đèn huỳnh quang, hoặc ánh xanh lục dưới điều kiện chiếu sáng ba màu. Hiện tượng thay đổi màu này được các nhà sưu tập thủy tinh đánh giá cao. Neodymi kết hợp với praseodymi tạo ra thủy tinh "Heliolite" của Moser. Khi kết hợp với vàng hay selen nó tạo ra màu đỏ đẹp cho thủy tinh,



Mặc dù Nd là tạp chất và ion laser phổ biến nhất, thông qua sự lựa chọn các ion tạp chất khác nhau, hoặc một mình, hoặc kết hợp, có thể cho một vùng rộng của bước sóng laser. Khi có hơn một ion chủ động được chọn, thường thì một hoặc nhiều ion đóng vai trò như một chất làm nhạy cho một ion laser ban đầu. Trường hợp cổ điển là sự pha tạp đồng thời của thủy tinh laser chứa Er và Ytbi. Bảng 5.10 liệt kê những bước sóng laser có trong các thủy tinh thông thường với những ion nhạy phổ biến. Tuy nhiên, bước sóng phát xạ là một hàm của thành phần thủy tinh vì thế những giá trị này chỉ có giá trị hướng dẫn sơ bộ.

Table 5.10 Laser wavelengths from selected active ions in glass

Active ion	Approximate emission wavelength (μm)	Sensitizing ion(s)
Nd^{3+}	0.93, 1.06, 1.35	Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , U^{3+} , Bi^{3+}
Er^{3+}	1.30, 1.54, 1.72, 2.75	Cr^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+}
Yb^{3+}	1.03	Nd^{3+} , Cr^{3+}
Dy^{3+}	1.32	
Sm^{3+}	0.65	
Ho^{3+}	0.55, 1.38, 2.05	Er^{3+} , Yb^{3+}
Tm^{3+}	0.80, 1.47, 1.95, 2.25	Er^{3+} , Yb^{3+}
Tb^{3+}	0.54	Ce^{3+} , Cu^{+}
Pr^{3+}	0.89, 1.04, 1.34	

III.TH Y TINH CERAMIC (G–Cs)

1.T ng quan v th y tinh Ceramic

Thủy tinh ceramic- thủy tinh được tinh thể hóa qua một quá trình quyết định và được kiểm soát – kết hợp sự sản xuất dễ dàng của thủy tinh với các đặc tính được thêm vào mà chỉ có tồn tại ở trạng thái tinh thể của vật chất.

Sự kiểm soát quá trình kết tinh hóa của thủy tinh cho phép tạo ra được tinh thể có kích thước tương đối nhỏ so với bước sóng của bức xạ chiếu tới do đó làm sự mất mát do quá trình tán xạ nhỏ nhất là đối với bước sóng dài.

Sự pha tạp trong thủy tinh: một số phân tử không hòa tan trong mạng lắng đọng lại và tạo thành tinh thể ở một số vị trí trong mạng do đó tạo ra gốm thủy tinh có tính chất khác với thủy tinh lúc đầu

- Quá trình sản xuất gốm thủy tinh gồm:
 - + Chế tạo thủy tinh phù hợp bằng quá trình sản xuất thủy tinh
 - + Làm nguội đi và kiểm tra tính chất của thủy tinh
 - + Thực hiện quá trình gốm hóa thì một phần thủy tinh sẽ kết tinh vào tạo thành gốm thủy tinh

2. Tính chất của thủy tinh ceramic

So với thủy tinh thường, thủy tinh ceramics thường bền và dẻo hơn. Độ nở vì nhiệt, ngược lại, có thể cao hoặc thấp hơn thủy tinh thường. Thủy tinh ceramic thường thể hiện sự tổn hao điện môi thấp hơn thủy tinh thường. Cuối cùng, tính bền hóa học của thủy tinh ceramic thường được tăng cường so với thủy tinh.

a) Tính chất cơ nhiệt

* Hệ số nở vì nhiệt: hệ số nở vì nhiệt của thủy tinh ceramic nằm trong khoảng -10 đến $25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, một khoảng khá rộng mà ít vật liệu đạt được. Thực hiện kết hợp sự nở vì nhiệt của tất cả các kim loại cho phép tạo ra các thiết bị đa vật liệu dưới điều kiện không có ứng suất hoặc ứng suất được kiểm soát. Một cách gần đúng có thể coi giá trị CTE của G - Cs phụ thuộc tuyến tính vào số lượng các pha.

* Độ đàn hồi: do thiếu cấu trúc tinh thể, hầu hết thủy tinh có suất đàn hồi và các thông số liên quan khác thấp hơn là những loại tương tự có cấu trúc tinh thể. Do đó, thủy tinh ceramic thường có giá trị E nằm giữa những loại có tinh thể và thủy tinh (từ 80 tới 150 GPa)

* Độ bền, độ cứng, độ giòn: tăng cường độ bền là một đặc trưng của thủy tinh ceramics:

- Độ bền của G-Cs được tăng cường, gấp nhiều hơn hai lần độ bền của thủy tinh
- Độ bền của G-Cs không chỉ phụ thuộc vào số lượng pha mà còn phụ thuộc vào vi cấu trúc bên trong đặc biệt là ở gần hoặc tại bề mặt G-Cs
- Các tinh thể có lồng vào nhau hay không, hay ưu tiên định hướng tinh thể hay thậm chí có mạng bị lỗi kết hợp với các pha kết tinh đều ảnh hưởng đến độ bền của G-Cs.
- Độ cứng và giới hạn bền của là đặc trưng thông dụng của tính fracture (nứt gãy) của G-Cs
- Độ cứng được xác định bằng phương pháp kim cương vi lõm
- Hàm lượng tinh thể và vi cấu trúc của G-Cs cũng ảnh hưởng đến độ cứng và giới hạn bền của G-Cs

b) Tính chất điện động lực

* Tính cách điện: độ bền cách điện của thủy tinh ceramics – độ lớn của điện trường chỉ đủ để phá vỡ tính cách điện – thường tốt hơn nhiều ceramics và thủy tinh tương ứng.

* khúc xạ và hấp thụ : độ khúc xạ của hầu hết thủy tinh ceramics nằm trong khoảng từ 1.5 tới 2.0 trong vùng ánh sáng nhìn thấy và hồng ngoại, nơi mà giá trị truyền qua chủ yếu phụ thuộc vào bước sóng ta quan tâm.

* S tán xạ : dung tích tán xạ các bức xạ bởi tinh thể là một trong những khía cạnh thú vị nhất của thủy tinh ceramics. Thủy tinh ceramics thật sự gần đây đã được sử dụng làm vật liệu thử cho các thí nghiệm tán xạ phụ thuộc bước sóng và phân tích phổ UV-VIS.

* Tính phi tuyến: thủy tinh ceramics đã được phát triển để thể hiện như một bộ chuyển đổi tần số trên, vật liệu phát quang, laser hosts...nhờ vào các yếu tố tham gia hoạt động trong quá trình quang phi tuyến trong pha tinh thể.

3. Phân loại

a) Thủy tinh ceramics Zerodur

- Zerodur G-Cs là vật liệu vô cơ, không bị xốp do Schott chế tạo bằng quá trình kết tinh “controlled volume”
- Zerodur G-Cs chứa 1 pha tinh thể và các pha thủy tinh còn lại để đưa đến vật liệu có tính chất khác với thủy tinh lúc đầu
- Tính chất của Zerodur G-Cs :
 - + Giãn nở vì nhiệt rất thấp: $CTE: 0 \pm 0,10 \times 10^{-6}/K$
 - + Tính đồng nhất của vật liệu cao
 - + Hoạt động được ở nhiệt độ cao: lên tới $600^{\circ}C$
 - + Có độ truyền qua cao trong vùng từ 400 đến 2300 nm
- Ứng dụng của Zerodur G-Cs :
 - + Trong quang học: sử dụng trong các thiết bị như kính thiên văn và các thiết bị quang cần vật liệu có hệ số nở vì nhiệt thấp.
 - + Trong vi quang khắc: Zerodur được dùng như một bộ phận kỹ thuật di động trong bộ đệm và máy quét, nó cũng là vật liệu nền lý tưởng trong quang phản xạ trong kỹ thuật quang khắc EUV.