

MỤC LỤC

ÅNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANO FePd CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA SIÊU ÂM, Nguyễn Hoàng Lương, Nguyễn Thị Bích Ngọc, Trương Thành Trung, Lưu Mạnh Kiên, Phi Thị Hương, Chu Tiến Dũng Trần Thị Hồng, Nguyễn Hoàng Nam
CÂU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANO TÙ L10 Fe63Pd3, Trương Thành Trung, Nguyễn Hoàng Nam, Phi Thị Hương, Chu Tiến Dũng, Nguyễn Hoàng Lương
NGHIÊN CỨU CHỨC NĂNG HÓA NHÓM COOH LÊN HẠT NANO Fe ₃ O ₄ NHẰM ỨNG DỤNG TÁCH CHIẾT TẾ BÀO TRONG MÁU, Phi Thị Hương, Lưu Mạnh Kiên, Trần Thị Vân Anh, Nguyễn Hoàng Nam9
ÅNH HƯỞNG CỦA SỰ DƯ La LÊN CÂU TRÚC TINH THỂ, TÍNH CHẤT TỪ VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN TRONG HỢP CHẤT La _x Fe _{1,05} Si,95, Vương Văn Hiệp, Đỗ Thị Kim Anh, Ngạc An Bang, Sái Công Doanh, Nguyễn Duy Thiện, Huỳnh Đăng Chính, Hoàng Nam Nhật
SPUTTERING SOFT MAGNETIC CORE THIN FILMS FOR MINIATURE PLANAR FLUXGATE MAGNETOMETERS, <i>Luong Van Su, To Thanh Loan</i>
CHÉ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TÙ CỦA CÁC HẠT Y _{3-x} Ce _x Fe _{5-x} Mg _x O ₁₂ CHÉ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL, Đào Thị Thủy Nguyệt, Vũ Thị Hoài Hương, Trần Thị Việt Nga, Nguyễn Phúc Dương
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO LAI TRÊN NỀN GRAPHEN OXIT VÀ HẠT NANO TỪ Fe ₃ O, Bùi Thị Huệ, Nguyễn Thị Thu Thảo, Ngô Thị Huyền Ngân, Nguyễn Thị Lan 27
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANOCOMPOSITE ZnFe ₂ O ₄ /ZnO, Đinh Khắc Huy, Tô Thanh Loan, Nguyễn Kim Thanh, Hoàng Mạnh Chung, Nguyễn Phúc Dương
ÅNH HƯỞNG CỦA LỚP ZnO LÊN CÂU TRÚC VÀ TỪ TÍNH CỦA HỆ HẠT NANOCOMPOSITE CuFe ₂ O ₄ /ZnO, <i>Tô Thanh Loan, Nguyễn Kim Thanh, Đinh Khắc Huy,</i> Nguyễn Xuân Thấu
FABRICATIONANDMAGNETICPROPERTIESOFCoFe2O4/CoFe2/SiO2NANOPARTICLES, N. T. H. Thi, T. T. V. Nga, N. T. Lan, N. Q. Minh, N. K. Thanh41
PROPERTIES OF AMORPHOUS Fe ₂ Co-Fe ₂ CoO ₄ AND Fe ₂ Co NANOMATERIALS WITH PVP COATING, <i>Nghiem Phuong Thao, Tran Minh Thi, Nguyen Mau Lam, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Thanh Nguyen Hai Yen</i>
DỊCH CHUYỀN VÁCH DOMAIN TRONG DÂY NANO HỌP KIM Ni ₈₀ Fe _{20,} Hoàng Đức Quang, Cao Xuân Hữu, Nguyễn Hoài Thương Đào Vĩnh Ái, Tống Duy Hiển51
TÍNH CHẤT TỚI HẠN CỦA VẬT LIỆU La _{0,7} Sr _{0,3} Mn _{1-x} M_xO_3 (M = Co, Ni), Đinh Chí Linh, Nguyễn Thị Dung, Trần Đăng Thành
TÍNH CHẤT TỪ VÀ HIỆU ỨNG TỪ NHIỆT CỦA HỆ HỢP KIM NGUỘI NHANH Fe ₈₁₋ _x Cr _{x+4} B ₂ Nd ₃ Zr ₁₀ , <i>Nguyễn Hải Yến, Nguyễn Hoàng Hà, Nguyễn Huy Ngọc, Phạm Thị Thanh, Nguyễn</i> Huy Dân
NGHIÊN CỨU MỞ RỘNG VÙNG CHIẾT SUẤT ÂM SỬ DỤNG CÂU TRÚC LƯỚI ĐĨA ĐA LỚP DỰA TRÊN LAI HÓA PLASMON, Nguyễn Thị Hiền , Nguyễn Xuân Ca, Nguyễn Văn Khiển, Nguyễn Thanh Tùng, Vũ Đình Lãm

SIMULATION STUDY OF PLASMONIC SUBSTRATE BASED ON SEMI-SPHERICAL DIPOLE NANOSTRUCTURES, Nguyen Thi Thanh Lan, Nguyen Thi Hai Yen, Nguyen Ngoc KHẢO SÁT KHẢ NĂNG KHUẾCH ĐẠI TÍN HIÊU RAMAN CHẤT MÀU HỮU CƠ R6G NÔNG ĐỘ THẤP CỦA CẦU TRÚC ÔNG NANO ZnO ĐÍNH Au, Ngô Thị Hoàng Lộc, KHẢO SÁT TÍNH CHẤT XÚC TÁC QUANG CỦA TỔ HƠP NANO TITAN OXIT VÀ GRAPHENE, Nguyễn Xuân Sáng, Phan Tấn Đạt, Võ Chí Hào, Võ Quang Mai......739 ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ Ủ ĐẾN KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA ỐNG SYNTHESIS Pd-CuO NANOPLATES FOR ENHANCEMENT OF H2 GAS-SENSING PERFORMANCE, Ha Thi Nha, Nguyen Duc Hoa, Chu Manh Hung, Pham Van Tong747 TỔI ƯU HÓA ĐIÊN CƯC QUANG CẦU TRÚC Cơs/Zno cho hiệu suất cao TRONG ÚNG DUNG TÁCH NƯỚC QUANG ĐIÊN HÓA. Hoàng Nhật Hiệu, Lê Đồng ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NHIÊT LÊN TÍNH CHẤT NHIÊT ĐIÊN CỦA VÂT LIÊU KHÔI ZnO, Lai Thi Hoa, Pham Thanh Tuấn Anh, Nguyễn Hữu Trương, Hoàng Văn Dũng, Tạ Thị Kiều Hạnh, Lê Nguyễn Bảo Thư, Phạm Kim Ngọc, Dương Anh Tuấn, Trần CẢM BIẾN ĐIÊN HÓA SỬ DUNG ĐIÊN CƯC Lao 8Sto 2MnO3 ĐO KHÍ O2 NHẰM ỨNG DUNG CHO ĐIỀU KHIỂN ĐỐT CHÁY NHIÊN LIÊU, Hồ Trường Giang, Đoàn Tuấn Anh, Nguyễn Phúc Hải, Phạm Quang Ngân, Nguyễn Trung Hiếu, Giang Hồng Thái, Nguyễn Trọng Thành, Nguyễn Đức Thọ, Đỗ Thị Anh Thư, Nguyễn Ngọc Toàn, Đỗ Thanh Trung, Phạm Đình CHẾ TẠO CẦU TRÚC NANO LAI VÔ CƠ - HỮU CƠ NIO/PPy ĐỊNH HƯỚNG TĂNG CƯỜNG NHAY KHÍ NH3 TẠI NHIỆT ĐÔ PHÒNG. Hoàng Thị Hiến. Ngô Thành Hiếu. Pham Quang Ngân, Giang Hồng Thái, Đỗ Thi Anh Thư, Đỗ Thanh Trung, Lê Ngọc Thành Vinh, Mẫn Minh Tân, Trần Trung, Hồ Trường Giang766 CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF ZINC OXIDE NANOROD/GRAPHENE HYBRID PREPARED BY A FACILE HYDROTHERMAL METHOD, Mateus Manuel Neto, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Nguyen Xuan INVESTIGATION THE EFFECT OF PREPARATION TIME ON STRUCTURAL. OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF WO3.H2O NANOPLATE, Luu Thi Lan Anh, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Nguyen Tuan Son, Nguyen Huu Lam, ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐÔ THIỀU KẾT LÊN CÁC ĐẶC TRƯNG CẦU TRÚC CỦA VÂT LIỆU DELAFOSSITE CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O, Hoàng Văn Dũng, Phạm Thanh Tuấn Anh, Nguyễn Hữu Trương, Pham Kim Ngoc, Ta Thi Kiều Hanh, Lê Nguyễn Bảo Thư Trần Cao ULTRAHIGH-PERFORMANCE POLY-SI THIN FILM TRANSISTORS AND THEIR PERSPECTIVE APPLICATIONS, Nguyen Thi Huyen, Nguyen Thi Thuy, Tran Manh Cuong, Shin-Ichiro Kuroki NGHIÊN CỨU TỔNG HƠP VẬT LIÊU LẠI POLYANILINE VỚI ỐNG NANO CACBON ĐA LỚP ỨNG DUNG CHO CẢM BIẾN KHÍ H2 Ở NHIÊT ĐÔ PHÒNG, Chu Văn Tuấn,

CẢI THIỆN HỆ SỐ CÔNG SUẤT NHIỆT ĐIỆN BẰNG CÁCH ĐỒNG PHA TẠP AI VÀ Ga DƯA TRÊN VÂT LIÊU NÊN Ô-XÍT KĨM, Nguyễn Hữu Trương, Pham Thanh Tuấn Anh, Hoàng Văn Dũng, Lại Thị Hoa, Phạm Kim Ngọc, Tạ Thị Kiều Hạnh, Lê Nguyễn Bảo NGHIÊN CỨU MỘT SỐ ĐẶC TRUNG CỦA BIẾN TỬ ÁP ĐIỆN LANGEVIN, Nguyễn ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐÔ LÀM VIỆC ĐẾN CÂU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHAY KHÍ CỦA VẬT LIỆU CẦU MICRO γ-FeOOH, Vũ Xuân Hiền, Đặng Đức Vượng, Nguyễn Đức Chiến 802 NGHIÊN CỨU TỔNG HƠP VẬT LIÊU HẠT NANO Ô XÍT SẮT VÀ ỨNG DUNG LÀM CẢM BIẾN PHÁT HIỆN KHÍ NH3 Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG, Nguyễn Thành Vinh, Mai Thị Linh Chi, Phạm Anh Tuấn Lương Ngọc Anh, Vũ Thị Trang, Nguyễn Văn Toán, Nguyễn Văn NÂNG CAO HIÊU SUẤT CỦA THIẾT BI LED SỬ DUNG CHẨM LƯƠNG TỬ CdSe@ZnS ĐƯỢC XỬ LÝ BẰNG 1,2- ETHANEDITHIOL, Nguyễn Hữu Tuân, Dương Anh CHẾ TAO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA BÔT ZnAl₂O4 ĐỒNG PHA TAP Cr³⁺ VÀ Mn⁴⁺ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA, Phan Thị Phương, Nguyễn Văn Quang, Đỗ Quang Trung, Trần Manh Trung, Nguyễn Trí Tuấn, Tống Thi Hảo Tâm, Nguyễn Văn Du, HYDROGEN SENSOR OPERATING AT LOW TEMPERATURE USING SnO2/Pt THIN FILMS, Duong Thi Thuy Trang, Vo Thanh Duoc, Nguyen Xuan Thai, Hoang Si Hong, Phung Thi Hong Van, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Nguyen Duc Hoa ... 822 TÍNH TOÁN CÁC THÔNG SỐ TỚI HAN HOAT ĐÔNG CỦA ỐNG TẢN NHIỆT HEATPIPE, Nguyễn Đức Trung, Tống Quang Công, Trần Quốc Tiến, Nguyễn Thanh Phương

ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NHIỆT LÊN TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU KHỐI ZnO

Lại Thị Hoa^{1,3,*}, Phạm Thanh Tuấn Anh², Nguyễn Hữu Trương², Hoàng Văn Dũng², Tạ Thị Kiều Hạnh^{1,3}, Lê Nguyễn Bảo Thư⁴, Phạm Kim Ngọc^{1,3}, Dương Anh Tuấn⁵, Trần Cao Vinh², Phan Bách Thắng^{1,2}, Hoàng Dũng¹

¹ Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR), ĐHQG-HCM
² Phòng Thí nghiệm Vật liệu Kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
³ Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
⁴ Bộ môn Toán Lý, Trường Đại học Công nghệ Thông tin, ĐHQG-HCM
⁵ Đại học Phenikaa, Phường Yên Nghĩa, Quận Hà Đông, Hà Nội

*Email: lthoa@inomar.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu nhiệt điện (Thermoelectric materials) là thành phần cốt lõi trong các thiết bị, linh kiện nhiệt điện giúp chuyển đổi trực tiếp nhiệt năng thành điện năng, góp phần giải quyết bài toán về năng lượng và môi trường. Trong số các vật liệu tiềm năng ứng dụng cho linh kiện nhiệt điện, ZnO là một loại vật liệu bán dẫn loại n, ít độc hại, độ bền nhiệt tương đối cao, có thể hoạt động ở nhiệt độ cao hơn 1273 K và có giá thành thấp. Trong nghiên cứu này, vật liệu khối ZnO được chế tạo bằng phương pháp nung thiêu kết ở nhiệt độ cao, sau đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí N₂ tinh khiết ở nhiệt độ 1273 K. Kết quả cho thấy có sự cải thiện đáng kể về tính chất điện và nhiệt điện của vật liệu khối ZnO. Cụ thể, khối ZnO sau xử lý nhiệt có độ dẫn điện tăng hơn 4 lần, đồng thời hệ số Seebeck được cải thiện ~15% so với mẫu vật liệu ZnO trước khi xử lý nhiệt. Kết quả là hệ số công suất (PF) tăng hơn 5 lần (30.6 μ W/mK² so với 173.6 μ W/mK² tương ứng với trước và sau khi xử lý nhiệt). Các thông số nhiệt điện của vật liệu khối ZnO được khảo sát chi tiết trong khoảng nhiệt độ rộng từ nhiệt sẽ được luận giải chi tiết trong báo cáo này.

Từ khóa: Vật liệu nhiệt điện, ZnO, xử lý nhiệt.

GIỚI THIỆU

Vât liêu nhiệt điện (Thermoelectric materials) là thành phần cốt lõi trong các thiết bi, linh kiện nhiệt điện giúp chuyển đổi trực tiếp nhiệt năng thành điện năng, góp phần giải quyết bài toán về năng lượng và môi trường. Hiệu suất chuyển đổi nhiệt điện của vật liệu được đánh giá thông qua hệ số phẩm chất nhiệt điện (ZT), đô dẫn nhiệt (κ) và đô dẫn điện (σ). Một vật liệu nhiệt điện tốt cần phải có đô dẫn nhiệt thấp, đô dẫn điện cao và hệ số Seebeck lớn để tạo ra điện thế dựa trên sự chênh lêch nhiệt đô. Tuy nhiện, ba tham số trên không độc lập mà phu thuộc vào nhau, đặc biệt là đều phu thuộc vào nồng độ hat tải điện, hệ số Seebeck (S) và độ dẫn điên (σ) biến thiên nghịch với nhau theo nồng độ hạt tải nhưng độ dẫn điện (σ) và đô dẫn nhiệt (κ) lại biến thiện giống nhau theo nồng độ hạt tải. Vì vậy, rất khó để cải thiện đồng thời cả hệ số công suất PF và hệ số phẩm chất nhiệt điện ZT. Có thể làm giảm độ dẫn nhiệt của vật liêu bằng cách làm giảm chất lượng tinh thể. Tuy nhiên, việc làm giảm chất lượng tinh thể đồng thời cũng làm giảm độ dẫn điện và ảnh

hưởng đến hệ số Seebeck, hệ số công suất và hệ số phẩm chất nhiệt điện ZT của vật liệu. Trên thực tế, nhiều báo cáo đã cho thấy việc đưa vào các sai hỏng, khuyết tật có khả năng cải thiện đáng kể độ dẫn điện, đồng thời giảm độ dẫn nhiệt của vật liệu nhiệt điện [1-8].

Trong những năm qua đã có rất nhiều nghiên cứu được công bố liên quan đến tính chất nhiệt điện của vật liệu ZnO bởi vì đây là vật liệu tiềm năng ứng dung trong việc chuyển đổi nhiệt năng thành điện năng, có thể hoạt động ở nhiệt độ cao hơn 1273 K, ít ảnh hưởng đến môi trường và giá thành thấp [9]. Tuy nhiên, han chế của vật liệu ZnO là nồng đô hat tải và đô linh đông không cao, hơn nữa vật liêu này có năng lương liên kết lớn nên có độ dẫn nhiệt khá lớn làm ảnh hưởng đến tính chất điện và nhiệt điện của vật liệu này [10]. Quan trong hơn, vật liệu ZnO thuần có rất nhiều các sai hỏng, đặc biệt là khuyết oxy (oxygen vacancy). Điều này làm giảm đô bền nhiệt của ZnO khi ứng dụng trong linh kiện nhiệt điên ở nhiệt đô cao. Trên cơ sở đó, trong báo cáo này, nhóm chúng tôi đã áp dụng quá trình xử lý

nhiệt trong môi trường khí N_2 tinh khiết, nhằm giảm lượng khuyết oxy, tăng cường chất lượng tinh thể, tính chất điện và nhiệt điện của vật liệu ZnO.

Trong nghiên cứu này, nhóm chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu ZnO dạng khối và khảo sát ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 lên tính chất điện và tính chất nhiệt điện của vật liệu ZnO dạng khối.

THỰC NGHIỆM

Mẫu vật liệu ZnO dang khối được chế tạo bằng phương pháp nung thiêu kết ở nhiệt độ cao. Bột ZnO (99.9%, Merck) được trôn với nước cất, sấy khô, ép đinh hình và được nung đến 1673 K, thời gian nung kéo dài trong khoảng 26 giờ, sản phẩm thu được là mẫu ZnO thuần (ZnO), sau đó mẫu ZnO này được xử lý nhiệt trong môi trường N₂ tinh khiết (ZnO N₂). Mẫu vật liệu được phân tích cấu trúc tinh thể bằng máy XRD, BRUKER D8-Advanced sử dụng nguồn Cu Kα (0.154 nm), vùng quét 2θ từ 20° đến 80°. Đô dẫn điên, hê số Seebeck được đo bằng thiết bị ULVAC-RIKO ZEM-3 M8; Sử dung hê máy NETZSCH LFA-457 MicroFlash Thermal Analyzer để đo độ khuếch tán nhiệt và hệ máy NETZSCH DSC-204 F1 Phoenix để đo nhiệt dung riêng, các kết quả được khảo sát trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 1073 K.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả XRD



Hình 1: Giản đồ XRD của mẫu ZnO và ZnO_N₂

Từ Hình 1 cho thấy hai mẫu khối đều tồn tại các mặt mạng đặc trưng của cấu trúc lục giác wurtzite của vật liệu ZnO, tại các góc $2\theta = 31.88^{\circ}$, 34.56° , 36.36° tương ứng với ba mặt mạng (100), (002), (101), đây cũng là định hướng phát triển ưu tiên của hai mẫu khối. Tại các góc $2\theta = 47.65^{\circ}$, 56.69° , 62.98° , 66.46° , 68.04° , 69.19° và 77.06° tương ứng với các mặt

mạng (102), (110), (103), (200), (112), (201) và (202) theo giản đồ XRD chuẩn của ZnO (JCPDS #39-1451).

Giản đồ XRD của mẫu ZnO_N₂ không có sự xuất hiện của mặt mạng mới, có thể kết luận rằng quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N₂ không làm thay đổi hợp thức của mẫu ZnO ban đầu.

Kích thước tinh thể (D) được tính theo công thức Debye–Scherrer, D = $0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$, với $\lambda = 0.154$ nm là bước sóng của tia X, β là độ bán rộng của đỉnh phổ và θ là góc nhiễu xạ Bragg. Từ Bảng 1 cho thấy kích thước tinh thể tăng đều theo các mặt mạng (101), (100) và (002). Đồng thời, mẫu ZnO_N₂ có cường độ các đỉnh cao hơn so với mẫu ZnO. Qua đó, có thể thấy rằng quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N₂ đã cải thiện chất lượng tinh thể của mẫu ZnO_N₂ tốt hơn so với mẫu ZnO.

Bảng 1: Các thông số tinh thể học của mẫu ZnO và ZnO_N₂

Mẫu	(hkl)	20 (độ)	Kích thước tinh thể (nm)
ZnO	(101)	31.86	49.2
	(100)	34.51	50.9
	(002)	36.34	46.2
ZnO_N ₂	(101)	31.88	61.8
	(100)	34.57	65.8
	(002)	36.36	53.9

Kết quả tính chất điện và nhiệt điện

Hình 2a cho thấy độ dẫn điện của mẫu ZnO_N₂ có giá trị cao hơn mẫu ZnO ở tất cả các điểm nhiệt độ. Cụ thể, giá trị độ dẫn điện của mẫu ZnO_N₂ và ZnO lần lượt 422.5 và 98.3 S/cm ở 323 K, tăng hơn 4 lần so với mẫu ZnO. Mẫu ZnO_N₂ có độ dẫn điện đạt giá trị cao nhất khoảng 424.4 S/cm ở nhiệt độ phòng. Nguyên nhân có thể là do quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N₂ giúp tăng nồng độ hạt tải trong mẫu ZnO_N₂ so với mẫu ZnO. Đồ thị biểu diễn cũng cho thấy độ dẫn điện có xu hướng giảm dần khi tăng nhiệt độ, nguyên nhân của việc suy giảm độ dẫn điện là do sự suy giảm của nồng độ điện tử và bản chất của mẫu vật liệu ZnO là bán dẫn suy biến hoặc gần kim loại [11].

Hình 2b cho thấy tất cả các giá trị hệ số Seebeck được ghi nhận đều có giá trị âm, điều này chỉ ra mẫu khối ZnO là bán dẫn loại n (hạt tải đa số là điện tử) [12]. Khi so sánh hệ số Seebeck của hai mẫu vật liệu thì mẫu ZnO_N₂ có giá trị tăng đều ở các điểm nhiệt độ.



Hình 2: a) Độ dẫn điện; b) Hệ số Seebeck và c) Hệ số công suất của mẫu ZnO và mẫu ZnO_N₂

Giá trị hệ số Seebeck của mẫu ZnO_N₂ tăng khoảng 15% so với mẫu ZnO. Cụ thể, giá trị hệ số Seebeck tương ứng của mẫu ZnO_N₂ và ZnO lần lượt 64.1 và 55.8 μ V/K ở 323 K. Khi nhiệt độ tăng, hệ số Seebeck của mẫu cũng tăng theo (mẫu ZnO_N₂ có hệ số Seebeck đạt giá trị cao nhất khoảng 184.9 μ V/K ở 1073 K), nguyên nhân có thể do nồng độ hạt tải giảm và kết quả này phù hợp với sự giảm của độ dẫn điện theo nhiệt độ (bán dẫn suy biến hoặc gần kim loại).

Hệ số công suất được xác định bằng biểu thức $PF = S^2\sigma$, với S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện [13]. Hình 2c cho thấy kết quả hệ số công suất của mẫu ZnO_N₂ có giá trị cao hơn ở hầu hết các điểm nhiệt độ, giá trị hệ số công suất

tương ứng của mẫu ZnO_N₂ và mẫu ZnO 173.6 và 30.6 μ W/mK² ở 323 K, tăng khoảng 5 lần so với mẫu ZnO. Mẫu ZnO_N₂ có có hệ số công suất đạt giá trị cao nhất khoảng 1043.7 μ W/mK² ở 1073 K. Khi tăng nhiệt độ, giá trị PF có xu hướng tăng theo, kết quả này phù hợp với kết quả độ dẫn điện và hệ số Seebeck đã trình bày ở trên.



Hình 3: Độ dẫn nhiệt của mẫu ZnO và mẫu ZnO_N_2

Độ dẫn nhiệt được xác định thông qua biểu thức $\kappa = \alpha \rho C_p$, với α là độ khuếch tán nhiệt, ρ là trọng lượng riêng và C_p là nhiệt dung riêng [13]. Từ kết quả biểu diễn ở Hình 3 cho thấy độ dẫn nhiệt của hai mẫu vật liệu có giá trị tương đương nhau ở tất cả các điểm nhiệt độ và có xu hướng giảm dần khi tăng nhiệt độ, nguyên nhân có thể do nồng độ hạt tải giảm theo nhiệt độ. Trong vật liệu ZnO độ dẫn nhiệt do mạng tinh thể chiếm vai trò ưu thế [14]. Trong trường hợp này, sư thay đổi không đáng kể của cấu trúc mạng tinh thể dẫn đến sự thay đổi không đáng kể của độ dẫn nhiệt, điều này được thể hiện rõ ràng trong kết quả phân tích XRD ở trên. Như vậy, quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N2 không làm ảnh hưởng đến đô dẫn nhiệt của mẫu.



Hình 4: Hệ số phẩm chất nhiệt điện của mẫu ZnO và mẫu ZnO_N₂

Chỉ số phẩm chất nhiệt điện (ZT) được xác định

bằng biểu thức $ZT = S^2 \sigma T/\kappa = PF.T/\kappa$. Hình 4 thể hiện sự chênh lệch giữa chỉ số ZT của mẫu ZnO_N₂ và mẫu ZnO. Cụ thể, giá trị ZT tương ứng của mẫu ZnO_N₂ và mẫu ZnO 0.194 và 0.04 ở 1073 K cho thấy mẫu ZnO_N₂ có ZT cao hơn gần 5 lần so với mẫu ZnO. Có thể thấy rằng quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N₂ đã cải thiện chỉ số phẩm chất nhiệt điện của vật liệu.

KÊT LUÂN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu ZnO bằng phương pháp nung thiêu kết ở nhiệt độ cao. Đồng thời khảo sát ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 đã góp phần cải thiện chất lượng tinh thể, từ đó cải thiện tính chất điện và tính chất nhiệt điện của vật liệu. Cụ thể, quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 đã làm tăng nồng độ hạt tải, từ đó cải thiện độ dẫn điện (tăng 4 lần), hệ số Seebeck (tăng 15%), hệ số công suất (PF) (tăng hơn 5 lần) và chỉ số phẩm chất nhiệt điện (ZT) (tăng gần 5 lần).

Lời cảm ơn

Đề tài nghiên cứu này được thực hiện thông qua tài trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số ĐTĐL.CN-23/18).

Tài liệu tham khảo

- 1. Ohtaki, J. Ceram. Soc. Jpn., 119, pp. 770-775 (2011).
- Zhao, Y.; Yan, Y.; Kumar, A.; Wang, H.; Porter, W. D.; Priya, S., J. Appl. Phys., 112, pp. 034313-034316 (2012).
- Nong, N. V.; Pryds, N., Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 4, pp. 023002-023008 (2013).

- Walia, S.; Balendhran, S.; Nili, N.; Zhuiykov, S.; Rosengarten, G.; Wang, Q. H.; Bhaskaran, M., Prog. Mater. Sci., 58, pp. 1443-1489 (2013).
- 5. Nag, A.; Shubha, V., J. Electron. Mater., 43 (4), pp. 962 977 (2014).
- 6. Ren, G.; Lan, J.; Zeng, C. C.; Liu, Y. J.; Zhan, B.; Butt, S.; Lin, Y. H.; Nan, C. W., JOM, 67 (1), pp. 211-221 (2015).
- 7. Han, L.; Nong, N. V.; Hung, L. T.; Holgate, T.; Pryds, N.; Ohtaki, M.; Linderoth, S., J. Alloys Compd., 555, pp. 291-296 (2013).
- 8. Han, L.; Nong, N. V.; Zhang, W.; Hung, L. T.; Holgate, T.; Tashiro, K.; Ohtaki, M.; Pryds, N.; Linderoth, S., RSC Adv., 4, pp. 12353-12361 (2014).
- 9. D. Champier, Energy Convers. Manag., 140, pp. 167-181 (2017).
- 10. S. Twaha, J. Zhu, Y. Yan, B. Li, Renew. Sustain. Energy Rev., 65, pp. 698-726 (2016).
- M. Ohtaki, K. Arika, K. Yamamoto, J. Electron. Mater., 38, pp. 1234-1238 (2009).
- N. H. T. Nguyen, T. H. Nguyen, Y. Liu, M. Aminzare, A. T. T. Pham, S. Cho, D. P. Wong, K. H. Chen, T. Seetawan, N. K. Pham, H. K. T. Ta, V. C. Tran, T. B. Phan, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, pp. 33916-33923 (2016).
- 13. T. Tian, L. Cheng, L. Zheng, J. Xing, H. Gu, S. Bernik, H. Zeng, W. Ruan, K. Zhao, G. Li, Acta Mater., 119, pp. 136-144 (2016).
- Zhao, Y., Yan, Y., Kumar, A., Wang, H., Porter, W. D., & Priya, S. J. Appl. Phys. 112, 034313 (2012).

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIỀU KẾT LÊN CÁC ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU DELAFOSSITE CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O₂

Hoàng Văn Dũng^{1,3}*, Phạm Thanh Tuấn Anh¹, Nguyễn Hữu Trương¹, Phạm Kim Ngọc^{2,3}, Tạ Thị Kiều Hạnh^{2,3}, Lê Nguyễn Bảo Thư⁴, Trần Cao Vinh¹ và Phan Bách Thắng³

¹Phòng Thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp.HCM ²Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp.HCM ³Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia Tp.HCM ⁴ Bộ môn Toán Lý, Trường Đại học Công nghệ thông tin, Đại học Quốc gia Tp.HCM

*Email: hvdung@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu có cấu trúc delafossite dựa trên nền CuCrO₂ được đánh giá là vật liệu dẫn điện loại *p* tiềm năng, tuy nhiên vẫn còn rất ít công bố liên quan. Trong nghiên cứu này, sự thay đổi cấu trúc của vật liệu delafossite CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O₂ ở dạng khối chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rấn theo sự thay đổi của nhiệt độ thiêu kết từ 800 – 1400°C được nghiên cứu một cách chi tiết. Tất cả các mẫu CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O₂ đều thể hiện sự chiếm ưu thế của cấu trúc delafossite tại các nhiệt độ thiêu kết khác khau thông qua phép đo nhiễu xạ tia X. Bên cạnh đó, từ kết quả phân tích XRD còn cho thấy mẫu CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O₂ chỉ tồn tại cấu trúc delafossite tại nhiệt độ thiêu kết thủ hoặc lớn hơn đều làm phát sinh pha mới (tương ứng với CuO hoặc MgCr₂O₄). Kết quả từ phân tích dao động hồng ngoại (FTIR) thể hiện đỉnh hấp thụ tại số sóng 545 cm⁻¹ gần với giá trị 550 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động giữa nguyên tử Cu – O dọc theo trục *c* trong cấu trúc delafosite của mẫu khối thiêu kết ở nhiệt độ 900 và 1000°C. Các phân tích về độ cứng (Vicker) kết hợp với XRD và FTIR cho thấy rằng mẫu chứa tỷ lệ pha delafossite lớn sẽ cho giá trị độ cứng nhỏ. Ngoài ra khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 800 lên 1400°C thì nồng độ lỗ trống tăng từ 4×10¹⁶ cm⁻³ lên 3×10¹⁸ cm⁻³ thể hiện sự thay thế của ion Mg²⁺ cho ion Cr³⁺ trở nên hiệu quả hơn ở nhiệt độ cao

Từ khóa: CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O₂, delafossite, phản ứng pha rắn, dẫn điện loại p.

GIỚI THIỆU

Vật liệu oxit delafossite có công thức biểu diễn chung là ABO₂ (1:1:2) (trong đó, A là một trong các nguyên tố Cu, Ag, Pd hoặc Pt với số oxi hóa +1 liên kết trực tiếp và thẳng hàng với 2 ion oxy; B là các nguyên tố kim loại có số oxi hóa +3, chẳng hạn như: Cr, Fe, Ga, In hoặc Al, được bao quanh bởi 6 ion oxy tạo thành một cấu trúc bát diên BO₆). Vật liêu ABO₂ có cấu trúc tinh thể có thể là dang lục giác (hexagonal) hoặc hình thơi (rhomboheral) tương ứng với đối xứng nhóm không gian là $P6_3/mmc$ và R-3m (Hình 1). CuFeO₂ là vật liệu delafossite đầu tiên được xác định bằng các phương pháp phân tích hóa học từ khoáng chất tinh khiết bởi G. S. Bohart [1] vào năm 1913. Kể từ đó đến nay có rất nhiều vật liêu delafossite khác đã được phát hiện và chế tạo bằng cách thay đổi các nguyên tố A và B. Việc sử dụng Pd hoặc Pt cho vị trí của A sẽ giúp nhóm vật liệu này đạt được đô dẫn điện tượng tự như kim loại [2]. Trong khi đó, nếu A được thay thể bằng Ag hoặc Cu sẽ tao thành bán dẫn [3]. Mặc cho sự phong phú về hợp thức hóa học cũng như tiềm năng trở thành vật liệu dẫn điện loại p

của nhóm vật liệu này, cũng phải tới năm 1997 thông qua công bô của Kawazoe và công sư [4] trên tạp chí Nature thì vật liệu delafossite mới thật sự được quan tâm nghiên cứu. Kawazoe [4] và công sự đã chứng minh rằng vật liệu CuAlO₂ rất có tiềm năng trở thành vật liêu dẫn điện loại p và có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến. Tiếp theo đó, năm 2001 nhóm nghiên cứu R. Nagarajan [5] và các cộng sư gây ấn tượng với độ dẫn điện đạt giá trị 220 S/cm của vật liệu delafossite CuCrO₂ pha tạp 5% Mg ở dạng màng mỏng. Gần đây, nhóm nghiên cứu M. Ahmadi [6] và công sư đã đat được một kỷ lục mới về đô dẫn điện với vật liệu màng mỏng CuCrO₂ pha tap 2.5% Mg được phún xa trong môi trường có chứa khí Nito. Với bản chất là một bán dẫn loại p có độ dẫn điện cao, CuCrO₂ là một ứng cử viên tiềm năng cho các ứng dụng nhiệt điện [7–12], vật liệu quang xúc tác trong phản ứng tách nước [13], cảm biến [14] hoặc làm lớp truyền dẫn lỗ trống trong tế bào pin mặt trời perovskite [15]. Số lượng các nghiên cứu về vật liệu CuCrO₂ pha tạp Mg ở dạng khối bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao vẫn còn rất hạn chế. Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu tập trung khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên các đặc trưng cấu trúc của vật liệu $CuCrO_2$ pha tạp 5% Mg ($CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$).



Hình 1: Cấu trúc tinh thể delafossite dạng rhomboheral với đối xứng nhóm không gian *R-3m*.

THƯC NGHIỆM

Mẫu khối $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ (CC5MO) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Để tạo thành hợp thức $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ (tức là Mg chiếm tỷ lệ 5% nguyên tử so với Cr) thì các oxit thành phần gồm Cu_2O (97%), Cr_2O_3 (98%) và MgO (99%) được cân với các khối lượng phù hợp. Các oxit thành phần được trộn lẫn với nhau cùng với nước cất hai lần với tỷ lệ khối lượng (1:1) và hỗn hợp này được nghiền trong cối nghiền bằng vật liệu Al₂O₃ liên tục trong 5 giờ. Hỗn hợp sau nghiền được sấy khô và ép tạo tạo hình. Khối vật liệu CC5MO sau khi ép được nung thiêu kết trong lò nung nhiệt độ cao tại các nhiệt độ khảo sát khác nhau.

Mẫu khối sau khi chế tạo được đánh giá bằng nhiều phương pháp phân tích khác nhau để xác định sự biến đổi cấu trúc theo sự thay đổi của nhiệt độ nung thiêu kết. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) (Bruker D8 Advanced) và phổ đao động hồng ngoại (FTIR) (Bruker Tensor 27 IR) được sử dụng để xác định sự thay đổi cấu trúc pha delafossite, sự tồn tại các pha thứ cấp cũng như sự chuyển pha theo nhiệt độ. Phép đo độ cứng Vicker (Nova series) giúp đánh giá mức độ thiêu kết của vật liệu. Bên cạnh đó, phép đo hiệu ứng Hall (Ecopia HMS 3000) cũng được sử dụng để đánh giá các tính chất điện gồm nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất của vật liệu khối CC5MO.



Hình 2: (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X với góc đo $2\theta = 30 - 80^{\circ}$ của các mẫu khối CC5MO theo sự thay đổi của nhiệt độ thiêu kết và (b) Phóng đại giản đồ nhiễu xạ tia X trong vùng góc đo $2\theta = 34.5 - 37.5^{\circ}$.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu khối CC5MO tại các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau trong **Hình 2(a)** cho thấy tất cả các mẫu đều tồn tại các đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc delafossite theo chuẩn JCPDS # 39-0247. Đỉnh nhiễu xa (006) và (012) của pha delafossite tồn tại với cường độ chiếm ưu thế với tất cả các mẫu bất kể nhiệt đô thiệu kết. Như vậy, với nhiệt đô thiêu kết lớn hơn 800°C đã có thể hình thành cấu trúc delafossite. Sư thay đổi cấu trúc nhiễu xa XRD của tất cả các mẫu chủ yếu diễn ra tai vùng $2\theta = 35 - 37^{\circ}$ được thể hiện chi tiết trong Hình **2(b)**. Tại nhiệt độ thiêu kết 800^oC, nhận thấy sự tồn tai đỉnh nhiễu xa (002) của pha CuO tai vi trí $2\theta = 35.5^{\circ}$ (JCPDS # 45-0937), cường độ đỉnh nhiễu xa này giảm và biến mất khi nhiệt đô thiệu kết tăng lên 900 và 1000°C. Nhóm tác giả T. N. M. Ngo [12] cũng khẳng định rằng khi nhiệt đô thiêu kết nhỏ hơn 850°C sẽ tồn tại pha CuO trong cấu trúc vật liêu delafossite. Khi nhiệt đô thiêu kết đạt 1200 và 1400°C, thì pha spinel MgCr₂O₄ lai xuất hiện thông qua sự xuất hiện đỉnh nhiễu xa (311) tại vị trí $2\theta = 35.9^{\circ}$ (JCPDS # 10-0351) dù cường đô rất nhỏ. Như vây, từ phổ XRD nhận thấy rằng với nhiệt độ thiêu kết 1000°C thì mẫu khối đạt được cấu trúc delafossite mà không có sư xuất hiện của pha thứ cấp.



Hình 3: Sụ phụ thuộc của các giá trị hằng số mạng a, c và kích thước tinh thể của mặt mạng (006) theo nhiệt độ nung thiêu kết.

Hằng số mạng a, c và kích thước tinh thể mặt mạng (006) được xác định từ phổ XRD được thể hiện chi tiết trong **Hình 3**. Hằng số mạng a và ccó xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết. Điều này có thể giải thích bởi sự tồn tại của các sai hỏng mang điện tích (Mg²⁺ xen kẽ) gây giãn nở mạng tinh thể có thể trở về đúng vị trí, tạo nên sự hoàn chỉnh mạng tinh thể hơn [16]. Sự tăng nhanh của kích thước hạt tinh thể mặt mạng (006) điển hình khi nhiệt độ lớn hơn 1200^oC trong khi hằng số mạng a và c không thay đổi đáng kể.



Hình 4: Phổ dao động hồng ngoại của các mẫu CC5MO với các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau.

Các kết quả từ phổ dao động hồng ngoại trong **Hình 4** cho thấy hai vùng số sóng đặc trưng của cấu trúc delafossite tại vị trí xung quang giá trị 545 cm⁻¹ và 729 cm⁻¹ trương ứng sự dao động của Cu-O và Cr-O [17,18]. Bên cạnh đó, sự xuất hiện đỉnh hấp thụ tại số sóng 621 cm⁻¹ là đặc trưng của dao động Cu-O trong cấu trúc CuO [19]. Các kết quả FTIR củng cố các kết quả XRD đã đề cập ở trên.



Hình 5: Độ cứng của các mẫu CC5MO theo sự thay đổi của nhiệt độ nung thiêu kết.

Hình 5 cho thấy sự phụ thuộc của độ cứng vào nhiệt độ nung thiêu kết. Khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết từ 800 lên 900° C, nhận thấy sự suy giảm đột ngột giá trị độ cứng từ 204 MPa xuống còn 12 MPa, giảm 17 lần. Điều này có thể được giải thích như sau: độ cứng của mẫu được nung thiêu kết ở 800° C được đóng góp bởi pha CuO, sự suy giảm pha CuO khiến giá trị độ cứng giảm. Tương tự, sự xuất hiện của pha spinel MgCr₂O₄

ở nhiệt độ 1200 và 1400°C góp phần làm tăng giá trị độ cứng. Pha CuO và $MgCr_2O_4$ góp phần tăng độ cứng bởi vì cả hai pha này đều có dạng hình học của cấu trúc lập phương, trong khi đó cấu trúc delafossite có dạng cấu trúc hình khối lục giác. Sự gia tăng độ cứng của các mẫu có nhiệt độ nung thiêu kết từ 900 – 1200°C là do sự gia tăng kích thước hạt tinh thể của pha delafossite. Như vậy có thể thấy rằng, mẫu có chứa nhiều pha delafossite sẽ cho giá trị độ cứng nhỏ.



Hình 6: Sự thay đổi các giá trị nồng độ hạt tải (cm⁻), độ linh động (cm²/V.s) và điện trở suất (Ω .cm) của các mẫu CC5MO theo nhiệt độ nung thiêu kết.

Giá trị nồng độ hat tải (n), độ linh động (μ) và điện trở suất (ρ) của các mẫu thay đổi theo sự thay đổi nhiệt độ thiêu kết được mô tả chi tiết trong Hình 6. Việc tăng nhiệt độ nung thiêu kết giúp tăng giá trị nồng độ hạt tải lỗ trống với khoảng 2 bậc độ lớn từ 10¹⁶ lên 10¹⁸ cm⁻³. Nồng độ hat tải tăng dẫn đến sư giảm đáng kể giá trị điện trở suất tuân theo biểu thức $1/\rho = n\mu h$ (trong đó, *h* là điện tích lỗ trống), bởi vì giá trị đô linh động chỉ dao động xung quanh giá trị 1-1.5 cm².V⁻¹.s⁻¹. Sõ dĩ vật liệu delafossite có giá tri đô linh động thấp bởi vì tuân theo cơ chế dẫn kiểu "small polaron hopping" [20] – các lỗ trống dịch chuyển từ vi trí Cu này sang vi trí Cu khác, do đó việc tăng kích thước hạt cũng không ảnh hưởng lên độ linh động. Sự gia tăng nồng độ hạt tải khi tăng nhiệt độ có thể do sự đóng góp của việc Mg²⁺ đang tồn tại vị trí xen kẽ sẽ vào thay thế cho vị trí Cr3+ khi đạt nhiệt đô cần thiết như đã đề cập ở trên. Ngoài ra việc tăng nồng độ lỗ trống ở nhiệt đô cao còn có thể gây ra bởi sư đóng góp của khuyết Cu (V_{Cu}), bởi vì có sự suy giảm hằng số mang *a* và *c* như đã thấy trong Hình 3.

KÉT LUÂN

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã nghiên cứu một cách có hệ thống sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết lên các đặc trưng cấu trúc và tính chất điện của vật liệu delafossite $CuCrO_2$ pha tạp Mg theo phương pháp phản ứng pha rắn. Qua đó, đã cho thấy 1000°C là nhiệt độ cần và đủ để hình thành cấu trúc delafossite mà không lẫn tạp pha thứ cấp như CuO hoặc MgCr₂O₄, cũng như mẫu khối bắt đầu đạt được điện trở suất thấp ở nhiệt độ này. Bên cạnh đó, nhận thấy rằng vật liệu CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O₂ chứa càng ít pha delafossite thì có độ cứng vật liệu càng thấp.

Lời cảm ơn

Để tài nghiên cứu này được thực hiện thông qua tài trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số ĐTĐL.CN-23/18).

Tài liệu tham khảo

1. Rogers AF, American Journal of Science, s4-35 (207), 290-4 (1913).

2. Albaalbaky A, Kvashnin Y, Ledue D, Patte R, Frésard R, Physical Review B, 96 (6), 1–6 (2017).

3. Garg A, Rao R, Crystals, 8 (6), 255 (2018).

4. Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H, Nature, 389 (6654), 939–42 (1997).

5. Nagarajan R, Duan N, Jayaraj MK, Li J, Vanaja KA, Yokochi A, Draeseke A, Tate J, Sleight AW, International Journal of Inorganic Materials, 3 (3), 265–70 (2001).

6. Ahmadi M, Asemi M, Ghanaatshoar M, Applied Physics Letters, 113 (24), 242101 (2018).

7. Hayashi K, Sato K, Nozaki T, Kajitani T, Japanese Journal of Applied Physics, 47 (1), 59–63 (2008).

8. Manickam R, Biswas K, Journal of Alloys and Compounds, 775, 1052–6 (2019).

9. Sinnarasa I, Thimont Y, Presmanes L, Bonningue C, Barnabé A, Tailhades P, Centre E, Thimont Y, Centre E, Monteiro JFHL, Siqueira EC, Vallis DS, de Andrade E, Barcote MVW, Jurelo AR, Sinnarasa I, Thimont Y, Presmanes L, Tailhades P, Nanomaterials, 7 (7), 157 (2018).

10. Sinnarasa I, Thimont Y, Presmanes L, Tailhades P, Nanomaterials, 7 (7), 157 (2017).

11. Meng Q, Lu S, Lu S, Xiang Y, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 63 (1), 1–7 (2012).

12. Ngo TNM, Palstra TTM, Blake GR, RSC Advances, 6 (94), 91171–8 (2016).

13. Scanlon DO, Watson GW, Journal of Materials Chemistry, 21 (11), 3655–63 (2011).

14. Tong B, Deng Z, Xu B, Meng G, Shao J, Liu H, Dai T, Shan X, Dong W, Wang S, Zhou S, Tao R, Fang X, ACS Applied Materials and Interfaces, 10 (40), 34727–34 (2018).

15. Dunlap-Shohl W, Daunis T, Wang X-M, Wang J, Zhang B, Barrera Mendez D, Yan Y, Hsu J, Mitzi DB, Journal of Materials Chemistry A, (2017).

16. Özgür ÜD, Avrutin V, Morkoç H, Molecular Beam Epitaxy. 2013. 369–416 p. (2013).

17. Suriwong T, Thongtem T, Thongtem S, Current Applied Physics, 14 (9), 1257–62 (2014).

18. Chuai Y-H, Wang X, Shen H-Z, Li Y-D, Zheng C-T, Wang Y-D, Journal of Materials Science, 51 (7), 3592–9 (2016).

19. Johan MR, Suan MSM, Hawari NL, Ching HA, International Journal of Electrochemical Science, 6 (12), 6094–104 (2011).

20. Sinnarasa I, Thimont Y, Presmanes L, Tailhades P, Nanomaterials, 7 (7), 157 (2017).

CẢI THIỆN HỆ SỐ CÔNG SUẤT NHIỆT ĐIỆN BẰNG CÁCH ĐỒNG PHA TẠP AI VÀ Ga DỰA TRÊN VẬT LIỆU NỀN Ô-XÍT KĨM

Nguyễn Hữu Trương¹*, Phạm Thanh Tuấn Anh¹, Hoàng Văn Dũng^{1,3}, Lại Thị Hoa³, Phạm Kim Ngọc^{2,3}, Tạ Thị Kiều Hạnh^{2,3}, Lê Nguyễn Bảo Thư⁴, Lê Văn Ngọc⁵, Hoàng Dũng³, Trần Cao Vinh¹, Phan Bách Thắng³

¹ Phòng Thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp.HCM
² Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp.HCM
³ Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia Tp.HCM
⁴ Bộ môn Toán Lý, Trường Đại học Công nghệ thông tin, Đại học Quốc gia Tp.HCM
⁵ Khoa Vật lý – Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp. HCM

*Email: <u>nhtruong@hcmus.edu.vn</u>

Tóm tắt:

Vật liệu khối dẫn điện loại n dựa trên nền vật liệu ZnO được đánh giá có nhiều tiềm năng trong ứng dụng chế tạo thiết bị nhiệt điện. Tuy nhiên, hệ số công suất nhiệt điện PF = $S^2\sigma$ (với S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện) của vật liệu ZnO thuần khá thấp. Trong nghiên cứu này, việc tổng hợp vật liệu khối ZnO đơn pha tạp 5 at.% Ga được viết tắt là GZO và ZnO đồng pha tạp Ga, Al với ti lệ Zn:Ga:Al = 95:4,5:0,5 % at, viết tắt là AGZO. Kết quả phân tích độ dẫn điện cho thấy độ dẫn điện của khối AGZO giảm hơn so với GZO nhưng không đáng kể. Trong khi đó, xét tại nhiệt độ phòng, hệ số Seebeck của khối AGZO tăng khoảng 40,7 % so với khối GZO. Điều này dẫn đến hệ số công suất (PF) của khối AGZOO (~180 μ W/mK²) tăng ~ 66,7% so với khối GZO (~108 μ W/mK²). Việc cải thiện bước đầu về hệ số công suất mở ra những tiềm năng mới về khả năng cho hệ số phẩm chất cao và ứng dụng của vật liệu ZnO pha tạp trong lĩnh vực nhiệt điện.

Từ khóa: Vật liệu nhiệt điện, vật liệu khối, ZnO pha tạp, hệ số công suất nhiệt điện.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, sự phát triển vượt bâc trong lĩnh vực nghiên cứu vật liêu mới cùng với sự tiến bộ của khoa học kỹ thuật đã mở ra những ứng dung to lớn của ngành Khoa học Vật liệu trong đời sống. Bên canh đó, vấn đề về môi trường, khí hâu, năng lượng trở thành mối quan tâm hàng đầu của các nước trên thế giới. Đặc biệt là sự nóng lên toàn cầu và han chế của các nguồn năng lượng thúc đẩy các nhà nghiên cứu tìm kiếm các nguồn năng lượng mới, sach, thân thiện với môi truờng, đáp ứng cho nhu cầu sử dung năng lương là vấn đề cấp thiết hiện nay. Trong xu hướng tìm các nguồn năng lượng sạch thay thế các nguồn năng lượng hóa thach đang ngày càng cạn kiệt dần như sử dụng sức gió (máy phát điện sức gió), sức nước (thủy điện lớn, nhỏ), sức nóng mặt trời (pin mặt trời); người ta đã chú ý đến việc sử dụng các nguồn nhiệt dư thừa trong công nghiệp (luyện kim, hóa chất...) bằng quá trình vật lý chuyển năng lượng nhiệt thành năng lượng điện nhờ vật liệu có hiệu ứng nhiệt điện cao, trên cơ sở đó nghiên cứu xây dựng các trạm phát điện, các điện cực sử dụng ở nhiệt độ rất cao^{[1][6][7]}... Nhiệt điện được coi là chìa khóa để vượt qua cuộc khủng hoảng năng lượng trong tất cả các lĩnh vực kỹ thuật và khoa học bởi nhiều nguyên nhân. Công nghệ này là ồn định và hoàn toàn không gây bất kỳ loại ô nhiễm môi trường hoạt động của nó là dễ dàng và không có sử dụng bộ phận chuyển động nên không gây tiếng ồn, các vật liệu nhiệt điện không có tính phóng xạ độc hại^[2] Vật liệu nhiệt điện rất đa dạng có thể được lựa chọn theo thứ tự các ưu tiên về chi phí, kích thước, điều kiện vật lý và hóa học. Các nguồn nhiệt điện rất linh hoạt và có khả năng hoạt động ở nhiệt độ cao^{[3][4][5]}.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành đánh giá các tính chất nhiệt điện, cụ thể là hệ số công suất (PF) của vật liệu khối ZnO pha tạp Gali (viết tắt GZO) và ZnO đồng pha tạp 2 nguyên tố Gali và Al (viết tắt là AGZO).

THỰC NGHIỆM

Từ nguồn hóa chất là các bột ô-xít ZnO, Ga_2O_3 , Al₂O₃ có độ tinh khiết cao nhập khẩu của hãng hóa chất Merck, chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu khối GZO với tỉ lệ % nguyên tử Zn:Ga = 95:5 và AGZO với tỉ lệ % nguyên tử Zn: Ga: Al = 95 : 4,5 : 0,5 với quy trình chế tạo khép kín tại Phòng thí nghiệm Vật liệu Kỹ thuật cao (ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Tp. HCM). Các vật liệu khối được thiêu kết ở nhiệt độ 1400°C trong môi trường không khí. Sau khi chế tạo, nhóm nghiên cứu dùng phương pháp nhiễu xạ tia X bằng Hệ máy BRUKER D8-Advanced (đặt tại Trung tâm Inomar – ĐHQG.HCM) để xác định cấu trúc của vật liệu, sử dụng máy ULVAC-RIKO ZEM-3 M8 (gửi mẫu phân tích tại Korea), với vùng nhiệt độ khảo sát từ nhiệt độ phòng đến 500°C, bước nhảy: 100°C và đo trong môi trường khí He.

Để xác định các thông số về độ dẫn điện và hệ số Seeback theo nhiệt độ từ đó đánh giá về hệ số công suất (PF) của vật liệu. Với các phương pháp trên, nhóm nghiên cứu có thể đánh giá bước đầu về tính chất nhiệt điện của vật liệu khối GZO và AGZO, qua đó làm cơ sở định hướng việc nghiên cứu loại vật liệu dẫn điện loại n với mục tiêu ứng dụng làm điện cực dạng khối trong các thiết bị nhiệt điện.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Theo kết quả biểu diễn như hình 1, nhìn chung độ dẫn điện của các mẫu GZO và AGZO có giá trị xấp xỉ nhau và có cùng quy luật giảm khi nhiệt độ tăng. Độ dẫn điện của 2 vật liệu cho thấy rằng các mẫu khối có bản chất là bán dẫn suy biến, hoặc gần kim loại. Sự giảm độ dẫn điện thông thường gây ra bởi sự suy giảm của nồng độ điện tử.



Hình 1: Độ dẫn điện theo nhiệt độ của vật liệu GZO và AGZO

Sự giảm độ dẫn điện có thể giải thích rằng, Ga hay Al trong vật liệu có một phần bị oxy hóa dẫn tới hình thành ô-xít Al₂O₃ hay Ga₂O₃ khi xử lý nhiệt độ cao. Nhận thấy phù hợp với sự tương đồng về cấu trúc tinh thể của GZO và AGZO (theo hình 1) là có sự phân tách pha thứ cấp trên kết quả nhiễu xạ tia X của 2 loại vật liệu này có thể đã làm giảm độ dẫn điện. Qua giản độ nhiễu xạ tia X các vật liệu GZO, AGZO trên Hình 2 cho ta thấy được các đỉnh phổ đặc trưng cao nhất ở các vị trí góc 20 tương ứng với vị trí mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110) là tất cả các đỉnh đặc trưng tương đương với giản đồ nhiễu xạ tia X của cấu trúc tinh thể lục giác Wurtzite của vật liệu ZnO. Điều này cũng cho thấy rằng đối với việc pha tạp các tạp chất Ga, Al thì vẫn chưa làm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể Wurtzite đặc trưng này. Cường độ tương đối của các đỉnh trong giản đồ XRD của các mẫu thay đổi không đáng kể.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X tổng thể của vật liệu khối GZO và AGZO



Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu khối GZO và AGZO trong khoảng góc nhiễu xạ 2θ từ 30° đến 40°.

Tuy nhiên, sự pha tạp tạp chất AGZO có xu hướng cho chất lượng tinh thể tốt hơn so với mẫu pha tạp đơn chất GZO. Quan trọng hơn, theo Hình 3 thấy được sự khác biệt lớn nhất đến từ vùng góc nhiễu xã $2\theta = 30^{\circ} - 40^{\circ}$ xung quanh vị trí các đỉnh (100), (002) và (101) của các mẫu. Có thể thấy ngoài các mặt mạng của nền ZnO thì các mẫu GZO, AGZO đều xuất hiện thêm ít nhất một mặt tinh thể thuộc pha spinel Ga₂Zn₉O₁₂ (JCPDS #50-0448).^[10]

Cụ thể, ở mẫu GZO có sự phân tách pha thứ cấp như tai các mặt mang (312), (118) và (513), trong khi đó khi có sự pha tạp thêm một hàm lượng đủ nhỏ Al ở mẫu AGZO thì pha spinel (118) đã bị triệt tiêu, chính điều này đã góp phần cải thiện đáng kể tính chất tinh thể của vật liệu. Do đó, có thể nhân định rằng, sự pha tạp đơn chất hay đồng pha tạp và loại tạp chất có ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu khối ZnO, đặc biệt là sự phân tách pha thứ cấp spinel. Việc đồng pha tạp có xu hướng làm làm giảm phân tách pha và cải thiện chất lượng tinh thể AGZO trong mang tinh thể ZnO^{[8][9]}. Qua đó, mở ra một giải pháp nghiên cứu là việc lựa chon tạp chất pha tạp sẽ cho phép điều khiển cấu trúc tinh thể từ đó điều khiển được các tính chất nhiệt điện của vật liệu khối ZnO.



Hình 4: Hệ số Seebeck của vật liệu khối GZO và AGZO theo nhiệt độ.

Kết quả về hệ số Seebeck như Hình 4, tất cả các mẫu đều có giá trị âm. Điều này chỉ ra bản chất của các vật liệu khối GZO, AGZO là bán dẫn loại n với hạt tải đa số là điện tử. Do sự chi phối của nồng độ điện tử trong các mẫu lên độ dẫn điện và hệ số Seebeck, mẫu có độ dẫn điện tốt do nồng độ hạt tải cao, tuy nhiên lại dẫn đến hệ số Seebeck nhỏ do tỷ lệ nghịch với giá trị nồng độ hạt tải tuân theo hệ thức Pisarenko. Khi nhiệt độ tăng, hệ số Seebeck của tất cả các mẫu tăng, do nồng độ hạt tải giảm, và phù hợp với sự giảm của độ dẫn điện theo nhiệt độ (bán dẫn suy biến).

Các tạp chất khác nhau Ga hay Al khi đơn pha tạp Ga hay đồng pha tạp Ga, Al vào khối ZnO sẽ cho khả năng đóng góp nồng độ điện tử khác nhau. Qua đó, trong quá trình thiêu kết, khả năng kết hợp của Al và Ga vào mạng tinh thể ZnO có xu hướng kém hơn đơn pha tạp Ga, dẫn đến nồng độ điện tử trong khối GZO cao hơn và hệ số Seebeck nhỏ hơn so với khối AGZO. Kết quả ở nhiệt độ phòng, hệ số Seebeck của mẫu AGZO đạt 72,5 μ V/K, cải thiện được ~ 40,7% so với mẫu GZO có giá trị ~ 51,5 μ V/K. Khi khảo sát ở nhiệt độ cao, mẫu AGZO có hệ số Seebeck lớn nhất S = 93 μ V/K (773K) và hệ số Seebeck thấp nhất S ~ 80 μ V/K (773K) ở mẫu GZO.

Hệ số công suất được xác định thông qua biểu thức $PF = S^2 \sigma$, với S là hệ số Seebeck và σ là độ dẫn điện.



Hình 5: Hệ số công suất PF của vật liệu khối GZO và AGZO theo nhiệt độ.

Theo kết quả như Hình 1.5, tại nhiệt độ phòng, hệ số công suất của AGZO đạt giá trị lớn nhất (~ 180 μ W/mK²) tăng 66,67% so với mẫu GZO (~108 μ W/mK²). Khi nhiệt độ tăng dần đến 773K, nhận thấy hệ số công suất của các mẫu GZO, AGZO tăng liên tục và hệ số công suất lớn nhất đạt được PF ~ 210 μ W/mK² ở mẫu AGZO tại nhiệt độ 773K, là cao hơn so với GZO có PF ~ 175 μ W/mK².

KÉT LUẬN

Việc đồng pha tạp 2 nguyên tố Ga và Al đã cải thiện đáng kể về tính chất nhiệt điện, cụ thể là làm tăng mạnh hệ số công suất PF của vật liệu khối ZnO. Đây là kết quả làm tiền đề cho những nghiên cứu về vật liệu khối loại n dựa trên ZnO pha tạp các nguyên tố nhóm III(A) nhằm tìm ra được tỉ lệ tạp chất đồng pha tạp phù hợp nhất để có thể ứng dụng trong các thiết bị nhiệt điện.

Lời cảm ơn

Đề tài nghiên cứu này được thực hiện thông qua tài trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số ĐTĐL.CN-23/18).

Tài liệu tham khảo

1. S.F. Tie and C.W. Tan, Renew. Sustain. Energy Rev. 20, 82 (2013).

2. C. Haddad, C. Périlhon, A. Danlos, M.X. François, and G. Descombes, Energy Procedia **50**, 1056 (2014).

3. Bowen Cai, Haihua Hu, Hua-Lu Zhuang, Jing Feng Li, Journal of Alloys and Compounds (2019).

4. Ehsan Ghafari, Frederico Severgnini, Seyedali Ghahari, Yining Feng, Eu Jin Lee, Chaoyi Zhang, Xiaodong, and Na Lu, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co.KGA. Published 2018. 5. Gunstein Skomedal, Tore Vehus, Nikola Kanas, Sathya P. Singh, Mari-Ann Einarsrud, Kjell Wiik, Peter Hugh Midleton, Journal of Materials Today: Proceedings 8 pages 696-705, (2019).

6. Gangjian Tan, Michihiro Ohta and Mercouri G. Kanatzidis, Philosophical Transactions A, A 377:20180450 (2019).

7. S. Twaha, J. Zhu, Y. Yan, and B. Li, Renew. Sustain. Energy Rev. **65**, 698 (2016).

8. Sielmann C, Walus K, Stoeber B. Zinc exhaustion in ZnO electrodeposition. Thin Solid Films. 2015.

9. Jiang CY, Sun XW, Lo GK, Kwong DL, Wang XJ. Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nano flower photoanode. Applied Physics Letters. 2007.

10. hiroyuki Hayashi, Rong Huang, Hidekazu Ikeno, Fumiyasu Oba, Satoru Yoshioka, and Isao Tanaka, Applied Physics Letters 89, 181903 (2006).