

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP DUNG DỊCH ZnO PHA TẠP Al BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL ỨNG DỤNG CHẾ TẠO MÀNG MỎNG NHIỆT ĐIỆN AZO

Trịnh Quang Thông^{1*}, Vũ Việt Doanh², Lê Hải Đăng²

¹*Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

²*Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*

Đến Tòa soạn 3-3-2016; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

This paper presents the study results of synthesis of ZnO solutions doped with Al at 1 % and 2 % weight concentration, based on Sol-Gel technique. Several experimental conditions and different solvents were applied to consider their influence on the sol-gel reaction. The multilayer AZO thin films were fabricated by dip-coating method using the solution prepared on Pyrex glass substrates. The measurements of typical material properties to investigate the crystal structure information and film morphology were performed including of X-ray diffraction (XRD) and Field Effect Scanning Electron Microscope (FESEM). The average grain size of the samples were determined in the range of about 12-14 nm. The electric properties were studied between room temperature and around 673 K. The film's resistivity was measured by means of four-point probe to calculate the pretty electric conduction. The thermoelectric property is evaluated throughout the measurement of the Seebeck coefficients showing the relatively good values as desired. Both measurements were carried out in the temperature range of 27 °C (300 K) to 400 °C (673 K) in order to test the thermal withstanding of material.

Keywords. Thin films, Al doped ZnO, Sol-Gel, XRD, SEM, Seebeck coefficient.

1. GIỚI THIỆU

Trong thời gần đây, vật liệu chuyển đổi năng lượng dựa trên hiệu ứng nhiệt điện đã nhận được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu và công nghệ nhờ tiềm năng ứng dụng hấp dẫn để chế tạo ra các máy phát điện siêu nhỏ khác hẳn các thiết bị truyền thống, vì thiết kế đơn giản, không có các bộ phận chuyển động, không gây ra tiếng ồn, độ tin cậy cao và tổn hao năng lượng thấp. Các linh kiện này có thể được tận dụng nguồn nhiệt dư thừa thải ra từ các phương tiện, thiết bị công nghiệp hay dân dụng. Tổ hợp các linh kiện nhỏ này có thể được sử dụng để chế tạo máy phát điện, sử dụng ở các vùng sâu, xa chưa có vùng lưới điện, hỗ trợ cho các bộ nguồn cho các phương tiện, thiết bị như máy bay không người lái (Unmanned Aerial Vehicle - UAV), đồng hồ đeo tay, các dụng cụ y tế xách tay (máy đo huyết áp), hoặc ứng dụng để giải nhiệt, làm mát cho bộ vi xử lý của máy tính, hoặc tạo ra các máy làm lạnh thu nhỏ gắn sau ghế ngồi của các ô tô hiện đại. Đặc trưng cơ bản của bộ chuyển đổi năng lượng này được xác định bởi hiệu suất hay thông số phẩm chất (figure of merit) ZT). Đại lượng này tỷ lệ thuận với độ dẫn điện (σ), hệ số Seebeck (S), và tỷ lệ nghịch với độ dẫn nhiệt (κ) [1-2].

Nhìn chung, hiệu ứng nhiệt điện có thể xảy ra với hầu hết các vật liệu. Tuy nhiên, các chất bán dẫn có ưu thế hơn so với kim loại hay điện môi vì bên cạnh độ dẫn nhiệt thấp thì tính chất dẫn điện có thể dễ dàng được điều chỉnh để có thông số ZT tốt hơn nhờ quá trình pha tạp. Oxit kẽm (ZnO) là một trong số các chất bán dẫn điển hình (loại n) như thế với độ linh động điện tử cao và có cấu trúc vùng cấm rộng. Những nghiên cứu gần đây cho thấy ZnO khi pha tạp với các kim loại (ví dụ Al để có thể viết tắt là AZO) có tính chất nhiệt điện nổi bật. Mặt khác, do là oxide nên ZnO có khả năng chịu nhiệt tốt mà vẫn ổn định về khả năng dẫn điện nếu hoạt động trong môi trường có nhiệt độ cao, là một lợi thế cho hiệu ứng nhiệt điện [3-10]. Đặc biệt người ta còn thấy rằng, giá trị ZT của vật liệu nhiệt điện cấu trúc dạng dây và màng mỏng đã được cải thiện đáng kể [8-16], được cho là nhờ hiệu ứng lượng tử ở phạm vi kích thước nano.

ZnO là hợp chất khá phổ biến, không độc hại và đặc biệt có thể dễ dàng được tổng hợp từ các phản ứng hóa học pha ướt đơn giản, chi phí thấp. Trong nghiên cứu này, phương pháp sol-gel đã được áp dụng để tổng hợp dung dịch ZnO có pha tạp Al tương ứng các nồng độ 1 % và 2 % khối lượng. Phản ứng sol-gel là phương pháp được sử dụng rộng rãi

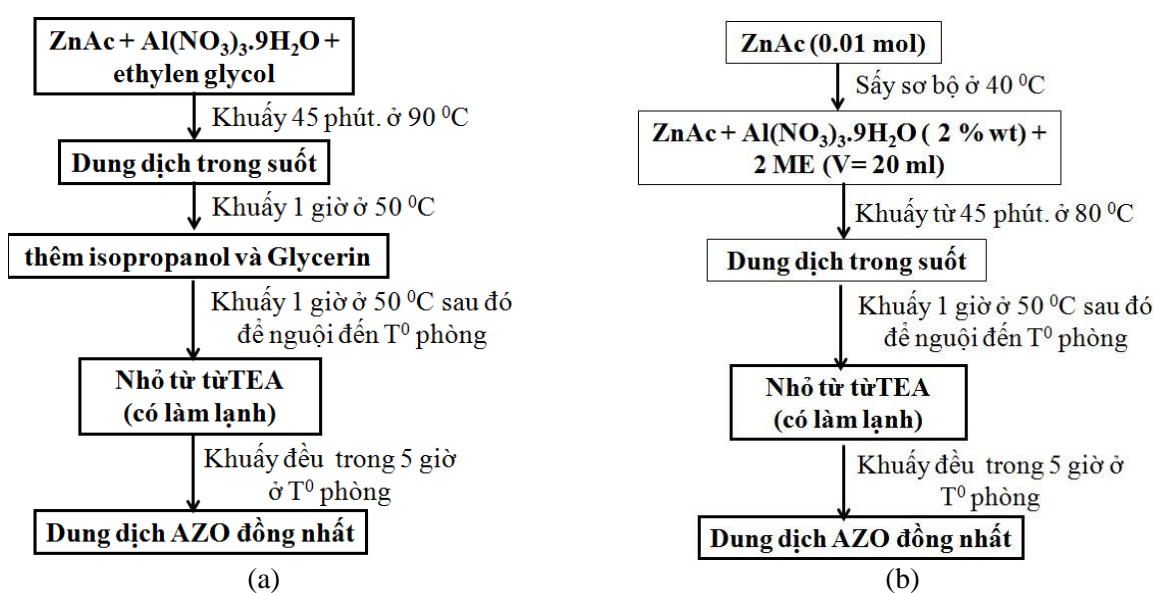
trong chế tạo và nghiên cứu vật liệu oxit, theo đó, các hạt oxit kim loại nhỏ kích thước nm được phân tán trong dung dịch như một hệ keo chứa dung môi đồng thể về mặt hóa học (sol) có độ nhớt, tạo liên kết tốt. Do đó, dung dịch sau khi tổng hợp, được sử dụng để tạo màng sẽ có sự kết dính tốt giữa vật liệu và đế, cụ thể thủy tinh pyrex. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể, hình thái học bề mặt, tính chất nhiệt-điện của màng mỏng AZO, chế tạo trên cơ sở sử dụng dung dịch ZnO có pha tạp Al tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, đã được đo đạc và nghiên cứu để xác định các đặc trưng vật liệu tương ứng định hướng cho ứng dụng nhiệt điện sau này.

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu là acetate kẽm ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,5 M hay ZnAc và hợp chất để pha tạp Al (nhôm) là nitrate nhôm $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Hai muối được hòa tan cùng một lúc với nhau theo một tỷ lệ phù hợp về phần trăm khối lượng, cụ thể 99/1 (1 %) và 98/2 (2 %). Các dung môi và chất xúc tác sử dụng cho phản ứng sol-gel trong trường hợp này là etylenglycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), glycerin ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), 2-

methoxyethanol hay 2ME ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) và triethylamine hay TEA ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$). Phản ứng tạo sol đã được tiến hành trên cơ sở hai quy trình tổng hợp dung dịch có thay đổi điều kiện phản ứng và dung môi để điều chế được dung dịch có độ nhớt phù hợp cho chế tạo màng AZO (hình 1).

Để kiểm tra tính chất vật liệu, dung dịch AZO sau khi tổng hợp đã được sử dụng để tạo màng đa lớp trên đế thủy tinh Corning 1737F bằng phương pháp nhúng phủ. Tốc độ nhúng đế vào dung dịch để tạo màng được duy trì 20 mm/phút. Các đế thủy tinh có kích thước $25\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ đã được xử lý làm sạch trước khi phủ màng bằng kỹ thuật rung siêu âm trong các dung dịch axeton 99 %, etanol 99 % và nước khử ion, rồi được làm khô, sau đó, tiếp tục được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ $250\text{ }^\circ\text{C}$ trong vài giờ trước khi nhúng phủ màng. Sau mỗi lần nhúng, đế có màng đã phủ lại được đặt trở lại lên bếp sấy ở cùng nhiệt độ trên, trong thời gian 20 phút. Quy trình sấy-nhúng-sấy được lặp lại từ 2 đến 6 lần để thu được màng có độ dày mong muốn. Cuối cùng các mẫu màng nhiều lớp được nung ở nhiệt độ $550\text{ }^\circ\text{C}$ trong môi trường khí quyển, với thời gian là 4 tiếng để tinh thể hóa vật liệu.



Hình 1: Tổng hợp dung dịch AZO bằng phương pháp sol-gel, (a) quy trình 1 và (b) quy trình 2

Để khảo sát cấu trúc tinh thể của vật liệu, các mẫu màng đã được đo phổ nhiễu xạ tia X trên hệ thiết bị Siemen D5005 Brucker, sử dụng nguồn Cu-K α phát ra bức xạ có bước sóng $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$. Kỹ thuật chụp ảnh hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM) đã được thực hiện để thu được ảnh hình thái học bề mặt màng, là cơ sở để xác định được kích thước hạt tinh thể AZO, trên hệ thiết bị Hitachi

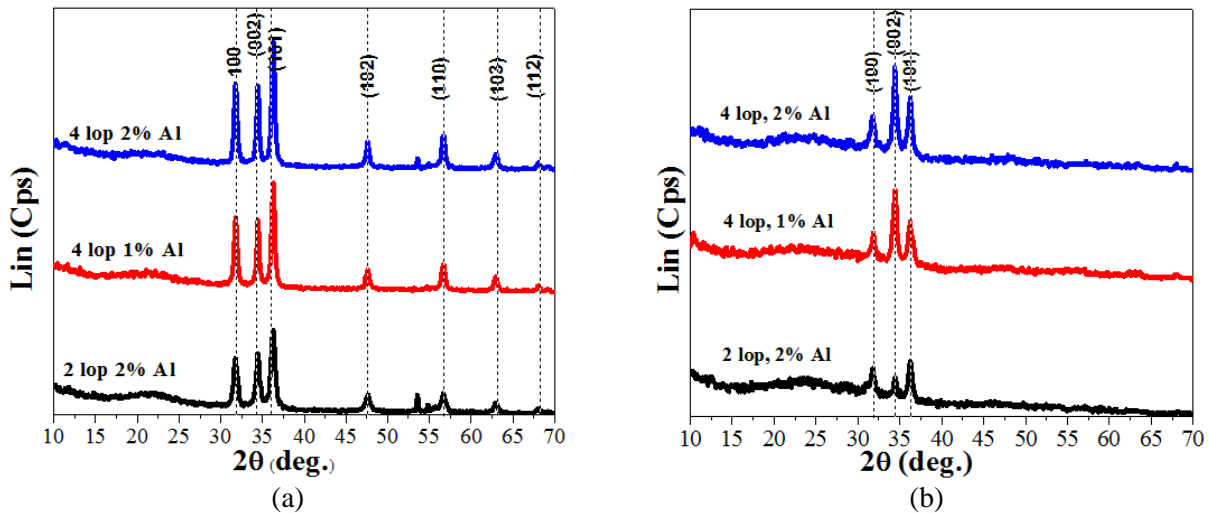
S-4800. Tính chất điện và nhiệt điện được khảo sát trên cơ sở phép đo 4 mũi dò để xác định điện trở màng mỏng, hay điện trở vuông (R_{\square} , sheet resistivity) và phép đo xác định hệ số Seebeck (S).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Dựa trên hai quy trình phản ứng như đã chỉ ra ở

hình 1, các mẫu dung dịch ZnO pha tạp Al nồng độ 1% và 2% đã được tổng hợp. Một cách trực quan, có thể thấy dung dịch tổng hợp theo quy trình 2 (dd-2) có dạng mờ đục hơn so với dung dịch tổng hợp được theo quy trình 1 (dd-1). Các mẫu dung dịch này cũng có mức độ sánh hơn, thể hiện độ nhớt tốt hơn so với dd-1. Các mẫu dung dịch sau đó đã được cho quy trình nhúng phủ tạo màng trên đế thủy tinh. Độ dày màng khác nhau dựa trên số lớp phủ tương ứng là 2 và 4 lớp. Các màng sau khi được nung ủ xử lý nhiệt

đã được kiểm tra cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 2 là kết quả của phép đo với các màng chế tạo dựa trên hai loại mẫu dd-1 và dd-2. Có thể thấy, cả hai loại màng đều thể hiện cấu trúc hexagonal wurtzite điển hình của tinh thể ZnO với các đỉnh (peak) phổ tại các góc nhiễu xạ $31,8^{\circ}$, $34,4^{\circ}$ và $36,2^{\circ}$, tương ứng các mặt tinh thể (100), (002) và (101). Cường độ cực đại nhiễu xạ mạnh hơn tương ứng độ dày lớn hơn của màng cũng như nồng độ pha tạp Al.



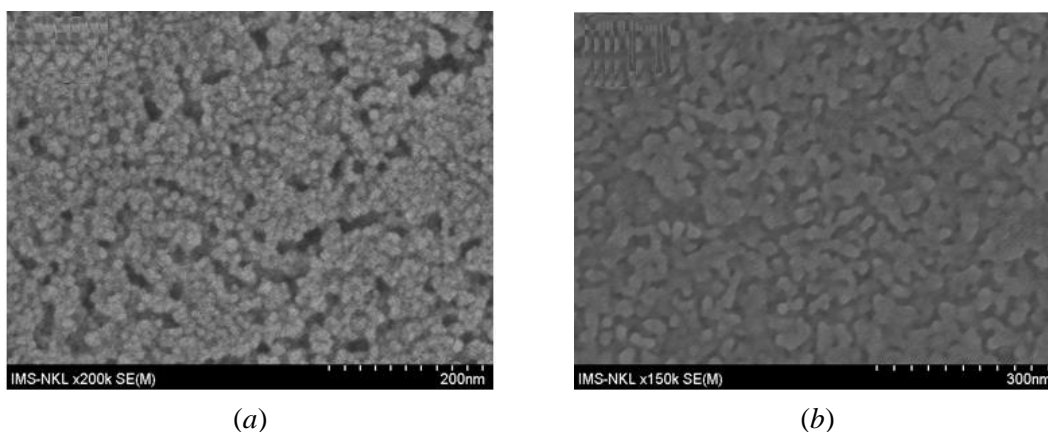
Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu màng AZO chế tạo bằng dd-1 (a) dd-2 (b)

Sự hiện diện của cả 3 đỉnh phổ tại 3 góc nhiễu xạ nói trên được hiểu là do định hướng ngẫu nhiên của các hạt nano tinh thể. Đối với màng chế tạo từ mẫu dung dịch 2, định hướng theo mặt (002) có sự ưu tiên rõ rệt hơn. Đó là bởi vì mặt (002) có năng lượng tự do nên các hạt tinh thể sẽ phát triển dọc theo trục c nhanh hơn so với các phương và mặt tinh thể khác. Sự xuất hiện đỉnh phổ theo định hướng mặt (101) thể hiện cấu trúc kiểu chóp tứ giác (pyramid) đối với các màng chế tạo từ cả hai loại dung dịch. Sự hiện diện của vô định hình trong phổ nhiễu xạ có thể do

ảnh hưởng của cấu trúc đế. Trên cơ sở phổ nhiễu xạ tia X có thể xác định kích thước hạt tinh thể trung bình bằng công thức Paul Scherrer.

$$d \approx \frac{\lambda}{w \sin \theta}$$

Trong đó, w là độ rộng ở phần giữa các đỉnh phổ (Full Width at Half Maximum - FWHM) tương ứng góc nhiễu xạ θ và λ là bước sóng tia X. Dựa vào công thức này, kích thước hạt trung bình được tính toán trong khoảng từ 12 đến 14 nm.



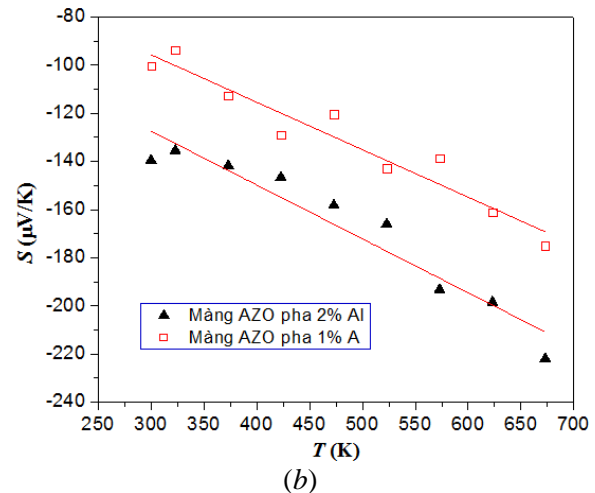
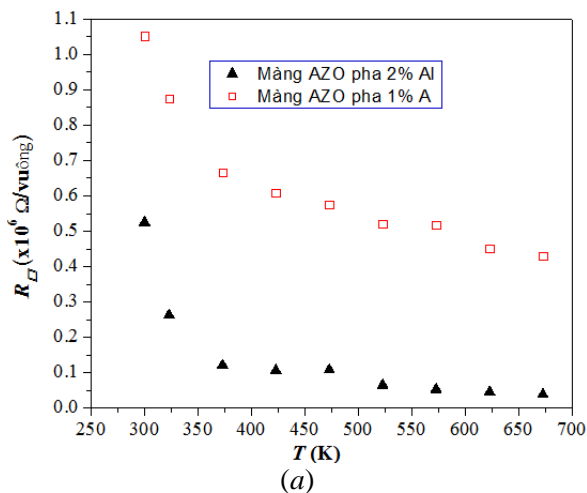
Hình 3: Ảnh FESEM của mẫu màng AZO chế tạo bằng dd-1 (a) dd-2 (b)

Hình 3 là ảnh hình thái học bề mặt các màng AZO đã chế tạo nhận được từ thiết bị FESEM. Có thể thấy rõ là hạt tinh thể trong cấu trúc màng chủ yếu có hình dạng giống hạt gạo, với độ dài khoảng từ 30 đến 50 nm và bề ngang khoảng từ 15 đến 20 nm, khá tương thích với kết quả tính toán kích thước trung bình hạt tinh thể dựa trên phổ nhiễu xạ tia X ở trên. Màng chế tạo sử dụng dd-1 có cấu trúc xốp hơn so với màng chế tạo từ dd-2. Thử nghiệm hòa tan hỗn hợp 2 muối trong etylen glycol và đưa thêm glycerin nhằm mục đích tăng độ nhớt của dung dịch. Tuy nhiên, dung dịch tổng hợp theo quy trình 2 cho độ nhớt tốt hơn. Đó có thể là kết quả của quá trình sấy sơ bộ ZnAC trước khi hòa tan đã loại bỏ bớt được nước, yếu tố ảnh hưởng đến mật độ màng sau khi nhúng và xử lý nhiệt. Như vậy, việc hòa tan hai muối trong dung môi 2ME với vai trò là chất ổn định cho hiệu quả tốt hơn quy trình 1 tổng hợp dung dịch.

Cả hai phép đo khảo sát tính chất điện gồm phép đo xác định điện trở màng và hệ số Seebeck, đều được thực hiện trong phạm vi từ nhiệt độ 27 °C (300

K) đến 400 °C (673 K). Chỉ các mẫu màng chế tạo từ dd-2 được lựa chọn để đo với các nồng độ pha tạp 2 % và 1 % căn cứ vào kết quả chụp ảnh FESEM.

Điện trở vuông đo được của mẫu 2 % nói chung nhỏ hơn so với mẫu 1 % (hình 4a). Thông số này tốt hơn đối với màng pha tạp nồng độ Al 2 %, cụ thể, $R_{\square} \sim 10^6 \Omega/\text{vuông}$ ở nhiệt độ phòng và giảm xuống một bậc, tức là $R_{\square} \sim 10^5 \Omega/\text{vuông}$ ở 673 K. Thực tế, trị số này vẫn còn khá lớn so với mục đích ứng dụng màng cho hiệu ứng nhiệt điện. Đây có thể được hiểu là do kích thước hạt còn nhỏ và vẫn còn các cấu trúc rỗng trong màng dẫn tới làm giảm độ linh động điện tử do tại các biên hạt. Độ dẫn điện của vật liệu sẽ được xác định từ kết quả đo này, cụ thể $\sigma = \rho^{-1} = (R_{\square} \cdot A)^{-1}$, trong đó, A là thiết diện mặt cắt ngang màng. Như thế để giảm điện trở màng tức là tăng tính chất dẫn điện của màng chế tạo từ dung dịch được thì phải cải thiện điều kiện tổng hợp dung dịch và có thể cần nâng nhiệt độ nung ủ tinh thể hóa lên thêm chút ít. Điều đó sẽ làm tăng kích thước hạt và làm giảm hiệu ứng tán xạ điện tử tại biên hạt.



Hình 4: Điện trở (a) và hệ số Seebeck (b) của màng AZO

Kết quả phép đo hệ số Seebeck được trình bày ở hình 4b. Phép đo được thực hiện trên cơ sở đo chênh lệch thế nhiệt điện ΔV tại trên hai điện cực nằm ở hai đầu của màng AZO, mà một đầu có nhiệt độ cao hơn so với đầu còn lại một khoảng chênh lệch $\Delta T \sim 20$ °C. Giá trị thấp nhất và cao nhất của thông số này xác định được từ phép đo lần lượt là 125 $\mu\text{V/K}$ và 220 $\mu\text{V/K}$ với màng AZO có nồng độ pha tạp Al 1 %, 100 $\mu\text{V/K}$ và 165 $\mu\text{V/K}$ với màng 2 % pha tạp Al. Thông số này nhỏ hơn với nồng độ pha tạp lớn hơn do hệ quả tính chất dẫn điện và tính chất dẫn nhiệt có mối liên hệ khăng khít đồng biến với nhau. Mặc dù hệ số Seebeck có giá trị khá tốt nhưng độ dẫn điện của màng còn thấp hơn mong đợi dẫn đến

hiệu suất chuyển đổi chưa đạt yêu cầu như mong muốn.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, dung dịch ZnO pha tạp Al với các nồng độ 2 % và 1 % khối lượng đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có thay đổi một số điều kiện phản ứng và dung môi khác nhau trong hai quy trình tổng hợp. Màng mỏng AZO đã được chế tạo trên đế thủy tinh bằng phương pháp nhúng phủ, sử dụng dung dịch tổng hợp được từ hai quy trình đó. Các đặc trưng cơ bản của vật liệu AZO đã được khảo sát và nghiên cứu. Đã quan sát thấy pha cấu trúc tinh thể điển hình hexagonal wurtzite của ZnO cũng như

sự hình thành các hạt tinh thể trong các phép đo nhiễu xạ tia X và ảnh FESEM. Điều đó cho thấy sự thành công trong việc chế tạo vật liệu AZO cấu trúc nano từ quá trình tổng hợp dung dịch bằng phản ứng sol-gel. Màng AZO đạt được những yêu cầu cơ bản về khả năng dẫn điện và đặc biệt có hệ số Seebeck khá tốt để có thể định hướng ứng dụng trong lĩnh vực chế tạo linh kiện nhiệt điện. Tuy nhiên, quy trình tổng hợp vẫn cần phải được cải thiện để có được vật liệu có khả năng dẫn điện tốt hơn, hệ quả là, sẽ cho phép tăng được hiệu suất chuyển đổi năng lượng nhiệt thành điện. Các nghiên cứu nâng cao có thể sẽ tập trung vào việc thử nghiệm các dung môi phản ứng khác hoặc tìm kiếm các kim loại khác cho quá trình pha tạp, ví dụ Ag hay Cu.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ Đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản NAFOSTED mã số 103.02-2013.52. Các tác giả cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ môn Hóa vô cơ, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội tạo điều kiện để triển khai các nghiên cứu cơ bản của đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. M. Rowe. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, New York, NY, USA (1995).
2. H. Julian Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity*, e-ISBN 978-3-642-00716-3, Springer Heidelberg Dordrecht London New York (2010).
3. G. G. Valle, P. Hammer, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli. *Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating*, Journal of the European Ceramic Society, **24**, 1009-1013 (2004).
4. Z. -Q. Xu, H. Deng, Y. Li, and H. Cheng. *Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films*, Materials Science in Semiconductor Processing, **9(1-3)**, 132-135 (2006).
5. Jeung Hun Park. *Deposition-Temperature Effects on AZO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering and Their Physical Properties*, Journal of the Korean Physical Society, **49**, 584-588 (2006).
6. Seoung-Soo Lee et al. *Thermal Degradation Behavior of Aluminum-Doped Zinc-Oxide Thin Films Prepared by Using a Sol-Gel Process*, Journal of the Korean Physical Society, **53(1)**, 181-191 (2008).
7. L. Li, et al. *Influence of oxygen argon ratio on the structural, electrical, optical and thermoelectrical properties of Al-doped ZnO thin films*, Physica E, **41**, 169-174 (2008).
8. P. Mele, et al. *Effect of substrate on thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett., **102**, 253903 (2013); doi: 10.1063/1.4812401-1-4.
9. S. Saini, et al. *Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO Thin Films*, Journal of Electronic Materials (2014), DOI: 10.1007/s11664-014-2992-1-6.
10. Joana Loureiro, et al. *Transparent aluminium zinc oxide thin films with enhanced thermoelectric properties*, Journal of Materials Chemistry A, The Royal Society of Chemistry 2014, DOI: 10.1039/c3ta15052f-1-4.

Liên hệ: Trịnh Quang Thông

Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội
E-mail: thong.trinhquang@hust.edu.vn.