

# Đánh giá sự tồn tại oxygen xen kẽ trong vật liệu nhiệt điện $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [ $0,00 \leq x \leq 0,30$ ] dựa trên phép phân tích phổ quang điện tử tia X [XPS]

Hoàng Văn Dũng<sup>1,2,3,\*</sup>, Phạm Thanh Tuấn Anh<sup>1,2</sup>, Lê Nguyễn Bảo Thu<sup>2,4</sup>, Nguyễn Hữu Trương<sup>1,2</sup>, Phan Bách Thắng<sup>1,2,3</sup>, Trần Cao Vinh<sup>1,2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

<sup>1</sup>Phòng thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử [INOMAR]

<sup>4</sup>Bộ môn Toán Lý, Trường Đại học Công nghệ Thông tin

## Liên hệ

**Hoàng Văn Dũng**, Phòng thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử [INOMAR]

Email: hvdung@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 14-11-2020
- Ngày chấp nhận: 23-3-2021
- Ngày đăng: 30-4-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i2.973



## Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## TÓM TẮT

Sự biến đổi khí hậu đang đẩy nhanh tốc độ nghiên cứu về các loại vật liệu có khả năng chuyển hóa năng lượng thân thiện môi trường, trong đó vật liệu chuyển hóa nhiệt năng thành điện năng đang được quan tâm đáng kể hiện nay, nhờ khả năng chuyển đổi nhiệt - điện cũng như việc giúp tăng cường hiệu quả việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch. Sự tồn tại của các loại khuyết tật điểm trong mạng tinh thể chất bán dẫn có ảnh hưởng rất lớn lên các tính chất vật liệu, đặc biệt là tính chất nhiệt điện. Do đó, việc khảo sát về các loại khuyết tật trong vật liệu đang là xu hướng nghiên cứu phổ biến hiện nay. Trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung đánh giá về sự tồn tại của oxygen xen kẽ trong vật liệu delafossite  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0,00 \leq x \leq 0,30$ ). Bởi vì oxygen xen kẽ là một loại khuyết tật ảnh hưởng lớn lên tính chất nhiệt điện của vật liệu. Bằng phép phân tích phổ quang điện tử tia X (XPS) nhận thấy rằng ở tỷ lệ tạp chất Mg lớn  $x = 0,15$  thì mẫu khối có tỷ lệ phần trăm oxygen xen kẽ cao nhất và đây cũng chính là mẫu có tính chất nhiệt điện tối ưu nhất. Bên cạnh đó, thông qua nghiên cứu này có thể thấy rằng vật liệu  $\text{CuCrO}_2$  với tỷ lệ pha tạp Mg nhỏ ( $x \leq 0,05$ ) không phù hợp với các ứng dụng chuyển hóa nhiệt thành điện mà mẫu có tỷ lệ  $x = 0,15$  mới là ứng cử viên tiềm năng.

**Từ khoá:** vật liệu nhiệt điện, delafossite, oxygen xen kẽ, XPS

## GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, vấn đề biến đổi khí hậu gây ra do việc con người tiêu thụ quá nhiều nguồn nhiên liệu hóa thạch và nguồn nhiên liệu này thì ngày càng cạn kiệt. Do đó, cần phải tìm ra nguồn năng lượng mới hoặc tìm cách sử dụng một cách hiệu quả nguồn năng lượng hóa thạch hiện có. Trong một thống kê gần đây của Phòng thí nghiệm Quốc gia Lawrence Livermore<sup>1</sup>, cho thấy rằng khoảng ~ 67% năng lượng bị mất mát dưới dạng nhiệt thải, trong đó 20-50% xuất phát từ các quá trình công nghiệp tại các nhà máy điện, lò luyện kim hoặc quá trình sản xuất hóa chất ở trên toàn nước Mỹ. Nếu có thể biến đổi nguồn nhiệt thải thành năng lượng hữu ích thì có thể giảm được đáng kể việc tiêu thụ nhiên liệu hóa thạch. Vật liệu nhiệt điện có thể giúp thu hồi nguồn nhiệt thải và chuyển hóa thành điện năng dựa trên hiệu ứng Seebeck hoặc chuyển hóa điện năng thành nhiệt năng dựa trên hiệu ứng Peltier. Hiệu quả của vật liệu nhiệt điện được đánh giá thông qua một chỉ số phẩm chất không có thứ nguyên là  $ZT = S^2 \cdot \sigma / [(\kappa_l + \kappa_e)]$ , trong đó S là hệ số Seebeck [V/K],  $\sigma$  là độ dẫn điện [S/m], T là nhiệt độ tuyệt đối [K],  $\kappa_l$  là độ dẫn nhiệt mạng

tinh thể và  $\kappa_e$  là độ dẫn nhiệt electron. Vật liệu có giá trị ZT càng cao thì càng tốt. Để có được giá trị ZT cao thì vật liệu phải có giá trị S và  $\sigma$  cao đồng thời giá trị  $\kappa_l$  và  $\kappa_e$  phải càng nhỏ càng tốt. Tuy nhiên, các giá trị hệ số Seebeck, độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt có sự phụ thuộc triệt tiêu lẫn nhau, do đó cần có sự hòa hợp giữa các thông số này để đạt giá trị ZT tối ưu nhất.

Rất nhiều các nghiên cứu gần đây về việc cải thiện hiệu quả nhiệt điện của nhiều loại vật liệu khác nhau bằng cách giảm độ dẫn nhiệt mạng tinh thể thông qua việc hình thành các dung dịch rắn, điều chỉnh vi cấu trúc, các loại khuyết tật, hoặc kết hợp tất cả các yếu tố<sup>2-6</sup>. Cụ thể, trong một nghiên cứu gần đây của nhóm tác giả A. T. T. Pham<sup>2</sup> đánh giá sự ảnh hưởng của đa khuyết tật lên độ dẫn nhiệt của vật liệu khối Indi và Gali đồng pha tạp ZnO (IGZO). Nhóm tác giả nhận thấy rằng sự xuất hiện của các loại khuyết tật như nút khuyết mạng tinh thể ( $V_{Zn}$ ), khuyết oxygen [ $V_O$ ], biên hạt hoặc pha thứ cấp [pha spinel  $\text{Ga}_2\text{Zn}_9\text{O}_{12}$ ] đã giúp làm giảm đáng kể độ dẫn nhiệt của mạng tinh thể vật liệu IGZO, trong đó sự xuất hiện pha thứ cấp đóng vai trò quan trọng. Nhóm tác giả Z. Chen<sup>3</sup> đã tạo ra được vật liệu  $\text{Pb}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{Te}$  với giá trị  $ZT = 2,2$  tại 850K bằng cách điều khiển

**Trích dẫn bài báo này:** Dũng H V, Anh P T T, Thu L N B, Trương N H, Thắng P B, Vinh T C. **Đánh giá sự tồn tại oxygen xen kẽ trong vật liệu nhiệt điện  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  [ $0,00 \leq x \leq 0,30$ ] dựa trên phép phân tích phổ quang điện tử tia X [XPS].** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(2):1125-1134.

nồng độ tạp chất Na để tạo ra các sai hỏng lệch mạng tinh thể khiến giá trị độ dẫn nhiệt giảm xuống còn 0,4 W/mK [ $\text{Na}_{0,025}\text{Eu}_{0,03}\text{Pb}_{0,945}\text{Te}$ ] tiệm cận giá trị trong vật liệu vô định hình. Trong một nghiên cứu trước đây<sup>7</sup>, chúng tôi nhận thấy rằng sự thay đổi vi cấu trúc trong vật liệu  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0,00 \leq x \leq 0,30$ ) đã ảnh hưởng đáng kể lên tính chất nhiệt điện của vật liệu. Sự xuất hiện của Mg với một tỷ lệ tương đối lớn làm xuất hiện một tỷ lệ phù hợp của pha spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  và điều này đã làm giảm đáng kể độ dẫn nhiệt của mạng tinh thể. Tuy nhiên, trong nghiên cứu đó chúng tôi hầu như chỉ tập trung vào sự tương quan giữa pha thứ cấp và độ dẫn nhiệt của vật liệu, trong khi đó sự tồn tại của các loại khuyết tật điểm cũng đóng một vai trò vô cùng quan trọng quyết định lên tính chất điện của vật liệu nhiệt điện vẫn chưa được đánh giá chi tiết.

Một trong những loại khuyết tật điểm được chú ý trong vật liệu delafossite chính là oxygen xen kẽ, bởi vì oxygen xen kẽ quyết định tính chất điện của vật liệu, đặc biệt là vật liệu dẫn điện loại p<sup>8-12</sup>. Trong một nghiên cứu về sự ảnh hưởng của oxygen xen kẽ lên tính chất nhiệt điện của vật liệu dạng khối  $\text{CuFeO}_2$ , nhóm tác giả C. Rudradawong<sup>12</sup> đã thấy rằng mẫu khối  $\text{CuFeO}_{2,06}$  được cải thiện đáng kể độ dẫn điện và hệ số Seebeck so với mẫu khối  $\text{CuFeO}_2$ . Cụ thể, độ dẫn điện tăng hơn gấp hai lần từ 11 lên 23 S/cm tại 873K hoặc hệ số Seebeck tăng khoảng 5% từ 288 lên 302  $\mu\text{V}/\text{K}$  tại 873K khi có sự xuất hiện của oxygen xen kẽ. Nhóm tác giả N. Daichakomphu<sup>13</sup> tiến hành đồng pha tạp Fe và graphene vào vật liệu delafossite  $\text{CuAlO}_2$  để cải thiện tính chất nhiệt điện của vật liệu khối được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Thông qua nghiên cứu này nhóm tác giả đã nhận thấy vai trò của oxygen mạng tinh thể, oxygen xen kẽ và oxygen hấp thụ đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện độ dẫn điện của vật liệu. Bên cạnh đó, nhóm tác giả nhận định rằng việc đồng pha tạp Fe và graphene đã gây ra sự hình thành các loại khuyết tật điểm như: khuyết Cu hoặc Al ( $V_{\text{Cu}}$  và  $V_{\text{Al}}$ ), Cu thế chỗ vị trí của Al ( $\text{Cu}_{\text{Al}}$ ), oxygen xen kẽ ( $\text{O}_i$ ) giúp tăng cường tán xạ phonon-phonon Umklapp hoặc hạt tải với phonon gây ra sự suy giảm độ dẫn nhiệt.

Dựa trên những kế thừa từ nghiên cứu trước đây<sup>7</sup> với một số vấn đề về khuyết tật còn chưa được đánh giá một cách đầy đủ, do đó trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung đánh giá sự tồn tại của khuyết tật oxygen mạng tinh thể, oxygen xen kẽ và oxygen hấp thụ bằng phương pháp phân tích phổ quang điện tử tia X [XPS] nhằm tìm ra mối tương quan giữa oxygen xen kẽ và các tính chất điện và nhiệt điện của vật liệu khối khi thay đổi hàm lượng tạp chất Mg.

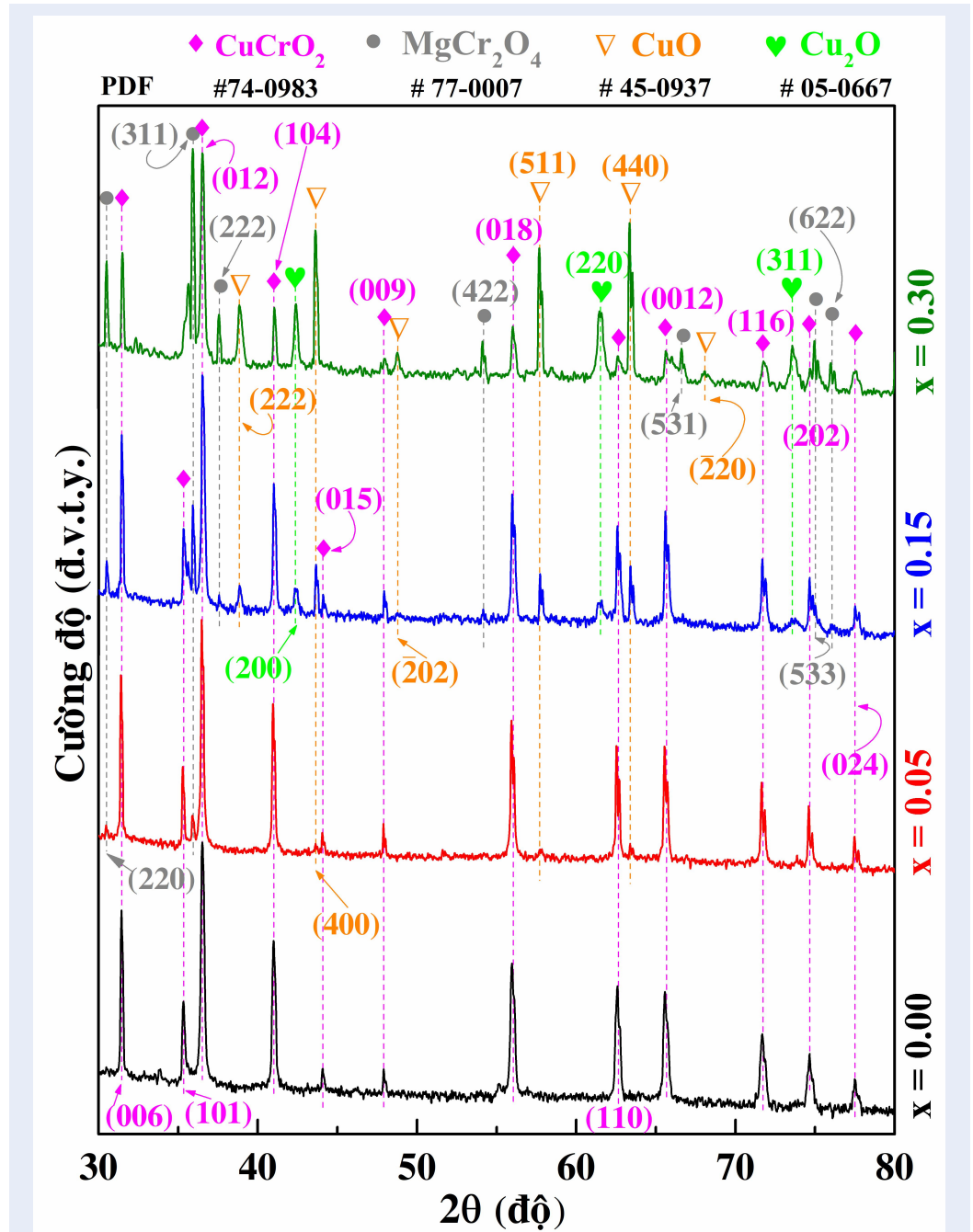
## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  [ $0,00 \leq x \leq 0,30$ ] trong nghiên cứu này được tạo nên từ các oxygent ban đầu, gồm:  $\text{Cu}_2\text{O}$  [97%],  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [98%],  $\text{MgO}$  [99%]. Bột của các oxygent này được cân với khối lượng chính xác để đảm bảo Mg chiếm tỉ lệ 0, 5, 15, và 30% nguyên tử so với Cr. Sau khi cân, hỗn hợp các oxygent này được trộn với nước cất hai lần theo tỉ lệ khối lượng 1:1 và cho vào trong cối nghiền làm bằng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và được nghiền trong vòng 5 giờ để các thành phần có thể hòa lẫn vào với nhau. Hỗn hợp bột ướt sau đó được sấy khô, rây qua sàng lọc có thông số kích thước 140 mesh và sau đó được ép tạo hình thành dạng khối vuông có kích thước  $30 \times 30 \times 8 \text{ mm}^3$  với thông số lực ép 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Mẫu khối sau quá trình ép được đưa vào lò nung để tiến hành việc nung kết khối ở 1400°C và được ủ tại nhiệt độ này trong 3 giờ. Mẫu khối sau khi nung kết khối xong được chà giấy nhám và mài nhẵn để loại bỏ lớp oxygent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  khuếch tán vào bia trong quá trình nung, giúp tăng độ tinh khiết của vật liệu sau khi chế tạo.

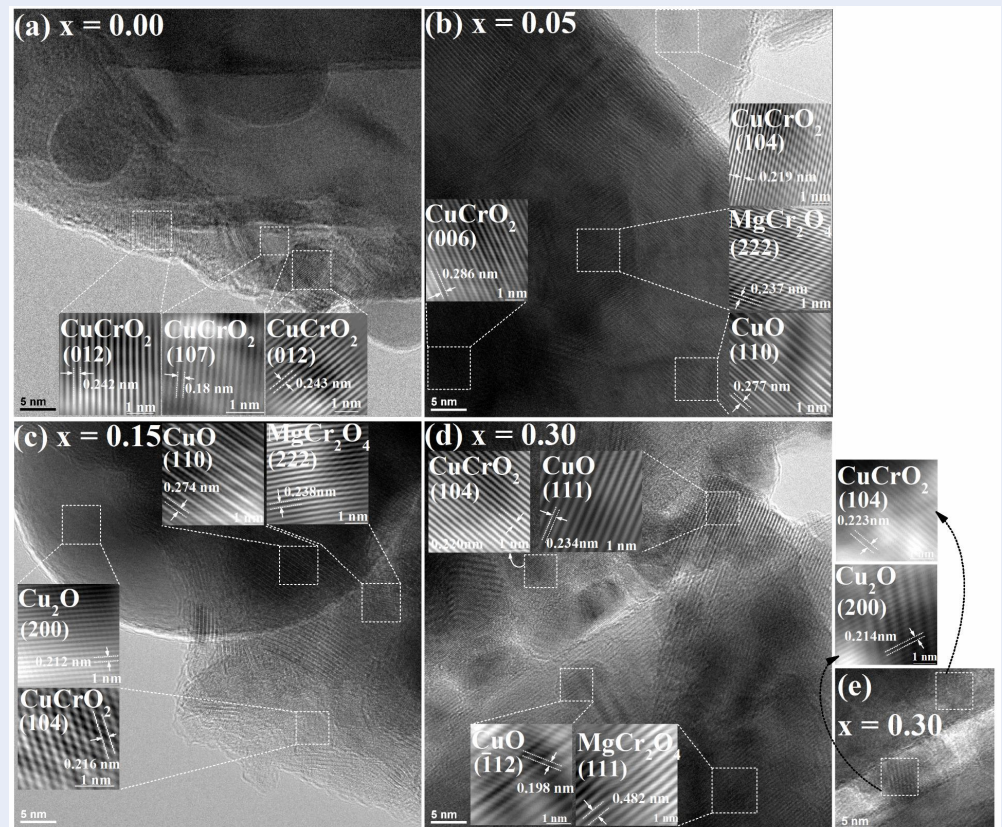
Mẫu khối sau quá trình chế tạo được cắt ra bằng máy cắt chậm [SYJ-150 low speed diamond saw] theo các kích thước phù hợp từng phép phân tích để tiến hành đo và phân tích mẫu. Cấu trúc tinh thể của các mẫu khối được phân tích bằng phép đo nhiễu xạ tia X [D8 Advanced Bruker] trong vùng  $2\theta = 30-75^\circ$ . Sự tồn tại của các cấu trúc pha thứ cấp, ảnh HRTEM được chụp dựa trên thiết bị JEM2100F. Trạng thái ion hóa của các nguyên tử trong mẫu khối được xác định bằng phổ quang điện tử tia X [XPS] bằng thiết bị K-alpha XPS [Thermo Scientific] với bước sóng đơn sắc  $\text{Al K}\alpha - 1486,6 \text{ eV}$ .

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả XRD trong Hình 1 thể hiện sự thay đổi cấu trúc tinh thể của mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  khi nồng độ tạp chất Mg thay đổi. Nhìn chung khi bắt đầu đưa Mg vào mẫu khối thì đồng thời hình thành các pha mới như  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  hoặc  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Đối với mẫu  $\text{CuCrO}_2$  chưa có tạp chất Mg thì giản đồ XRD chỉ tồn tại duy nhất pha  $\text{CuCrO}_2$  [PDF # 74-0983] và không nhận thấy sự xuất hiện của các thành phần tiền chất ban đầu như  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Điều này chứng tỏ rằng tại nhiệt độ chế tạo 1400°C thì cấu trúc  $\text{CuCrO}_2$  đã hoàn toàn được tạo thành. Trong một nghiên cứu chi tiết về vật liệu delafossite, nhóm tác giả Amrute<sup>14</sup> đã chỉ ra rằng vật liệu  $\text{CuCrO}_2$  được hình thành hoàn toàn khi được nung trong môi trường không khí ở nhiệt độ chế tạo 1100 °C và đây cũng là vật liệu dễ dàng hình thành nhất trong họ vật liệu delafossite. Khi bắt đầu đưa Mg [ $x = 0,05$ ] vào mẫu khối



**Hình 1:** Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  theo sự thay đổi tỷ lệ tạp chất Mg. Kết quả XRD này được trích xuất từ nghiên cứu trước đây<sup>7</sup> và được biểu diễn với giá trị cường độ tuân theo hàm  $\log_{10}(I)$  (I là cường độ) để nhận diện sự tồn tại các pha thứ cấp. Hình ảnh được vẽ lại từ số liệu đã công bố<sup>7</sup> và đã có sự cho phép về mặt bản quyền.



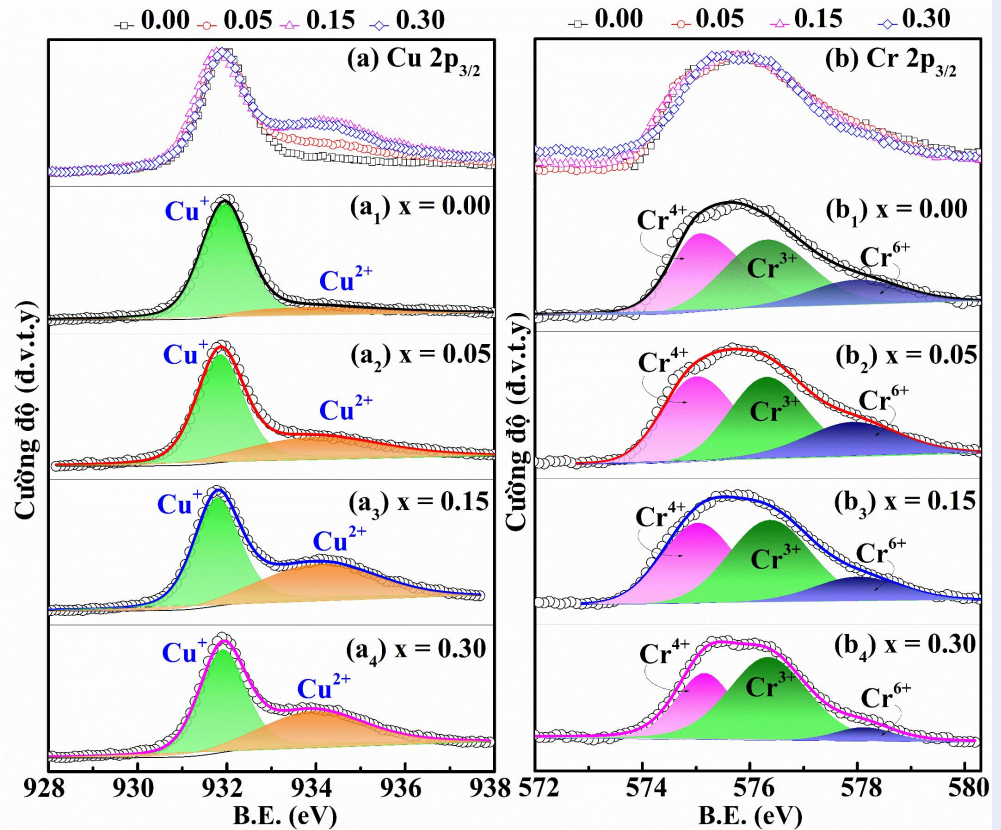
**Hình 2:** Ảnh HRTEM của các mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  theo sự thay đổi tỷ lệ tạp chất Mg [ $0,00 \leq x \leq 0,30$ ]. Hình [a, b, c] lần lượt là ảnh HRTEM của các mẫu khối với tỷ lệ Mg  $x = 0,00$ ;  $0,05$  và  $0,15$ . Hình [d] và [e] là ảnh HRTEM của riêng mẫu có tỷ lệ Mg  $x = 0,30$ . Các vùng hình vuông đường viền đứt nét trong các ảnh HRTEM là vùng được chọn để làm rõ bằng phương pháp biến đổi Fourier [FFT] bằng phần mềm ImageJ 1,52v.

$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  thì có sự xuất hiện của pha spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  tại vị trí đỉnh nhiễu xạ  $30,47^\circ$  và  $35,9^\circ$  [PDF # 77-0007]. Sự xuất hiện của pha thứ cấp  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  khi có tạp chất Mg là do độ hòa tan thấp của Mg trong cấu trúc  $\text{CuCrO}_2$ . Theo một số nghiên cứu về vật liệu  $\text{CuCrO}_2$  thì độ hòa tan của Mg trong vật liệu này chỉ dao động từ 0,5–5% nếu tỷ lệ pha tạp lớn hơn sẽ hình thành pha mới<sup>15-18</sup>. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ Mg [ $x = 0,15$  và  $0,30$ ], ngoài sự tồn tại của pha thứ cấp  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  còn có sự xuất hiện thêm của pha  $\text{CuO}$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Hình 2 thể hiện ảnh HRTEM của các mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  theo sự thay đổi hàm lượng tạp chất Mg  $x = 0,00 - 0,30$ . Trong Hình 2a chỉ nhận thấy sự tồn tại của các cấu trúc pha  $\text{CuCrO}_2$  do mẫu khối chưa có sự pha tạp Mg. Tuy nhiên, khi hàm lượng tạp chất Mg  $x = 0,05$  thì trong ảnh HRTEM nhận thấy ngoài pha  $\text{CuCrO}_2$  thì còn có sự xuất hiện của cấu trúc pha  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  và  $\text{CuO}$ . Kết quả này cho thấy sự phù hợp với kết quả XRD nhận thấy trong Hình 1. Nếu

tiếp tục tăng hàm lượng tạp chất Mg lên  $x = 0,15$  và  $0,30$  thì ngoài sự tồn tại của các pha như trong mẫu có  $x = 0,05$  (Hình 2b) thì còn có sự xuất hiện thêm của pha  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Như vậy, thông qua các kết quả HRTEM trong Hình 2 có thể thấy sự phù hợp về sự tồn tại các pha so với kết quả XRD trong Hình 1. Trong nghiên cứu trước đây<sup>7</sup>, chúng tôi nhận thấy rằng việc pha tạp Mg với tỷ lệ lớn [ $x \geq 0,15$ ] giúp giảm đáng kể giá trị độ dẫn nhiệt nhờ vào sự xuất hiện của các pha thứ cấp như:  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Trong đó thì  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  là pha thứ cấp có giá trị độ dẫn nhiệt thấp nhất, dẫn đến việc tồn tại càng nhiều pha  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  thì độ dẫn nhiệt của vật liệu càng thấp. Cụ thể khi tăng tỷ lệ tạp chất Mg từ  $x = 0,05$  lên  $0,15$  giúp giảm đáng kể độ dẫn nhiệt tương ứng từ 7,8 xuống 5,6 W/mK. Do đó, thông qua kết quả HRTEM trong Hình 2 giúp xác định một cách chính xác sự tồn tại của các cấu trúc pha thứ cấp.

Kết quả XPS của Cu  $2p_{3/2}$  của các mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  dưới sự thay đổi tỷ lệ tạp chất Mg



**Hình 3:** Kết quả XPS của (a) Cu  $2p_{3/2}$  và (b) Cr  $2p_{3/2}$  của các mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  theo sự thay đổi tỷ lệ tạp chất Mg. Hình [a<sub>1</sub> – a<sub>4</sub>] là phổ XPS của Cu  $2p_{3/2}$  của các mẫu khối sau khi được phân giải thành các đỉnh thành phần của trạng thái  $\text{Cu}^+$  và  $\text{Cu}^{2+}$ . Hình (b<sub>1</sub> – b<sub>4</sub>) là kết quả XPS của Cr  $2p_{3/2}$  của các mẫu khối sau khi được phân giải thành các đỉnh thành phần của các trạng thái  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  và  $\text{Cr}^{6+}$ . Việc phân giải phổ quang điện tử tia X được thực hiện dựa trên sự phối hợp giữa hàm Gaussian – Lorentzian theo tỷ lệ phù hợp

được biểu diễn chung trong Hình 3a để nhận thấy rằng vùng năng lượng liên kết tại giá trị 934 eV có sự thay đổi đáng kể khi thay đổi tỷ lệ tạp chất Mg. Để đánh giá chi tiết phổ quang điện tử tia X của Cu  $2p_{3/2}$  của từng tỷ lệ Mg được phân giải thành hai đỉnh thành phần của  $\text{Cu}^+$  và  $\text{Cu}^{2+}$  tương ứng tại hai vị trí năng lượng liên kết ~ 931,8 và 934 eV và các giá trị chi tiết về vị trí năng lượng liên kết (B.E.), giá trị độ bán rộng (FWHM) và phần trăm diện tích (%) của các đỉnh được thể hiện chi tiết trong Bảng 1. Từ các Hình 3a<sub>1</sub> đến 3a<sub>4</sub> có thể thấy đỉnh  $\text{Cu}^+$  không có sự thay đổi nào đáng kể, trong khi đỉnh  $\text{Cu}^{2+}$  có sự tăng lên rõ rệt khi tăng hàm lượng Mg. Trạng thái  $\text{Cu}^{2+}$  liên quan đến sự xuất hiện pha CuO hoặc các ion  $\text{Cu}^+$  bị oxygen hóa thành  $\text{Cu}^{2+}$ . Việc oxygen hóa  $\text{Cu}^+$  thành  $\text{Cu}^{2+}$  liên quan đến sự xuất hiện của oxygen xen kẽ tồn tại bên trong cấu trúc vật liệu delafossite đã được đề cập trong một số báo cáo<sup>19-21</sup> và oxygen xen kẽ sẽ được bàn luận sâu hơn trong phần dưới. Trong Bảng 1 tỉ

số  $\text{Cu}^{+2+}$  được tính toán và cho thấy xu hướng tăng nhanh của  $\text{Cu}^{2+}$  khi có sự xuất hiện của Mg và tỷ số  $\text{Cu}^{+2+}$  đạt giá trị cực tiểu tại mẫu có tỷ lệ pha tạp Mg  $x = 0,15$ .

Hình 3b mô tả sự phụ thuộc không đáng kể của phổ quang điện tử tia X của Cr  $2p_{3/2}$  của các mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  theo sự thay đổi tỷ lệ Mg  $x = 0,00 - 0,30$ . Bên cạnh đó, đỉnh phổ quang điện tử tia X của mỗi tỷ lệ pha tạp Mg khác nhau được phân giải thành các đỉnh thành phần là  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  và  $\text{Cr}^{6+}$  như trong Hình 3b<sub>1</sub> – Hình 3b<sub>4</sub>. Trạng thái  $\text{Cr}^{3+}$  tại vị trí năng lượng liên kết 576,3 eV (chi tiết Bảng 1) hình thành trong cấu trúc pha  $\text{CuCrO}_2$  hoặc  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , trong khi đó, trạng thái  $\text{Cr}^{4+}$  và  $\text{Cr}^{6+}$  liên quan đến sự tồn tại của các khuyết tật trong cấu trúc khối. Cụ thể, trạng thái  $\text{Cr}^{4+}$  xuất hiện do sự thay thế của  $\text{Mg}^{2+}$  cho vị trí của  $\text{Cr}^{3+}$  trong cấu trúc  $\text{CuCrO}_2$ <sup>22</sup> hoặc sự tồn tại của các nút khuyết Cu ( $V_{\text{Cu}}$ ) cũng gây ra sự tăng trạng thái oxygen hóa của Cr từ  $\text{Cr}^{3+}$  thành

$\text{Cr}^{4+}$  hoặc  $\text{Cr}^{6+}$ <sup>23</sup>. Bên cạnh đó, sự tăng lên của tỷ số  $\text{Cr}^{3+}/(\text{Cr}^{4+} + \text{Cr}^{6+})$  trong Bảng 1 cho thấy sự chiếm ưu thế của  $\text{Cr}^{3+}$  khi tăng tỷ lệ tạp chất Mg. Sự xuất hiện nhiều của pha  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  chính là nguyên nhân làm tăng trạng thái  $\text{Cr}^{3+}$ .

Như đã trình bày ở trên, sự thay đổi của trạng thái  $\text{Cu}^{2+}$  có thể liên quan với sự tồn tại của oxygen xen kẽ có trong mẫu khối. Hình 4 mô tả sự thay đổi của O 1s theo sự thay đổi của tỷ lệ tạp chất Mg tồn tại trong mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ . Trong Hình 4a có thể thấy rằng dạng đường phổ của O 1s có sự thay đổi đáng kể tương tự như sự thay đổi của Cu 2p. Đỉnh năng lượng liên kết của O 1s có sự thay đổi đáng kể ở vị trí năng lượng ~ 531 eV và để làm rõ hơn về sự thay đổi này thì đỉnh O 1s của từng mẫu với các điều kiện nồng độ Mg khác nhau được phân giải thành các đỉnh thành phần như trong Hình 4(b - d). Đỉnh năng lượng liên kết O 1s được phân giải thành các đỉnh, gồm:  $\text{O}_1$  là đỉnh năng lượng liên kết liên quan đến các nguyên tử oxygen liên kết với kim loại trong mạng tinh thể,  $\text{O}_2$  là đỉnh năng lượng liên kết hình thành do sự tồn tại của các dạng oxygen xen kẽ giữa các lớp Cu và lớp  $\text{CrO}_2$  đặc trưng bên trong cấu trúc  $\text{CuCrO}_2$  và  $\text{O}_3$  là đỉnh năng lượng liên kết của các loại oxygen hấp thụ trên bề mặt mẫu<sup>13,20,24</sup>. Giá trị chi tiết về vị trí các đỉnh ( $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  và  $\text{O}_3$ ), giá trị độ bán rộng (FWHM) và tỷ lệ phần trăm giữa các đỉnh được mô tả chi tiết trong Bảng 1. Dựa vào Hình 4[b-e] có thể thấy rằng đỉnh  $\text{O}_3$  là đỉnh năng lượng liên kết có nhiều sự thay đổi nhất so với hai đỉnh còn lại. Ở tỷ lệ tạp chất Mg  $x = 0,05$  thì phần trăm diện tích đỉnh năng lượng liên kết  $\text{O}_3$  đạt giá trị cao nhất và việc tiếp tục tăng tỷ lệ tạp chất Mg khiến cho đỉnh  $\text{O}_3$  giảm đáng kể ở tỷ lệ tạp chất Mg  $x = 0,15$  và  $0,30$ . Đã có nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, việc tăng cường sự xuất hiện của oxygen xen kẽ ( $\text{O}_2$ ) trong cấu trúc vật liệu delafossite làm tăng cường khả năng dẫn điện loại p của đối tượng vật liệu này<sup>8,12,13,25</sup>. Trong nghiên cứu này có thể thấy rằng, mẫu có tỷ lệ tạp chất Mg  $x = 0,15$  có độ dẫn điện loại p cao nhất tương ứng với tỷ lệ phần trăm  $\text{O}_2$  chiếm ưu thế (Bảng 1). Ngoài ra, có thể thấy rằng ở tỷ lệ tạp chất Mg nhỏ ( $x \leq 0,05$ ) thì đỉnh năng lượng liên kết  $\text{O}_3$  chiếm ưu thế và có xu hướng tăng khi tăng tỷ lệ tạp chất Mg từ  $x = 0,00$  lên  $0,05$ . Có một điều thú vị rằng, hầu hết các nghiên cứu về vật liệu  $\text{CuCrO}_2$  pha tạp Mg chỉ tập trung khảo sát các tỷ lệ pha tạp nhỏ ( $x \leq 0,1$ )<sup>18,26-29</sup>, trong khi đó dựa trên kết quả XPS đã phân tích thì thấy rằng oxygen xen kẽ không những không đạt giá trị cực đại mà oxygen hấp thụ bề mặt [ $\text{O}_3$ ] còn chiếm tỷ lệ lớn ở tỷ lệ tạp chất Mg thấp. Như vậy có thể thấy rằng, mẫu có tỷ lệ tạp chất Mg  $x = 0,15$  có tỷ lệ phần trăm oxygen xen kẽ lớn nhất và cũng chính mẫu này có giá trị độ dẫn điện loại p tối ưu nhất như đã trình bày trong một nghiên cứu trước đây của chúng tôi<sup>7</sup>.

## KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0,00 \leq x \leq 0,30$ ) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao và được khảo sát theo sự thay đổi tỷ lệ tạp chất Mg để đánh giá sự tồn tại của oxygen xen kẽ có trong mẫu khối dựa trên phương pháp phân tích XPS. Thông qua kết quả XPS có thể thấy được sự tồn tại đáng kể một lượng lớn thì oxygen xen kẽ có trong mẫu khối và nhận thấy rằng mẫu có tỷ lệ oxygen xen kẽ lớn sẽ có tính chất nhiệt điện tối ưu. Bên cạnh đó, còn nhận thấy mẫu khối có tỷ lệ tạp chất Mg  $x = 0,05$  có tỷ lệ oxy hấp phụ bề mặt khá lớn dẫn đến sự phù hợp trong các ứng dụng cảm biến hơn là ứng dụng trong thiết bị nhiệt điện. Ngoài ra, các hình ảnh HRTEM giúp xác định sự tồn tại cấu trúc đa pha xuất hiện trong mẫu khối khi có sự xuất hiện của tạp chất Mg.

## 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 ĐTDL.CN-23/18).

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy  
 IGZO: Indium and Gallium co-doped ZnO  
 HRTEM: high-resolution transmission electron microscope  
 XRD: X-ray powder diffraction  
 PDF: powder diffraction file  
 FFT: Fast Fourier Transform  
 B.E.: Binding Energy  
 FWHM: Full Width at Half Maximum

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả cam đoan không có xung đột lợi ích trong việc công bố bài báo này.

### ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Tác giả Hoàng Văn Dũng: là tác giả chính tham gia thực hiện thí nghiệm, lấy kết quả nghiên cứu và viết bản thảo.

Tác giả Phạm Thanh Tuấn Anh: tham gia thực hiện việc phân tích kết quả XPS.

Tác giả Lê Nguyễn Bảo Thu: tham gia thực hiện hỗ trợ viết một phần bản thảo.

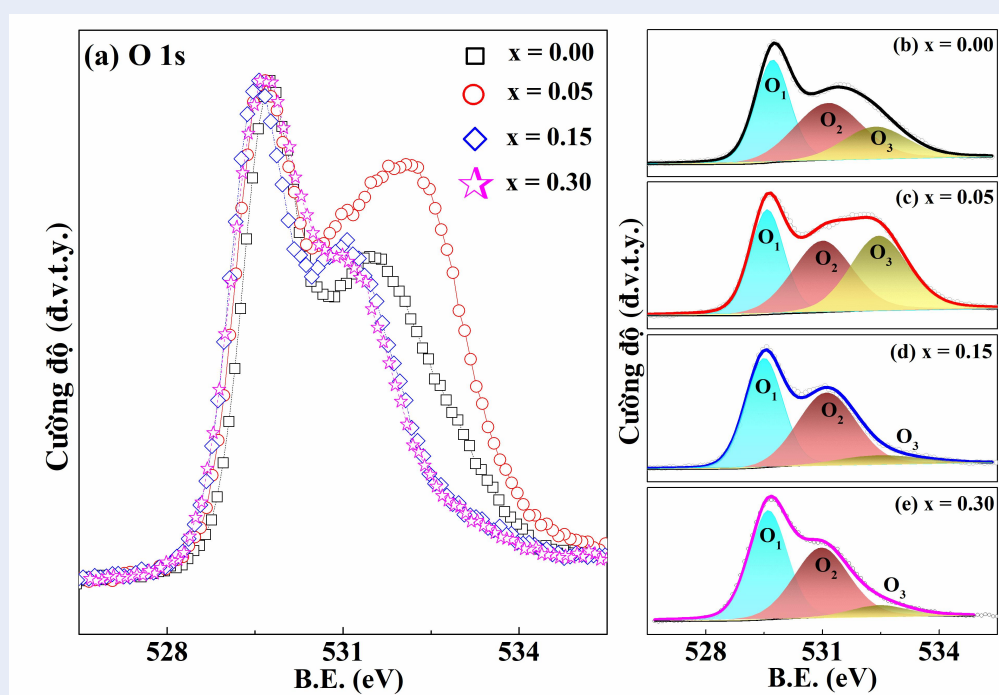
Tác giả Nguyễn Hữu Trương: tham gia thực hiện chế tạo mẫu.

Tác giả Phan Bách Thắng: dẫn dắt ý tưởng và hỗ trợ phân tích kết quả.

Tác giả Trần Cao Vinh: dẫn dắt ý tưởng và hỗ trợ chỉnh sửa bản thảo.

**Bảng 1:** Bảng chi tiết giá trị năng lượng liên kết hóa học (B.E.), giá trị độ bán rộng (FWHM) và phần trăm (%) diện tích các đỉnh phổ XPS đã được phân giải của các mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  theo sự thay đổi tỷ lệ tạp chất Mg

	x = 0,00			x = 0,05			x = 0,15			x = 0,30		
	B.E. (eV)	FWHM (eV)	%	B.E. (eV)	FWHM (eV)	%	B.E. (eV)	FWHM (eV)	%	B.E. (eV)	FWHM (eV)	%
Cu $2p_{3/2}$	931,9 ( $\text{Cu}^+$ )	1,2	86,0	931,8	1,2	65,0	931,8	1,2	57,4	931,9	1,2	57,9
	933,9 ( $\text{Cu}^{2+}$ )	3,6	14,0	934,0	3,4	35,0	934,0	3,0	42,6	933,9	2,7	42,1
[ $\text{Cu}^{+2+}$ ]	6,15			1,86			1,35			1,38		
Cr $2p_{3/2}$	575,0 ( $\text{Cr}^{4+}$ )	1,4	44,2	575,0	1,6	41,5	575,0	1,6	40,4	575,1	1,4	32,9
	576,3 ( $\text{Cr}^{3+}$ )	1,5	38,2	576,3	1,7	39,2	576,4	1,8	45,7	576,3	1,8	57,1
	577,9 ( $\text{Cr}^{6+}$ )	2,0	17,6	577,9	2,1	19,3	578,0	1,9	13,9	578,2	1,6	10,0
[ $\text{Cr}^{3+}$ / [ $\text{Cr}^{4++6+}$ ]]	0,619			0,645			0,841			1,332		
O 1s	529,7 ( $\text{O}_1$ )	1,1	38,7	529,6	1,0	29,2	529,5	1,1	45,6	529,6	1,2	48,5
	531,1 ( $\text{O}_2$ )	2,0	40,0	531,0	1,8	35,3	531,0	1,7	47,3	531,0	1,7	44,1
	532,4 ( $\text{O}_3$ )	1,9	21,3	532,5	1,7	35,5	532,5	2,0	7,1	532,5	1,8	7,3



**Hình 4:** (a) Kết quả XPS của O 1s của các mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  theo sự thay đổi tỷ lệ tạp chất Mg. (b, e) là phổ quang điện tử tia X của từng mẫu khối  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  được phân giải thành ba đỉnh thành phần dựa trên sự phối hợp giữa hàm Gaussian – Lorentzian theo tỷ lệ phù hợp

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lawrence-Livermore-National-Laboratory. Estimated U.S. Energy Consumption in 2019. 2019; Available from: <https://flowcharts.llnl.gov/>.
- Pham ATT, Luu TA, Pham NK, Ta HKT, Nguyen TH, Van Hoang D, Multi-scale defects in ZnO thermoelectric ceramic materials co-doped with In and Ga. *Ceram. Int.* 2020; 46(8) :10748-58; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.084>.
- Chen Z, Jian Z, Li W, Chang Y, Ge B, Hanus R. Lattice dislocations enhancing thermoelectric ptype in addition to band convergence. *Adv Mater.* 2017;29(23):1-8. PMID: 28397364. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201606768>.
- Shuai J, Sun Y, Tan X, Mori T. Manipulating the Ge vacancies and ge precipitates through cr doping for realizing the high-performance gete thermoelectric material. *Small.* 2020;16(13):1906921. PMID: 32105400. Available from: <https://doi.org/10.1002/sml.201906921>.
- Zhang W, Sato N, Tobita K, Kimura K, Mori T. Unusual lattice dynamics and anisotropic thermal conductivity in  $\text{In}_2\text{Te}_5$  due to a layered structure and planar-coordinated Te-Chains. *Chem Mater.* 2020;32(12):5335-5342. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01710>.
- Mori T. Novel principles and nanostructuring methods for enhanced thermoelectrics. *Small.* 2017;13(45):1-10. PMID: 28961360. Available from: <https://doi.org/10.1002/sml.201702013>.
- Hoang VD, Thanh PAT, Thi THK, Nguyen TH, Pham NK, Hoa LT, Effects of multi-scale defects on the thermoelectric properties of delafossite  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  materials. *J. Alloys & Compd.* 2020;844:156119. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156119>.
- Ingram BJ, Harder BJ, Hrabec NW, Mason TO, Poeppelmeier KR. Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. *Chem. Mater.* 2004;16(26):5623. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm048982k>.
- Liu Q, Zhao Z, Yi J. Excess oxygen in delafossite  $\text{CuFeO}_2+\delta$ : Synthesis, characterization, and applications in solar energy conversion. *Chem. Eng. J.* 2020;396:125290. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125290>.
- Bredar ARC, Blanchet MD, Comes RB, Farnum BH. Evidence and influence of copper vacancies in p-type  $\text{CuGaO}_2$  mesoporous films. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019;2(1):19-28. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01558>.
- Mattheiss LF. Electronic properties of the ordered delafossite-type superoxides  $\text{YCuO}_2+\delta$ . *Phys. Rev. B.* 1993;48(24):18300-18303. PMID: 10008480. Available from: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.18300>.
- Rudradawong C, Ruttanapun C. Effect of excess oxygen for  $\text{CuFeO}_2.06$  delafossite on thermoelectric and optical properties. *Phys. B Condens Matter.* 2017;526:21-27. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.046>.
- Daichakomphu N, Harnwungmoung A, Chanlek N, Sakdanuphab R, Sakulakavek A. Figure of merit improvement of delafossite  $\text{CuAlO}_2$  with the addition of Fe and graphene. *J Phys. Chem. Solids.* 2019;134:29-34. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.032>.
- Amrute AP, Łodziana Z, Mondelli C, Krumeich F, Pérez-Ramírez J. Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects. *Chem. Mater.* 2013;25(21):4423-4435. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm402902m>.
- Guilmeau E, Poienar M, Kremer S, Marinel S, Hébert S, Frésard R, Mg substitution in  $\text{CuCrO}_2$  delafossite compounds. *Solid State Commun.* 2011;151(23):1798-1801. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.08.023>.
- Ono Y, Satoh K, Nozaki T, Kajitani T. Structural, magnetic and thermoelectric properties of delafossite-type oxygunde,  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ). *Jpn. J. Appl. Phys.*



- 2007;46(3A):1071–1075. Available from: <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.1071>.
17. Chikoidze E, Boshta M, Goma M, Tchelidze T, Daraselia D, Japaridze D. Control of p-type conduction in Mg doped monophase CuCrO<sub>2</sub> thin layers. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016;49(20):205107. Available from: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/20/205107>.
  18. Tripathi TS, Karppinen M. Enhanced p-type transparent semi-conducting characteristics for ALD-Grown Mg-Substituted CuCrO<sub>2</sub> thin films. *Adv. Electron Mater.* 2017;3(6):1600341. Available from: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600341>.
  19. Redar ARC, Blanchet MD, Comes RB, Farnum BH. Evidence and influence of copper vacancies in p-type CuGaO<sub>2</sub> Mesoporous Films. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019;2(1):19–28. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01558>.
  20. Lin F, Gao C, Zhou X, Shi W, Liu A. Magnetic, electrical and optical properties of p-type Fe-doped CuCrO<sub>2</sub> semiconductor thin films. *J. Alloys Compd.* 2013;581:502–507. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.160>.
  21. Fugate EA, Biswas S, Clement MC, Kim M, Kim D, Asthagiri A, The role of phase impurities and lattice defects on the electron dynamics and photochemistry of CuFeO<sub>2</sub> solar photocathodes. *Nano Res.* 2019;12(9):2390–2399. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2493-6>.
  22. Rastogi AC, Lim SH, Desu SB. Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p-CuCrO<sub>2</sub> semiconductor oxygende thin films. *J Appl. Phys.* 2008;104(2):023712. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.2957056>.
  23. Sakai N, Tsunoda T, Fukumoto N, Kojima I, Yamaji K, Horita T. TEM, XPS and SIMS analyzes on grain boundary of lanthanum chromites. *J. Electroceramics.* 1999;4(SUPPL.1):121–128. Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1009971028329>.
  24. Kaya IC, Akin S, Akyildiz H, Sonmezoglu S. Highly efficient tandem photoelectrochemical solar cells using coumarin6 dye-sensitized CuCrO<sub>2</sub> delafossite oxygende as photocathode. *Sol. Energy.* 2018;169:196–205. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.04.057>.
  25. Wuttig A, Krizan JW, Gu J, Frick JJ, Cava RJ, Bocarsly AB. The effect of Mg-doping and Cu nonstoichiometry on the photoelectrochemical response of CuFeO<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem. A.* 2017;5(1):165–171. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6TA06504J>.
  26. Lin F, Gao C, Zhou X, Shi W, Liu A. Magnetic, electrical and optical properties of p-type Fe-doped CuCrO<sub>2</sub> semiconductor thin films. *J. Alloys. Compd.* 2013;581:502–507. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.160>.
  27. Nie S, Liu A, Meng Y, Shin B, Liu G, Shan F. Solution-processed ternary p-type CuCrO<sub>2</sub> semiconductor thin films and their application in transistors. *J. Mater. Chem. C.* 2018;6(6):1393–1398. Available from: <https://doi.org/10.1039/C7TC04810F>.
  28. Lim SH, Desu S, Rastogi AC. Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type CuCr<sub>1-x</sub>MgxO<sub>2</sub> transparent oxygende semiconductor thin films. *J. Phys. Chem. Solids.* 2008;69(8):2047–2056. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.007>.
  29. Bywalez R, Götzendörfer S, Löbmann P. Structural and physical effects of Mg-doping on p-type CuCrO<sub>2</sub> and CuAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films. *J. Mater Chem.* 2010;20(31):6562–6570. Available from: <https://doi.org/10.1039/b926424h>.

# Investigating the existence of oxygen interstitial in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [ $0.00 \leq x \leq 0.30$ ] thermoelectric materials by X-Ray photoelectron spectroscopy [XPS]

Dung Van Hoang<sup>1,2,3,\*</sup>, Anh Tuan Thanh Pham<sup>1,2</sup>, Thu Bao Nguyen Le<sup>2,4</sup>, Truong Huu Nguyen<sup>1,2</sup>,  
Thang Bach Phan<sup>1,2,3</sup>, Vinh Cao Tran<sup>1,2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

Climate change is promoting researches on materials which is capable of converting environmentally friendly energy, in which materials that convert heat into electricity are receiving significant attention, because their ability of converting heat to electricity not only generates the electricity but also contributes to slow down the consumption of fossil fuel. The existence of point defects in the semiconductors greatly affected properties of materials, especially thermoelectric properties. Therefore, the study of defects in materials is a popular research trend today. In this study, we focus on evaluating the existence of oxygen interstitial in  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  [ $0.00 \leq x \leq 0.30$ ] compounds, because oxygen interstitial greatly affected the thermoelectric properties of this material. Based on X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, at the large ratio of Mg impurity  $x = 0.15$ , the compound had the highest percentage of oxygen interstitial and was also a good thermoelectric material. In addition, it could be also seen that  $\text{CuCrO}_2$  material being doped a large Mg doping ratio ( $x = 0.15$ ) was suitable for thermal-to-electrical applications rather than the ones with a small ratio ( $x \leq 0.05$ ).

**Key words:** thermoelectric material, delafossite, oxygen interstitial, XPS

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Materials,  
University of Science, HoChiMinh City,  
Vietnam

<sup>2</sup>Vietnam National University,  
HoChiMinh City, Vietnam

<sup>3</sup>Center for Innovative Materials and  
Architectures, HoChiMinh City, Vietnam

<sup>4</sup>Department of Mathematics and  
Physics, University of Information  
Technology HoChiMinh City, Vietnam

## Correspondence

**Dung Van Hoang**, Laboratory of  
Advanced Materials, University of  
Science, HoChiMinh City, Vietnam

Vietnam National University, HoChiMinh  
City, Vietnam

Center for Innovative Materials and  
Architectures, HoChiMinh City, Vietnam

Email: hvdung@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 14-11-2020
- Accepted: 23-3-2021
- Published: 30-4-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i2.973



**Cite this article :** Hoang D V, Pham A T T, Le T B N, Nguyen T H, Phan T B, Tran V C. **Investigating the existence of oxygen interstitial in  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  [ $0.00 \leq x \leq 0.30$ ] thermoelectric materials by X-Ray photoelectron spectroscopy [XPS].** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(2):1125-1134.