

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HCM
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

HOÀNG VĂN DŨNG

**SỬ DỤNG CÁC PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ XÁC
ĐỊNH ẢNH HƯỞNG CỦA PHA DỊCH THỂ VÀ KHUYẾT
TẬT LÊN TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU**

CuCrO₂ PHA TẠP Mg

Ngành: Quang học

Mã số ngành: 9440110

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. Hồ Chí Minh- năm 2024

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Người hướng dẫn khoa học:

1. HDC: PGS. TS. Trần Cao Vinh
2. HDP: GS. TS. Phan Bách Thắng

Phản biện 1: PGS.TS. Nguyễn Xuân Sáng

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Mạnh Tuấn

Phản biện 3: TS. Nguyễn Thụy Ngọc Thủy

Phản biện độc lập 1: Miễn

Phản biện độc lập 2: Miễn

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp cơ sở đào tạo họp tại

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, vào hồi 8 giờ 30 ngày 28 tháng 12 năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Khoa học Tổng hợp TP.HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia TP.HCM
- Thư viện Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG-HCM

MỤC LỤC

GIỚI THIỆU	2
Chương 1: Tổng quan	4
1.1. Lịch sử các hiệu ứng nhiệt điện.....	4
1.2. Ưu, nhược điểm và sự phát triển của thiết bị và vật liệu nhiệt điện..	4
1.3. Delafossite: vật liệu oxit tiềm năng cho ứng dụng nhiệt điện	5
1.4. Các chiến lược cải thiện hiệu suất nhiệt điện	6
1.5. Mục tiêu nghiên cứu của luận án.....	7
Chương 2: Thực nghiệm chế tạo và phân tích	8
2.1. Tổng hợp chế tạo vật liệu	8
2.2 Các phương pháp phân tích.....	8
Chương 3: Nghiên cứu tính chất nhiệt điện của vật liệu khối CuCrO_2 pha tạp Mg	9
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng tạp chất Mg lên các tính chất của vật liệu khối CuCrO_2	9
3.2 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên tính chất của khối $\text{CuCr}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$	13
3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên trạng thái hóa học của khối $\text{CuCr}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$	13
Chương 4. Nghiên cứu tính chất nhiệt điện của màng CuCrO_2 pha tạp Mg	17
4.1 Vai trò của nhiệt độ tăng trưởng lên các tính chất của màng CuCrO_2 pha tạp Mg.....	17
4.2 Ảnh hưởng độ dày màng lên các tính chất của màng CuCrO_2 pha tạp Mg	20
Kết luận và Triển vọng phát triển.....	22
Kết luận	22
Triển vọng phát triển	23

GIỚI THIỆU

Thế giới hiện đang đối mặt với một cuộc khủng hoảng nghiêm trọng về năng lượng trên toàn cầu do nhu cầu ngày càng tăng. Dẫn đến việc sử dụng quá mức nhiên liệu hóa thạch gây ra hiện tượng nóng lên toàn cầu và biến đổi khí hậu. Để giải quyết vấn đề này, cần chuyển đổi sang hệ thống năng lượng không phát thải, dựa trên các nguồn năng lượng sạch và tái tạo như năng lượng mặt trời, gió, thủy điện, nhiệt điện và sinh khối. Vật liệu nhiệt điện nổi lên như một lĩnh vực đầy hứa hẹn, có tiềm năng cách mạng hóa cách chúng ta sản xuất và sử dụng năng lượng.

Thiết bị nhiệt điện có thể chuyển đổi năng lượng nhiệt thành năng lượng điện và ngược lại, thông qua hiệu ứng Seebeck và Peltier. Hiệu ứng Seebeck xảy ra khi có sự chênh lệch nhiệt độ trên vật liệu nhiệt điện, tạo ra sự chênh lệch điện áp. Hiệu ứng Peltier xảy ra khi dòng điện được truyền qua vật liệu nhiệt điện, tạo ra sự chênh lệch nhiệt độ. Hiệu suất của các thiết bị nhiệt điện phụ thuộc vào hệ số công suất nhiệt điện của các vật liệu, được đo bằng chỉ số ZT ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$, trong đó S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện, T là nhiệt độ tuyệt đối và κ là độ dẫn nhiệt). Giá trị ZT càng cao thì vật liệu càng hiệu quả trong việc chuyển đổi nhiệt thành điện. Một trong những lợi thế chính của thiết bị nhiệt điện là độ tin cậy và bền bỉ, không có các bộ phận chuyển động, giảm thiểu hao mòn và nhu cầu bảo trì, hoạt động êm ái và không thải ra chất ô nhiễm.

Vật liệu nhiệt điện được đặc trưng bởi sự tương tác phức tạp giữa các tính chất của điện tử và phonon, bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như sự biến dạng cấu trúc, tính chất chiều (1, 2 hay 3 chiều), cấu trúc vùng năng lượng và tương tác giữa điện tử và phonon. Bằng cách điều chỉnh các yếu tố này thông qua các phương pháp như điều biến cấu trúc tinh thể và cấu trúc điện tử có thể giúp nâng cao giá trị ZT .

Oxit kim loại nổi lên như ứng viên tiềm năng cho các ứng dụng nhiệt điện. Bởi vì các oxit có sự phong phú và đa dạng trong tự nhiên, linh hoạt về

cấu trúc/thành phần hóa học và độ ổn định nhiệt độ cao, có thể giảm giá thành vật liệu nhiệt điện do sự phong phú của chúng trên trái đất. Nghiên cứu các tính chất nhiệt điện của vật liệu oxit là mục tiêu chính của luận án này.

Trong nhiều thập kỷ qua, các nhà nghiên cứu đã khám phá ra nhiều vật liệu oxit nhiệt điện khác nhau. Đáng chú ý là Na_xCoO_2 và $\text{Ca}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ cho thấy tính chất nhiệt điện tốt của bán dẫn loại p , dẫn đến sự cải thiện đáng kể trong hệ số phẩm chất (ZT) cho các vật liệu oxit. Bên cạnh hai loại vật liệu trên, delafossite cũng nổi lên như một vật liệu nhiệt điện tiềm năng. Trong đó, delafossite nền Cu (CuMO_2 , M là kim loại chuyển tiếp) có tiềm năng cho các ứng dụng nhiệt điện bởi hệ số Seebeck cao, nhưng độ dẫn điện thấp. Để có thể sử dụng vật liệu delafossite nền Cu trong các ứng dụng nhiệt điện, cần tìm cách tăng độ dẫn điện trong khi duy trì hệ số Seebeck cao.

Các nghiên cứu về vật liệu delafossite nền Cu hiện tập trung vào việc chọn lựa chất pha tạp phù hợp để tăng độ dẫn điện loại p của vật liệu. Đã có nhiều công bố cho thấy sự cải thiện đáng kể độ dẫn điện của CuCrO_2 thông qua pha tạp Mg. Tuy nhiên, các vấn đề như độ hòa tan thấp của chất pha tạp dẫn đến sự hình thành các pha mới, làm suy giảm độ dẫn điện và giảm hệ số Seebeck. Độ dẫn nhiệt của vật liệu delafossite nền Cu tuy thấp so với các oxit khác nhưng vẫn cao so với các vật liệu nhiệt điện hiệu suất cao khác.

Để khắc phục những hạn chế này, luận án đã sử dụng hàm lượng tạp chất Mg cao để giảm độ dẫn nhiệt mà vẫn cải thiện độ dẫn điện. Mục tiêu của luận án là sử dụng các phương pháp phân tích quang phổ để xác định vai trò của khuyết tật và pha dị thể trong việc: (i) xác định ion Cr^{3+} bị thay thế bằng ion Mg^{2+} với lượng nhỏ tạp chất Mg giúp tăng độ dẫn điện; (ii) xác định lượng tạp chất Mg dư thừa không thay thế ion Cr^{3+} sẽ hình thành cấu trúc pha dị thể giúp giảm độ dẫn nhiệt của hợp chất; và (iii) đánh giá tính chất bất đẳng hướng của độ dẫn điện trong vật liệu delafossite, giúp cải thiện hiệu suất nhiệt điện của CuCrO_2 pha tạp Mg bằng cách phát triển tinh thể có định hướng ưu tiên bằng phương pháp phún xạ tạo màng.

Chương 1: Tổng quan

1.1. Lịch sử các hiệu ứng nhiệt điện

Năm 1821, nhà vật lý người Đức Johann Seebeck phát hiện ra hiệu ứng Seebeck. Một sự chênh lệch điện áp xuất hiện khi có một gradient nhiệt độ được áp vào tiếp giáp của hai kim loại khác nhau. Hiện tượng này xảy ra vì các hạt tải điện (electron hoặc lỗ trống) di chuyển để đáp ứng với gradient nhiệt độ, tạo ra một sức điện động tỷ lệ với sự chênh lệch nhiệt độ đó. Sau phát hiện của Seebeck, nhà vật lý người Pháp Jean Charles Athanase Peltier quan sát thấy hiệu ứng Peltier vào năm 1834. Hiệu ứng Peltier mô tả sự hấp thụ hoặc giải phóng nhiệt tại tiếp giáp của hai chất dẫn điện khác nhau khi có dòng điện chạy qua. Cả hai hiệu ứng Seebeck và Peltier đều là nền tảng cho hoạt động của các thiết bị nhiệt điện.

1.2. Ưu, nhược điểm và sự phát triển của thiết bị và vật liệu nhiệt điện

Ưu điểm: Các thiết bị nhiệt điện có nhiều ưu điểm so với các công nghệ chuyển đổi năng lượng truyền thống:

1. Các thiết bị TE có độ bền cao và khả năng hoạt động yên tĩnh do không có các bộ phận chuyển động.

2. Chi phí vận hành thấp: Do không có bộ phận chuyển động trong các thiết bị TE giúp giảm yêu cầu bảo trì và chi phí vận hành.

3. Lợi ích môi trường: Các thiết bị TE không phát thải khí nhà kính, làm cho chúng thân thiện với môi trường hơn so với các hệ thống làm lạnh truyền thống sử dụng các chất làm lạnh có hại.

4. Khả năng mở rộng: Các thiết bị TE có thể được mở rộng cho nhiều ứng dụng khác nhau, từ vi mạch đến các hệ thống lớn hơn như nhà máy điện và xe cộ, tăng cường tính linh hoạt của chúng.

5. Hoạt động ở nhiệt độ cao: Một số vật liệu TE, đặc biệt là các oxit, có thể hoạt động ở nhiệt độ cao, làm cho chúng phù hợp cho một loạt các ứng dụng.

Nhược điểm: Mặc dù có nhiều ưu điểm, các thiết bị TE đối mặt với những thách thức đáng kể:

1. Hiệu suất thấp: Các thiết bị TE thường có hiệu suất chuyển đổi năng lượng thấp, khoảng 10%, so với các công nghệ khác.
2. Giới hạn vật liệu: Việc tìm kiếm vật liệu có hiệu suất nhiệt điện cao (hệ số Seebeck cao, độ dẫn điện cao và độ dẫn nhiệt thấp) vẫn là một thách thức.

1.3. Delafossite: vật liệu oxit tiềm năng cho ứng dụng nhiệt điện

Các vật liệu delafossite nền Cu, được biểu diễn bằng công thức CuMO_2 (trong đó M là kim loại chuyển tiếp như Al, Fe hoặc Rh), đặc biệt nổi bật nhờ hệ số Seebeck cao. Tuy nhiên, nhược điểm của delafossite là độ dẫn điện thấp ở trạng thái chưa pha tạp. Những nỗ lực nhằm cải thiện hiệu suất nhiệt điện của chúng chủ yếu tập trung vào kỹ thuật điều khiển khuyết tật.

Kỹ thuật điều khiển khuyết tật ở cấp độ nguyên tử: Một cách hiệu quả để nâng cao hiệu suất nhiệt điện của các vật liệu delafossite là kỹ thuật điều khiển khuyết tật ở cấp độ nguyên tử. Điều chỉnh các khuyết tật, như khuyết oxy và khuyết cation, có thể ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất điện và nhiệt. Ví dụ, khuyết oxy có thể gây ra sự chuyển đổi từ chất cách điện sang kim loại trong các oxit bán dẫn loại n , trong khi tính chất điện trong các oxit bán dẫn loại p lại giảm đáng kể. Tương tự, việc đưa vào các khuyết tật điểm hoặc cấu trúc nano có thể tăng cường tán xạ phonon, từ đó giảm độ dẫn nhiệt.

Đặc điểm cấu trúc và phương pháp pha tạp: Cấu trúc chung của các vật liệu delafossite, với công thức ABX_2 (trong đó A thường là Cu, Ag, Pd hoặc Pt, B là kim loại chuyển tiếp, và X là oxy), cho phép điều chỉnh linh hoạt các tính chất điện và nhiệt. Độ dẫn nhiệt thấp của những vật liệu này, cần thiết cho hiệu suất nhiệt điện cao, có thể được giảm thêm thông qua kỹ thuật điều khiển khuyết tật. Các cách thức pha tạp, như thay thế kim loại chuyển tiếp hoặc đưa vào oxi xen kẽ, có thể tối ưu hóa nồng độ hạt tải, cải thiện độ dẫn và tăng hệ số Seebeck.

Vật liệu delafossite nền Cu, mang đến một hướng đi triển vọng cho các ứng dụng nhiệt điện. Mặc dù đã có những tiến bộ đáng kể trong việc hiểu và nâng cao các tính chất của chúng, cần có nghiên cứu thêm để khám phá vai trò của các khuyết tật và tối ưu hóa tạp chất một cách toàn diện. Các đặc điểm cấu trúc độc đáo và tiềm năng cho kỹ thuật khuyết tật định vị delafossite như một lớp vật liệu quý giá trong việc theo đuổi chuyển đổi năng lượng nhiệt điện hiệu quả.

1.4. Các chiến lược cải thiện hiệu suất nhiệt điện

Hiệu suất nhiệt điện của vật liệu có thể được cải thiện đáng kể thông qua nhiều chiến lược khác nhau. Việc nâng cao hệ số Seebeck, độ linh động và tối ưu hóa phonon là điều cần thiết để nâng cao hiệu quả nhiệt điện. Hệ số phẩm chất, ZT , là một tham số chính để đánh giá hiệu suất của vật liệu nhiệt điện với biểu thức: $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, trong đó S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện, T là nhiệt độ tuyệt đối, và κ là độ dẫn nhiệt. Hiệu suất của vật liệu nhiệt điện bị giới hạn bởi sự phụ thuộc lẫn nhau của các tham số này, làm cho việc tối ưu hóa chúng cùng lúc trở nên thách thức.

Để nâng cao hệ số Seebeck, các kỹ thuật điều khiển vùng (band engineering) như đưa vào các mức cộng hưởng hoặc sự hội tụ vùng được áp dụng. Những phương pháp này tăng mật độ trạng thái điện tử, do đó cải thiện hệ số công suất. Hiệu ứng lọc hạt tải (filtering effect) cũng có thể nâng cao hệ số Seebeck bằng cách phân tán có chọn lọc các electron năng lượng thấp, làm tăng tổng năng lượng của các hạt tải góp phần vào hiệu ứng Seebeck.

Cải thiện độ linh động của hạt tải là một chiến lược quan trọng khác. Điều này có thể đạt được bằng cách giảm sự phân tán tạp chất thông qua kỹ thuật cấu trúc tinh thể hoặc đưa vào các tạp chất.

Điều khiển phonon là cần thiết để giảm độ dẫn nhiệt của vật liệu. Các kỹ thuật như hình thành các khuyết tật điểm, tạo ra các bề mặt tiếp giáp cấu trúc nano giúp giảm độ dẫn nhiệt. Phương pháp này dựa trên hiểu biết rằng phonon, hay dao động mạng tinh thể, là các hạt mang nhiệt chính trong vật

liệu. Bằng cách phân tán các phonon, chiều dài đường tự do trung bình của chúng giảm, từ đó giảm độ dẫn nhiệt. Mặc dù đã có những tiến bộ, vẫn cần những đột phá quan trọng trong kỹ thuật phonon để đạt được các giá trị ZT cao cần thiết cho các ứng dụng thực tế.

Nhìn chung, việc nâng cao hiệu suất nhiệt điện đòi hỏi sự cân bằng tinh tế giữa việc tăng độ dẫn điện và hệ số Seebeck trong khi giảm độ dẫn nhiệt, điều này đòi hỏi một cách tiếp cận đa diện kết hợp nhiều kỹ thuật kỹ thuật vật liệu khác nhau.

1.5. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Vật liệu CuCrO_2 với bản chất là bán dẫn loại p có thể tăng cường độ dẫn bằng cách thay đổi cấu trúc delafossite hoặc pha tạp với Mg. Tuy nhiên, các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào các nồng độ chất pha tạp thấp ($x < 0.15$), dẫn đến hiệu suất nhiệt điện hạn chế do độ dẫn nhiệt cao (6-10 W/mK). Trong luận án này, tạp chất Mg được chọn pha tạp với hàm lượng lớn để có thể vừa tăng cường độ dẫn điện và vừa giảm độ dẫn nhiệt nhờ vào khuyết tật và sự hình thành của cấu trúc pha dị thể được xác định bằng các phương pháp phân tích quang phổ.

Ở nồng độ Mg thấp thì Mg^{2+} sẽ thay thế cho Cr^{3+} , nâng cao độ dẫn điện, trong khi nồng độ cao hơn dẫn đến dư thừa sẽ hình thành cấu trúc pha dị thể giúp giảm độ dẫn nhiệt. Kiểm soát cấu trúc pha dị thể là rất quan trọng để tối ưu hóa hiệu suất TE. Ngoài ra, các điều kiện tổng hợp, đặc biệt là nhiệt độ thiêu kết, đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát thành phần pha.

Vật liệu delafossite có tính dẫn điện dị hướng do đó việc tối ưu hóa định hướng tinh thể có thể nâng cao đáng kể hiệu suất. Các vật liệu khối với nhiều định hướng tinh thể không thể tận dụng lợi thế này, do đó kỹ thuật màng mỏng với phương pháp phún xạ có thể giải quyết vấn đề định hướng tinh thể của vật liệu. Luận án này tập trung nghiên cứu tính chất nhiệt điện của vật liệu CuCrO_2 pha tạp Mg cho cả hai dạng khối và màng mỏng.

Chương 2: Thực nghiệm chế tạo và phân tích

2.1. Tổng hợp chế tạo vật liệu

2.1.1 Tổng hợp vật liệu dạng khối: Trong luận án này, vật liệu CuCrO_2 pha tạp Mg ở dạng khối (gồm bia gốm phún xạ) được chế tạo bằng phương pháp thiêu kết truyền thống thông qua quy trình 8 bước, gồm: **Bước 1:** Vệ sinh và chuẩn bị dụng cụ chế tạo; **Bước 2:** Xác định khối lượng thành phần bột oxit cân cân, gồm: Cu_2O , Cr_2O_3 và MgO ; **Bước 3:** Trộn đều hỗn hợp với nước cất; **Bước 4:** Nghiền hỗn hợp ướt trong cối nghiền bi (corundum) trong 5 giờ; **Bước 5:** Sấy hỗn hợp sau nghiền ở 100°C trong vòng 24 giờ; **Bước 6:** Rây hỗn hợp qua rây 60 và 120 mesh; **Bước 7:** Trộn hỗn hợp sau rây với nước cất 2 lần, sau đó ép bằng khuôn ép vuông $3 \times 3 \text{ cm}^2$ (mẫu khối) và khuôn tròn đường kính 9 cm (mẫu bia); **Bước 8:** Nung mẫu sau ép với nhiệt độ ở 1400°C trong 3 giờ. Trong luận án này, vật liệu khối được tổng hợp dưới hai điều kiện chế tạo, gồm: thay đổi tỷ lệ pha tạp Mg và nhiệt độ thiêu kết.

2.1.2 Tổng hợp vật liệu màng: Mẫu màng được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC trên đế corning. Bia gốm 3-inch được sử dụng có hợp thức $\text{CuCr}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$. Môi trường khí phún xạ là argon. Áp suất nền và áp suất phún xạ lần lượt là 6×10^{-6} và 3×10^{-3} torr. Dòng phún xạ được duy trì ở tất cả các mẫu là 350 mA và thế phún xạ khoảng 340 V. Hai điều kiện được khảo sát trong luận án này là nhiệt độ lắng đọng và độ dày màng.

2.2 Các phương pháp phân tích

Các phương pháp quang phổ được sử dụng để xác định vi cấu trúc hoặc khuyết tật trong vật liệu gồm: tán xạ Raman, hấp thụ hồng ngoại FTIR, quang phát quang và quang điện tử tia X. Bên cạnh đó, phương pháp nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường, hoặc hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao để xác định cấu trúc và hình thái học bề mặt. Tính chất điện và nhiệt được xác định bằng phương pháp hiệu ứng Hall, hiệu ứng Seebeck và phương pháp đo độ dẫn nhiệt.

Chương 3: Nghiên cứu tính chất nhiệt điện của vật liệu khối CuCrO₂ pha tạp Mg

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng tạp chất Mg lên các tính chất của vật liệu khối CuCrO₂

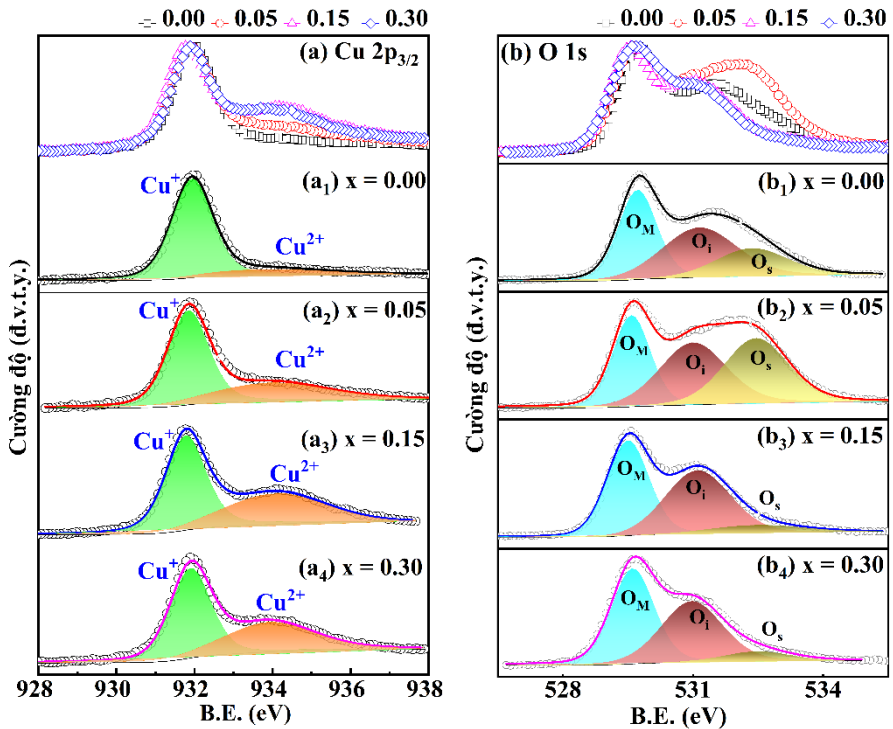
Trong nội dung này, vật liệu dạng khối CuCrO₂ được pha tạp Mg với hàm lượng cao với mong muốn đạt được hợp thức CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (x=0–0.3). Bên cạnh đó, trong luận án này, tên gọi mẫu sẽ được kí hiệu CCM_xO (x=0-0.3) để tránh nhầm lẫn việc toàn bộ mẫu khối hoặc màng sẽ có hợp thức như mong muốn là CuCr_{1-x}Mg_xO₂. Vật liệu khối được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn với nhiệt độ thiêu kết 1400 °C trong môi trường không khí. Thông qua nghiên cứu này đã xác định được hàm lượng pha tạp Mg để có thể đạt được kết quả nhiệt điện tối ưu. Bên cạnh đó, bằng phương pháp phân tích phổ quang điện tử tia X giúp xác định được mối liên hệ giữa oxi xen kẽ và sự hình thành khuyết tật Cu²⁺ trong hợp chất. Đồng thời bằng các phương pháp phân tích cấu trúc, vì cấu trúc kết hợp các phương pháp quang phổ đã giúp xác định sự thay thế của Mg vào vị trí của Cr.

3.1.1 Ảnh hưởng tạp chất Mg lên trạng thái hóa học của khối CuCrO₂

Phổ quang điện tử tia X (XPS) trong Hình 3.1(a) cho thấy sự thay đổi đáng kể trong vùng năng lượng liên kết (B.E.) của Cu 2p_{3/2} trong các mẫu khối CCM_xO với hàm lượng Mg khác nhau. Hình 3.1(a₁-a₄) cho thấy đỉnh Cu⁺ vẫn không đổi trong khi đỉnh Cu²⁺ tăng đáng kể với hàm lượng Mg tăng. Sự gia tăng này liên quan đến sự hiện diện của pha CuO hoặc sự oxy hóa Cu⁺ thành Cu²⁺ gây ra bởi oxy xen kẽ (O_i) trong cấu trúc delafossite. Tỷ lệ Cu⁺/Cu²⁺ giảm nhanh khi tăng Mg, đạt giá trị thấp nhất tại x = 0.15.

Hình 3.2 biểu diễn sự thay đổi của O 1s theo hàm lượng Mg. Đỉnh B.E. của O 1s thay đổi đáng kể quanh 531-533 eV, được giải chập thành O_M (oxy liên kết với kim loại), O_i (oxy xen kẽ), và O_S (oxy bề mặt). Hình 3.2(b-e) cho thấy đỉnh O_S thay đổi nhiều nhất. Tại x = 0.05, tỷ lệ % diện tích đỉnh O_S cao nhất, giảm khi x = 0,15 và 0,30. Sự gia tăng O_i trong các vật liệu delafossite làm tăng độ dẫn loại p. Mẫu có x = 0.15 có độ dẫn loại p cao nhất, tương ứng

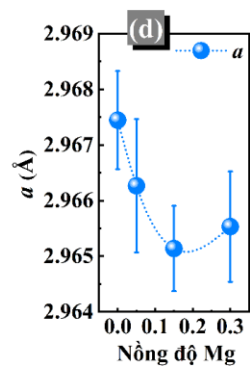
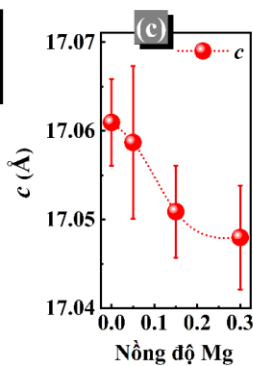
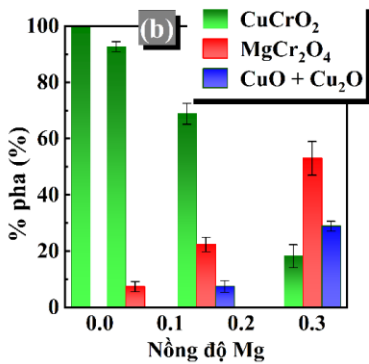
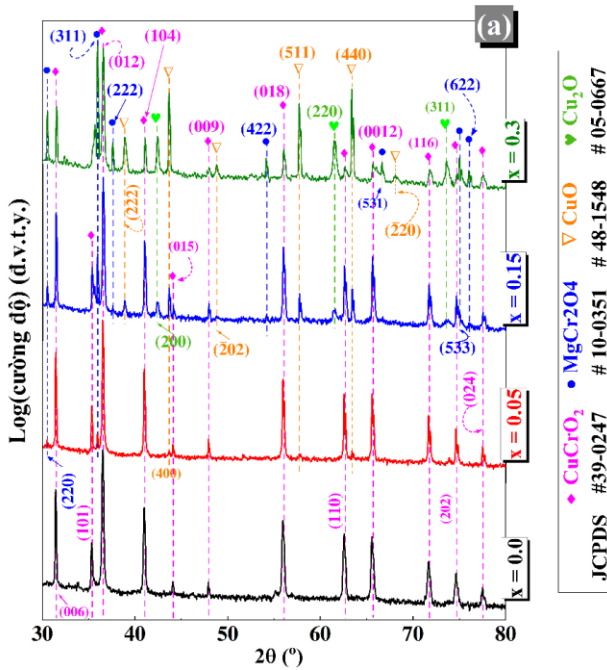
với tỷ lệ phần trăm O_i cao. Qua phân tích XPS giúp xác định sự tồn tại của O_i và mối liên hệ của O_i với sự hình thành của Cu^{2+} .



Hình 3.1. & Hình 3.2. Kết quả XPS của (a) Cu 2p_{3/2} và (b) O 1s.

3.1.2. Ảnh hưởng của tạp chất Mg lên cấu trúc khối $CuCrO_2$

XRD của mẫu khối CCM_xO với các nồng độ Mg khác nhau ($x = 0-0.3$) cho thấy mẫu không pha tạp ($x = 0.0$) chỉ tồn tại cấu trúc delafossite. Khi nồng độ Mg tăng, các pha mới bao gồm spinel $MgCr_2O_4$, CuO và Cu_2O trở nên nổi bật hơn (Hình 3.3). Ở $x = 0.3$, tỷ lệ các pha delafossite, spinel và $CuO+Cu_2O$ lần lượt là 11,8%, 59,5% và 28,7%. Sự tồn tại của cấu trúc pha dị thể cũng được xác định bởi các phép phân tích HR-TEM và FE-SEM. Bên cạnh đó, việc pha tạp Mg ở tỷ lệ lớn cũng gây ra sự suy giảm hằng số mạng tinh thể đến từ việc hình thành các loại khuyết tật như O_i và V_{Cu} .

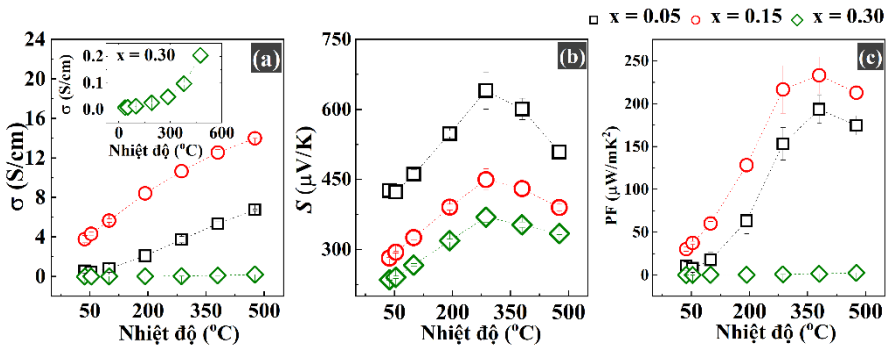


Hình 3.3. Kết quả XRD của mẫu khối CuCrO_2 theo tỷ lệ pha tạp Mg

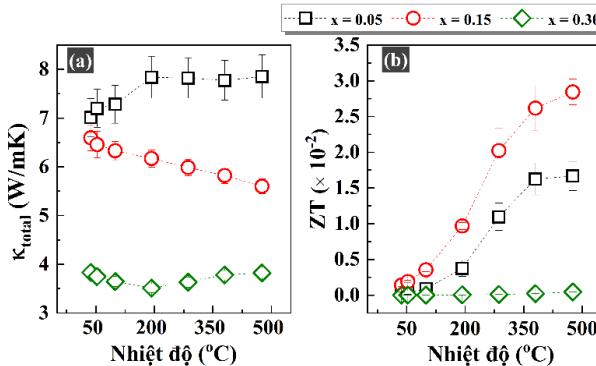
3.1.3. Ảnh hưởng tạp chất Mg lên tính chất nhiệt điện khối CuCrO_2

Các mẫu CCM_xO ($x = 0.05 - 0.3$) cho thấy độ dẫn điện (σ) tăng theo nhiệt độ, thể hiện hành vi của chất bán dẫn. Khi tăng nồng độ Mg, σ và hệ số Seebeck (S) của các mẫu tăng lên, với mẫu $x = 0.15$ có độ dẫn điện cao nhất. Hệ số công suất TE (PF) đạt giá trị cao nhất là $213 \mu\text{W}/\text{m.K}^2$ cho mẫu

CuCr_{0.85}Mg_{0.15}O₂ ở 475 °C. Giá trị ZT của mẫu CuCr_{0.85}Mg_{0.15}O₂ đạt 0.028 tại 475 °C, cao hơn nhiều so với các vật liệu delafossite khác, ví dụ như CuAlO₂ (0.0027 ở 500 °C). Sự thay đổi về độ dẫn nhiệt (κ) có thể được giải thích bởi sự tồn tại của đa khuyết tật trong các mẫu pha tạp. Mẫu CuCr_{0.7}Mg_{0.3}O₂ có độ dẫn nhiệt thấp nhất do cấu trúc spinel, dẫn đến giảm khả năng dẫn nhiệt của mạng tinh thể. Như vậy thông qua việc pha tạp Mg với nồng độ cao đã đồng thời giúp tăng cường độ dẫn điện, duy trì hệ số Seebeck và giảm độ dẫn nhiệt từ đó giúp tăng cường chỉ số ZT. Các kết quả về tính chất nhiệt điện được thể hiện như trong Hình 3.9, 3.10 và 3.11.



Hình 3.9. Tính chất nhiệt điện của vật liệu khối CCM_xO

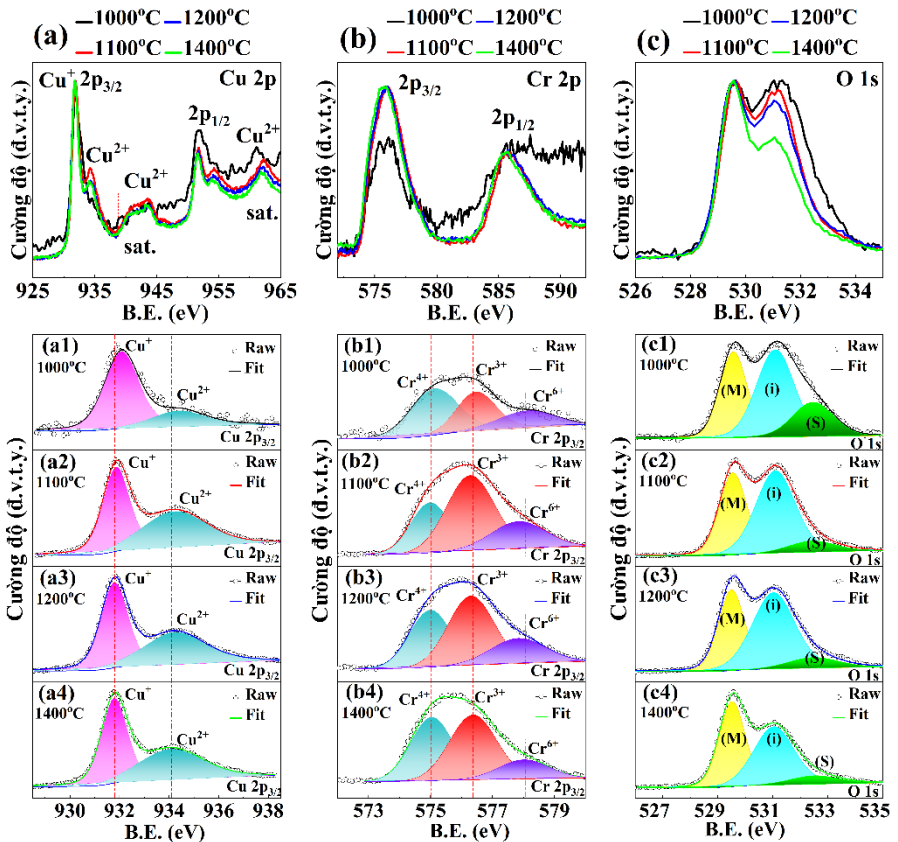


Hình 3.10. & Hình 3.11. (a) Độ dẫn nhiệt và (b) chỉ số ZT của vật liệu khối CCM_xO.

3.2 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên tính chất của khối CCM_{0.15}O

Trong nội dung này, dựa trên hiệu suất nhiệt điện cao của khối CCM_{0.15}O đã đạt được trong phần trước, khối CCM_{0.15}O đã được chọn để nghiên cứu các tính chất nhiệt điện bằng cách kiểm soát nhiệt độ thiêu kết (1000 – 1400 °C) trong thời gian 3 giờ.

3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên trạng thái hóa học của khối CCM_{0.15}O



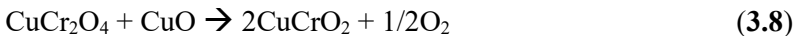
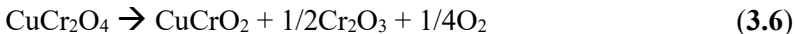
Hình 3.12. XPS của các khối CCM_{0.15}O theo nhiệt độ thiêu kết.

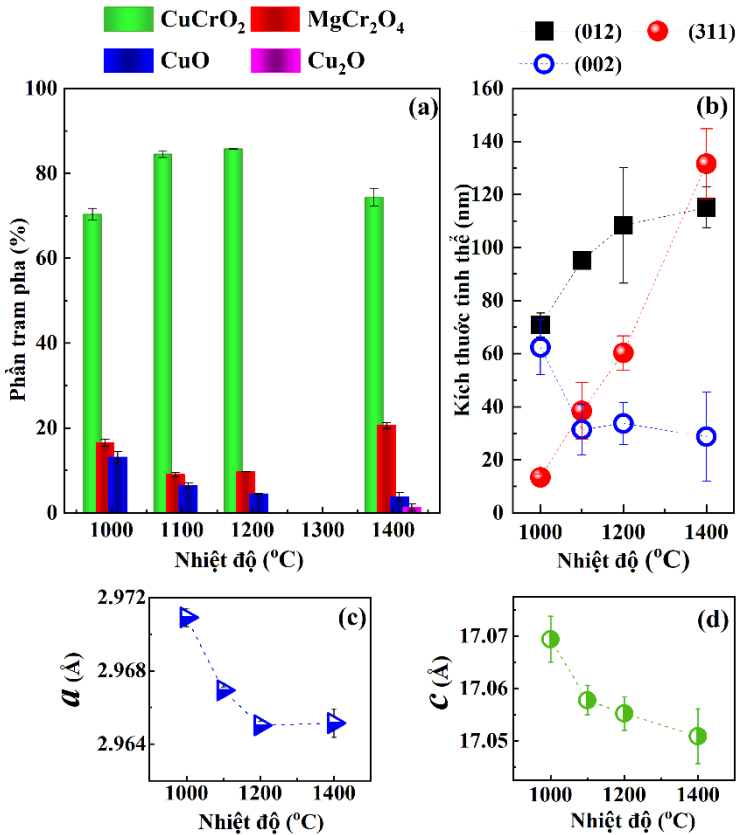
XPS của Cu 2p, Cr 2p và O 1s được hiển thị trong Hình 3.12. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 1000 đến 1100 °C, tỷ lệ Cu⁺/Cu²⁺ của các đỉnh Cu 2p_{3/2}

giảm, chứng tỏ sự gia tăng trạng thái oxy hóa Cu^{2+} . Điều này có thể do sự hình thành CuO , thể hiện rõ bởi hai đỉnh lớn trong phổ $\text{Cu } 2p$ ở khoảng B.E. 941–944 eV và 960–962 eV. Ở các nhiệt độ thiêu kết cao hơn, từ 1100 đến 1400 °C, tỷ lệ $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ tăng nhẹ, cho thấy sự gia tăng của Cu^+ và giảm của Cu^{2+} . Phổ $\text{Cr } 2p$ cho thấy sự tồn tại của các trạng thái Cr^{3+} , Cr^{4+} và Cr^{6+} ở tất cả các mẫu. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 1000 đến 1100 °C, tỷ lệ $\text{Cr}^{3+}/(\text{Cr}^{4+} + \text{Cr}^{6+})$ tăng lên, tương ứng với sự cải thiện của pha CuCrO_2 . Tăng nhiệt độ thiêu kết dẫn đến giảm Cr^{3+} và tăng Cr^{4+} và Cr^{6+} . Phổ $\text{O } 1s$ cho thấy ba đỉnh tương ứng với O_M , O_i và O_S . Khi nhiệt độ thiêu kết tăng, cường độ đỉnh O_i giảm, cho thấy ảnh hưởng chủ yếu của nhiệt độ thiêu kết lên O_i và O_S .

3.2.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên cấu trúc khối $\text{CCM}_{0.15}\text{O}$

Các kết quả XRD cho thấy rằng nhiệt độ thiêu kết có sự ảnh hưởng lớn lên đặc trưng cấu trúc và thành phần pha của các mẫu khối CCM_xO . Tỷ lệ phần trăm pha CuCrO_2 tăng lên theo nhiệt độ nung thiêu kết. Tuy nhiên, khi mẫu được chế tạo ở 1400 °C thì phát hiện có sự phân hủy pha CuCrO_2 để hình thành pha Cu_2O như thể hiện trong **Hình 3.15**. Bên cạnh đó, thông qua các phân tích XRD có thể phần nào xác định được nguyên nhân sự tồn tại của khuyết tật O_i trong mẫu khối. O_i được hình thành thông qua các phương trình phản ứng hóa học:



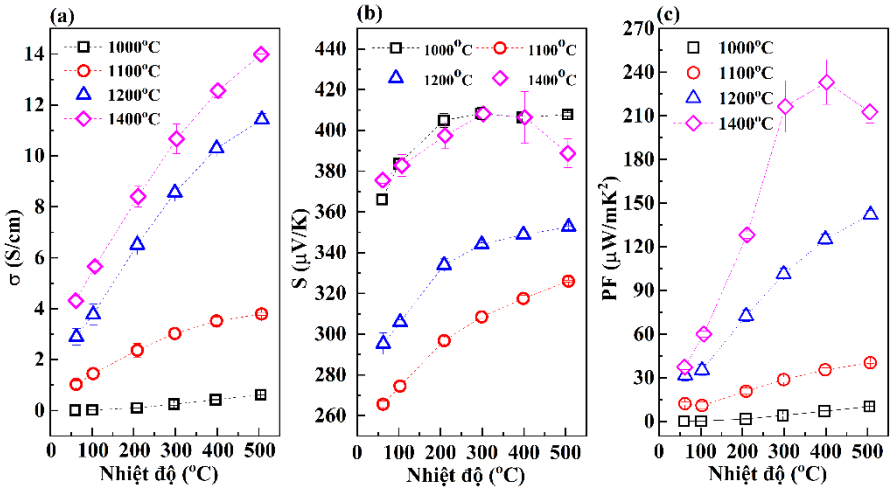


Hình 3.15. Các thông số tinh thể thu được từ kết quả XRD của mẫu khối CCM_{0.15}O theo nhiệt độ thiêu kết.

3.2.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên tính chất nhiệt điện của khối CCM_{0.15}O

Hình 3.20 thể hiện độ dẫn điện (σ), hệ số Seebeck (S) và hệ số công suất (PF) của mẫu khối CCM_{0.15}O thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 50–500 °C. Giá trị σ của các mẫu khối trong Hình 3.20 (a) tăng theo nhiệt độ thiêu kết và đạt giá trị cao nhất ở 1400 °C. Nhiều yếu tố đã góp phần vào sự gia tăng σ khi tăng nhiệt độ thiêu kết có thể kể đến như: (i) sự kết tinh tốt hơn (các hạt lớn hơn, như quan sát được qua dữ liệu SEM

và XRD); và (ii) sự xuất hiện của các khuyết tật, chẳng hạn như V_{Cu} , V_{Cr} , và O_i , như được ghi nhận bởi kết quả XRD và XPS. Hệ số Seebeck chịu ảnh hưởng nhiều bởi nhiệt độ thiêu kết. Cụ thể ở nhiệt độ thiêu kết thấp, S tuân theo quy luật Heikes và được quyết định bởi tỷ số Cu^+/Cu^{2+} , trong khi ở vùng nhiệt độ thiêu kết cao thì S bị ảnh hưởng chủ yếu bởi các khuyết tật như V_{Cu} , V_{Cr} hoặc O_i và tuân theo quy luật Pisarenko.



Hình 3.20. Kết quả độ dẫn điện, hệ số Seebeck và hệ số công suất của vật liệu khối CCM_{0.15}O theo nhiệt độ thiêu kết.

Nói chung, trong chương này, các đặc tính của vật liệu khối CuCrO₂ pha tạp Mg đã được nghiên cứu để đánh giá ảnh hưởng của khuyết tật và cấu trúc pha dị thể lên tính chất nhiệt điện thông qua việc kiểm soát nồng độ Mg và nhiệt độ thiêu kết. Đáng chú ý, có sự cải thiện đáng kể về độ dẫn điện do sự hình thành các khuyết tật tạo sinh hạt tải. Đồng thời, độ dẫn nhiệt giảm đáng kể do sự hiện diện của các pha mới. Do đó, hiệu suất nhiệt điện của vật liệu CuCrO₂ pha tạp Mg đã cải thiện đáng kể so với vật liệu chưa pha tạp. Một số kết quả chính của chương này bao gồm:

1. Độ dẫn điện của vật liệu CuCrO₂ pha tạp Mg cải thiện đáng kể do khuyết tật sinh hạt tải gây ra bởi việc pha tạp Mg. Các khuyết tật này là Mg_{Cr}

(Mg thay thế cho Cr), nút khuyết đồng hoặc crôm (V_{Cu} hoặc V_{Cr}), hoặc oxy xen kẽ (O_i).

2. Sử dụng XPS kết hợp với các phân tích cấu trúc/quang thì O_i đã được xác nhận tồn tại trong các hợp chất và vai trò của nó trong việc hình thành các khuyết tật khác như V_{Cu} hoặc Cu^{2+} .

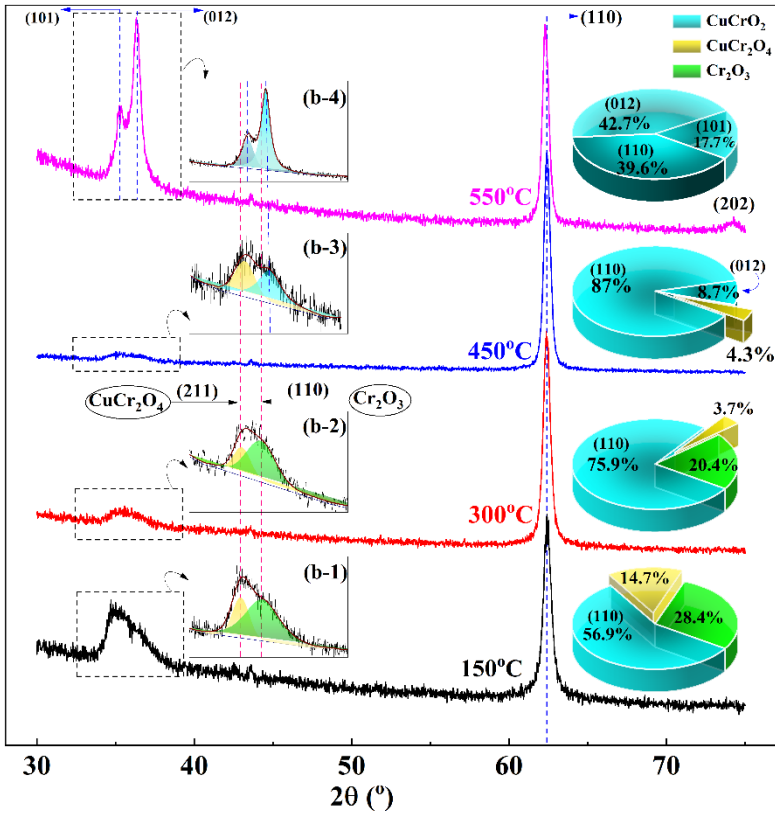
3. Pha tạp Mg hàm lượng lớn dẫn đến sự hình thành cấu trúc pha dị thể với các pha: $MgCr_2O_4$, CuO , và Cu_2O . Trong đó, $MgCr_2O_4$ đóng vai trò trực tiếp trong việc giảm độ dẫn nhiệt. Kết hợp cấu trúc pha dị thể và khuyết tật điểm đã góp phần hiệu quả vào việc giảm đáng kể độ dẫn nhiệt trong hợp chất $CCM_{0.15}O$.

Chương 4. Nghiên cứu tính chất nhiệt điện của màng $CuCrO_2$ pha tạp Mg

4.1 Vai trò của nhiệt độ tăng trưởng lên các tính chất của màng $CuCrO_2$ pha tạp Mg

4.1.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ tăng trưởng lên cấu trúc tinh thể

Màng $CCM_{0.15}O$ được lắng đọng trên corning ở các nhiệt độ tăng trưởng khác nhau đều xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao tại khoảng $2\theta = 62.4^\circ$ thuộc định hướng (110) trong cấu trúc tinh thể $CuCrO_2$. Định hướng ưu tiên này đặc biệt thú vị bởi vì nhiều nghiên cứu trước đây về các màng $CuCrO_2$ pha tạp bằng các phương pháp khác nhau đã nhận thấy chất lượng tinh thể thấp mà không có định hướng ưu tiên nào. Khi nhiệt độ tăng trưởng tăng thì định hướng (110) tăng và đạt giá trị cực đại tại nhiệt độ $450^\circ C$ như được biểu diễn trong Hình 4.1.



Hình 4.1. Kết quả XRD của các màng CuCrO_2 pha tạp Mg ở các nhiệt độ tăng trưởng khác nhau. Các biểu đồ tròn thể hiện phần trăm các định hướng tinh thể có trong màng.

4.1.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ tăng trưởng lên các trạng thái hóa học

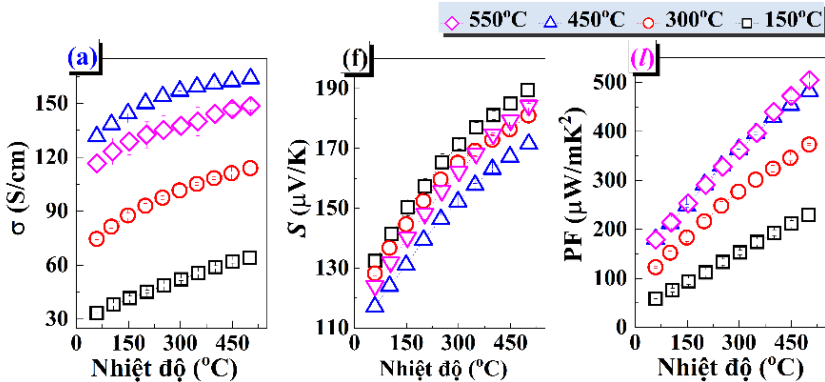
Xét XPS của Cu 2p trong các màng có thể nhận thấy có sự khác biệt so với khối, cụ thể có thêm sự xuất hiện của trạng thái Cu^0 ngoài hai trạng thái Cu^+ và Cu^{2+} . Sự tồn tại của trạng thái Cu^0 liên quan đến môi trường phún xạ nghèo oxi và hiệu suất phún xạ rất cao của Cu, gần gấp đôi so với Cr ở cùng điều kiện. Tỷ số $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ tiếp tục cho thấy là yếu tố quyết định độ dẫn điện của các màng khi mẫu chế tạo ở nhiệt độ 450°C có tỷ số $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ đạt giá trị 0.53 cũng là mẫu có độ dẫn điện cao nhất. Bên cạnh đó, các phân tích

XPS của O 1s cũng cho thấy kết quả tương tự như trong mẫu khối với sự tồn tại của 3 trạng thái hóa học liên quan đến O_M , O_i và O_S . Khác với mẫu khối, O_i trong mẫu màng chiếm tỷ lệ rất cao, xấp xỉ 58-68%. Tuy nhiên, chỉ ở một tỷ lệ phù hợp giữa O_i và Cu^+/Cu^{2+} mới có thể đạt được sự tối ưu về độ dẫn điện của màng.

4.1.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ tăng trưởng lên tính chất nhiệt điện

Độ dẫn điện (σ) của các màng $CCM_{0.15}O$ tăng theo nhiệt độ đo (Hình 4.7). Nhiệt độ tăng trưởng ảnh hưởng đáng kể đến σ : tăng từ 150 đến 450 °C và giảm nhẹ ở 550 °C. Phần trăm pha $CuCrO_2$ có định hướng (110) cũng tăng đến 450 °C rồi giảm ở 550 °C, cho thấy pha $CuCrO_2$ có định hướng (110) ảnh hưởng đến σ , đặc biệt ở nhiệt độ tăng trưởng thấp.

Tỷ lệ Cu^+/Cu^{2+} ảnh hưởng đến σ , với mẫu ở 450 °C có σ cao nhất do tỷ lệ Cu^+/Cu^{2+} cao. Hệ số Seebeck (S) dương chứng tỏ tính chất p-type và có xu hướng ngược lại với σ . Hệ số Seebeck không có quá nhiều sự thay đổi theo nhiệt độ tăng trưởng của màng. Hệ số công suất (PF) tăng đáng kể với nhiệt độ, đạt giá trị cao nhất là 504 $\mu W/mK^2$, gấp đôi so với vật liệu khối.



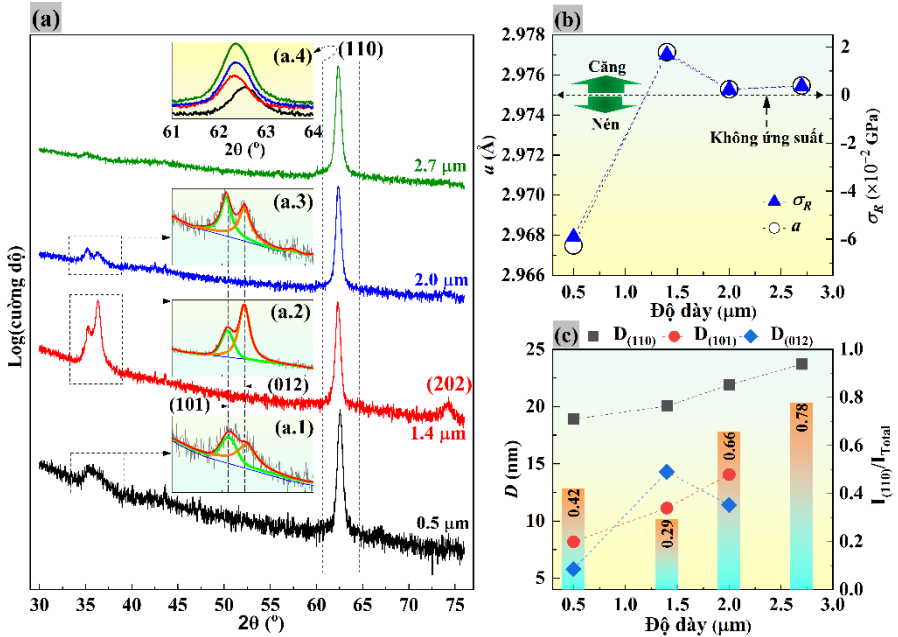
Hình 4.7. Độ dẫn điện, hệ số Seebeck và hệ số công suất của các mẫu màng $CuCrO_2$ pha tạp Mg ở các nhiệt độ tăng trưởng khác nhau.

Như vậy, có thể thấy màng $CCM_{0.15}O$ thể hiện mối quan hệ chặt chẽ giữa cấu trúc, trạng thái khuyết tật và tính chất nhiệt điện, với (110) định hướng ưu tiên ảnh hưởng lớn đến độ dẫn điện.

4.2 Ảnh hưởng độ dày màng lên các tính chất của màng CuCrO₂ pha tạp Mg

4.2.1 Ảnh hưởng độ dày màng lên cấu trúc tinh thể

Độ dày của màng CuCrO₂ pha tạp Mg được khảo sát trong khoảng từ 0.5–2.7 μm . Đáng chú ý, tất cả các mẫu đều thể hiện một định hướng ưu tiên dọc theo mặt phẳng (110) (PDF # 74-0983) bất kể độ dày (Hình 4.8). Việc tăng độ dày giúp màng tăng cường mức độ ưu tiên của định hướng (110) và tăng kích thước tinh thể. Bên cạnh đó, việc tăng độ dày màng giúp màng chuyển từ ứng suất nén sang ứng suất căng, do giảm sự ảnh hưởng của đế và tăng cường vai trò của các khuyết tật.

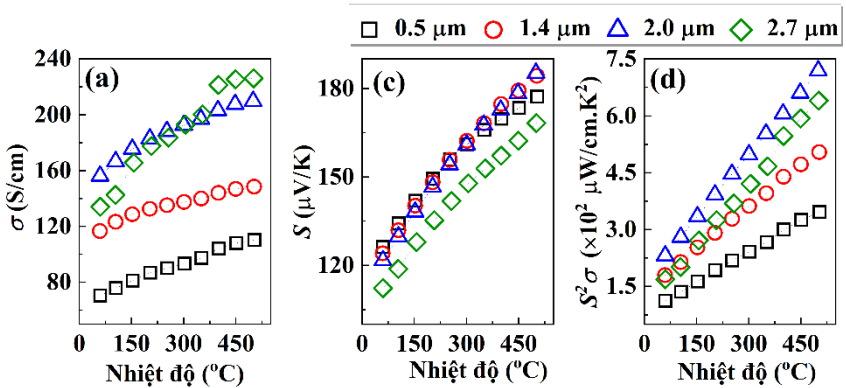


Hình 4.8. Kết quả XRD của các màng CuCrO₂ pha tạp Mg theo độ dày.

4.2.2 Ảnh hưởng của độ dày màng lên tính chất nhiệt điện

Độ dẫn điện (σ) của các màng tăng theo sự tăng độ dày màng chứng tỏ đã có nhiều sự thay đổi trong cấu trúc của màng (Hình 4.11). Giá trị σ cao nhất ở nhiệt độ phòng khi màng đạt độ dày 2.0 μm , sau đó giá trị σ giảm nếu tiếp

tục tăng độ dày màng bởi xuất hiện các biến dạng cơ học trong màng. Mẫu có độ dày màng $\geq 2.0 \mu\text{m}$ có độ dẫn điện cao bởi sự phát triển mạnh của định hướng ưu tiên (110) (Hình 4.8). Hệ số Seebeck (S) của các màng hầu như không bị ảnh hưởng bởi độ dày màng (Hình 4.12), ngoại trừ mẫu có độ dày $2.7 \mu\text{m}$ do có sự biến dạng về cấu trúc. Do độ dẫn điện tăng và hệ số Seebeck được duy trì do đó màng có hệ số công suất tăng cao theo độ dày. Hệ số công suất đạt giá trị lớn nhất là $720 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ ở $500 \text{ }^\circ\text{C}$ tương ứng với màng có độ dày $2.0 \mu\text{m}$. Đây là một giá trị công suất cao kỷ lục trong các vật liệu delafossite cho ứng dụng nhiệt điện.



Hình 4.11. Kết quả độ dẫn điện, hệ số Seebeck và hệ số công suất của màng CuCrO_2 pha tạp Mg theo độ dày màng.

Nói chung, trong chương này, màng $\text{CCM}_{0.15}\text{O}$ có định hướng tinh thể ưu tiên (110), lợi thế về độ dẫn điện của cấu trúc delafossite. Dựa trên các dữ liệu phân tích thấy rằng V_{Cu} là nguyên nhân chính cho σ cao. Hệ số Seebeck không thay đổi nhiều với độ dày của màng, mặc dù độ dẫn điện tăng lên đáng kể. Giá trị PF tốt nhất của màng đạt được là $720 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ cho độ dày $2,0 \mu\text{m}$.

KẾT LUẬN VÀ TRIỂN VỌNG PHÁT TRIỂN

KẾT LUẬN

Việc sử dụng các phương pháp phân tích quang phổ kết hợp đã giúp xác định vai trò của khuyết tật và cấu trúc pha dị thể lên tính chất nhiệt điện của vật liệu CuCrO_2 pha tạp Mg ở cả dạng khối và màng. Việc pha tạp Mg hàm lượng lớn tạo ra đa khuyết tật, đồng thời cải thiện độ dẫn điện và giảm độ dẫn nhiệt, từ đó nâng cao hiệu suất TE của vật liệu.

Dựa trên các phân tích từ XPS, Raman, FTIR, FESEM hoặc TEM thấy rằng đối với khối CuCrO_2 pha tạp Mg, đa khuyết tật được thể hiện rõ dưới dạng khuyết tật điểm (V_{Cu} hoặc O_i) hoặc khuyết tật thể tích (cấu trúc pha dị thể). Việc pha tạp nhiều Mg lên đến $x=0.15$ ($\text{CCM}_{0.15}\text{O}$) dẫn đến sự gia tăng đáng kể độ dẫn điện. Dựa trên phân tích chi tiết từ XPS, sự cải thiện này chủ yếu được cho là do sự tạo ra các V_{Cu} hoặc O_i . Sự hình thành các V_{Cu} tạo ra hạt tải lỗ trống, làm tăng nồng độ hạt tải và độ dẫn điện, trong khi O_i không trực tiếp đóng góp vào nồng độ hạt tải, nhưng lại thúc đẩy sự hình thành các khuyết V_{Cu} hoặc Cu^{2+} , từ đó góp phần vào việc tăng cường nồng độ hạt tải. Đồng thời, việc pha tạp Mg dẫn đến sự hình thành cấu trúc pha dị thể, gồm CuCrO_2 , MgCr_2O_4 , CuO và Cu_2O . Đặc biệt, pha MgCr_2O_4 hoạt động như một yếu tố tán xạ phonon hiệu quả, giảm đáng kể độ dẫn nhiệt. Sự kết hợp giữa việc tăng độ dẫn điện thông qua sự hình thành khuyết tật và giảm độ dẫn nhiệt thông qua sự hình thành các pha mới dẫn đến sự cải thiện tổng thể trong chỉ số nhiệt điện zT.

Đối với các màng CuCrO_2 pha tạp Mg, việc tối ưu hóa định hướng tinh thể đã được chứng minh là một phương pháp hiệu quả để cải thiện độ dẫn điện. Bằng cách kiểm soát nhiệt độ tăng trưởng và độ dày màng để đạt được định hướng (110) ưu tiên cho các màng CuCrO_2 pha tạp Mg được lắng đọng thông qua phương pháp phun xạ magnetron DC. Màng được tăng trưởng ở 450°C hoặc độ dày $2.0\ \mu\text{m}$ cho định hướng (110) ưu tiên cao nhất cùng với tỷ lệ pha CuCrO_2 tối ưu là 96% cho thấy hiệu suất TE cao nhất. Các phân tích phổ PL và XPS xác nhận sự hiện diện của các khuyết V_{Cu} và O_i . Hơn

nữa, nhiệt độ tăng trưởng quyết định loại khuyết tật chủ yếu, với nhiệt độ thấp là V_{Cu} và nhiệt độ cao thúc đẩy các khuyết tật thay thế Mg_{Cr} .

Tóm lại, luận án này chứng minh rằng việc pha tạp Mg hàm lượng lớn tạo ra các đa khuyết tật trong vật liệu $CuCrO_2$ có thể được sử dụng để tối ưu hóa hiệu suất TE. Các khuyết tật chủ yếu bao gồm V_{Cu} và O_i , làm tăng nồng độ hạt tải và độ dẫn điện. Trong khi đó, cấu trúc pha dị thể đóng vai trò là các yếu tố tán xạ phonon hiệu quả để giảm độ dẫn nhiệt. Với sự kiểm soát phù hợp đối với việc tạo khuyết tật thông qua nồng độ chất pha tạp và điều kiện tăng trưởng, chỉ số zT có thể được cải thiện đáng kể.

TRIỂN VỌNG PHÁT TRIỂN

Về hướng nghiên cứu tương lai, một số hướng nghiên cứu được đề xuất:

1. Thay đổi các chất pha tạp như titan, thiếc, kẽm hoặc niken, có thể tạo ra các khuyết tật có lợi để tối ưu hóa các tính chất nhiệt điện.
2. Khảo sát việc đồng pha tạp với nhiều nguyên tố để điều chỉnh nồng độ khuyết tật và sự hình thành các pha mới hữu ích.
3. Phát triển các phương pháp kiểm soát có chọn lọc các khuyết tật cụ thể, ví dụ, chế tạo vật liệu trong môi trường giàu oxy hoặc nghèo oxy.
4. Chế tạo và khảo sát các thiết bị nhiệt điện, như máy phát điện hoặc máy làm mát dựa trên nền vật liệu $CuCrO_2$ pha tạp Mg từ luận án.
5. Mô hình hóa động học và năng lượng hình thành khuyết tật bằng các tính toán nguyên lý đầu tiên (DFT) để dự đoán mức pha tạp tối ưu.
6. Chế tạo màng trên các loại đế khác nhau để nghiên cứu ảnh hưởng của các cấu trúc tinh thể khác nhau lên các tính chất nhiệt điện của màng $CuCrO_2$ pha tạp Mg.

Tóm lại, luận án này cung cấp những hiểu biết mới về kỹ thuật khuyết tật của các vật liệu oxit nhiệt điện nền $CuCrO_2$. Những kiến thức thu được về việc điều khiển các cơ chế vận chuyển điện và nhiệt thông qua các khuyết tật do chất pha tạp tạo ra hữu ích cho việc cải thiện hiệu suất của vật liệu delafossite và các oxit nhiệt điện khác. Với nghiên cứu tiếp theo dựa trên

những nền tảng này, các vật liệu oxit có thể thay thế các vật liệu nhiệt điện truyền thống trong các ứng dụng năng lượng tái tạo và quản lý nhiệt.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH SỬ DỤNG TRONG LUẬN ÁN

1. **Dung Van Hoang**, Anh Tuan Thanh Pham, Hanh Kieu Thi Ta, Truong Huu Nguyen, Ngoc Kim Pham, Lai Thi Hoa, Vinh Cao Tran, Ohtaki Michitaka, Quang Minh Nhat Tran, Jong-Ho Park, Jae-Ki Lee, Su-Dong Park, Tae-Seong Ju, Hong jun Park, Sung kyun Park, Thang Bach Phan. (2020). *Effects of multi-scale defects on the thermoelectric properties of delafossite $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ materials*, Journal of Alloys and Compounds; Vol.844, No.156119.
2. **Dung Van Hoang**, Tu Anh Kieu Le, Anh Tuan Thanh Pham, Hanh Kieu Thi Ta, Ngoc Kim Pham, Truong Huu Nguyen, Hoa Thi Lai, Dai Cao Truong, Ngoc Van Le, Cong Thanh Huynh, Sunglae Cho, Hongjun Park, Sehwan Song, Sunkyun Park, Takao Mori, Vinh Cao Tran, Thang Bach Phan. (2021). *The roles of interstitial oxygen and phase compositions on the thermoelectric properties $CuCr_{0.85}Mg_{0.15}O_2$ delafossite material*; Journal of Alloys and Compounds, Vol.867, No.158995.
3. **Dung Van Hoang**, Anh Tuan Thanh Pham, Takahiro Baba, Truong Huu Nguyen, Thu Bao Nguyen Le, Thuy Dieu Thi Ung, Jongill Hong, Jong-Seong Bae, Hongjun Park, Sungkyun Park, Isao Ohkubo, Takao Mori, Vinh Cao Tran, Thang Bach Phan. (2022). *New record high thermoelectric ZT of delafossite-based $CuCrO_2$ thin films obtained by simultaneously reducing electrical resistivity and thermal conductivity via heavy doping with controlled residual stress*; Applied Surface Science, Vol.583, No.152526.
4. **Dung Van Hoang**, Anh Tuan Thanh Pham, Truong Huu Nguyen, Hoa Thi Lai, Dai Cao Truong, Thu Bao Nguyen Le, Thuy Dieu Thi Ung, Masataka Ohtani, Vinh Cao Tran, Thang Bach Phan. (2022). *Tailoring orientation of microstructure for improving thermopower factor in Mg-doped $CuCrO_2$ thick films*; Applied Physics Letters, Vol.120, No.063902.
5. **Dung Van Hoang**, Anh Tuan Thanh Pham, Thu Nguyen Bao Le, Truong Huu Nguyen, Thang Bach Phan, Vinh Cao Tran. (2021). *Investigating the existence of oxygen interstitial in $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ [$0.0 \leq x \leq 0.30$] thermoelectric materials by X-Ray photoelectron spectroscopy*, Science and Technology Development Journal - Natural Sciences, Vol.5, No.2.