

Nghiên cứu chế tạo màng mỏng Cu₂O bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi

Lê Văn Huỳnh

Trường Đại học Kinh tế – Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn 10-5-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

Abstract

Cu₂O thin films are widely used in many fields such as: solar panel, catalysts for chemical reactions, especially in the field of electronics. Cu₂O thin films manufacture by vapor phase deposition methods chemical. This is the method by which solid material, is deposited from the vapor phase, through the the chemical reaction, near the surface to be heated. Obtained in the form of solids coatings, powder or the the crystal form. The advantage of CVD method is able to make the thin film with evenly thickness and less porous, even when complicated shapes. In this paper is the research results on Cu₂O thin films by method CVD from Cu(Acac)₂. XRD and SEM research showed that Cu₂O crystals with cubic structure, temperature affects the surface states of thin films.

Keywords. Cu₂O thin film fabrication, chemical vapor deposition.

1. MỞ ĐẦU

Lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) là một phương pháp, theo đó vật liệu rắn được lắng đọng từ pha hơi, thông qua các phản ứng hóa học xảy ra, ở gần bề mặt để được nung nóng. Vật liệu rắn thu được là dạng lớp phủ, bột hoặc đơn tinh thể. Điểm đặc biệt của công nghệ CVD là có thể chế tạo được màng mỏng với độ dày đồng đều và ít bị xốp, ngay cả khi hình dạng bề mặt phức tạp, có thể lắng đọng chọn lọc và giới hạn trong một khu vực nào đó trên bề mặt để có trang trí hoa văn.

Phương pháp CVD được sử dụng để chế tạo nhiều loại màng mỏng như: Chế tạo các màng mỏng ứng dụng trong công nghệ vi mạch điện tử, màng cách điện, dẫn điện, lớp chống gỉ, chống oxy hóa. Chế tạo sợi quang chịu nhiệt và có độ bền tốt. Sử dụng được với những vật liệu nóng chảy ở nhiệt độ cao, dùng để chế tạo pin mặt trời, các vật liệu siêu dẫn ở nhiệt độ cao.

Màng mỏng Cu₂O được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, nhất là trong công nghệ chế tạo pin mặt trời. Để chọn lọc những tính chất nổi trội của từng loại vật liệu, thường người ta phủ Cu₂O lên các chất nền khác nhau [1, 2].

Màng mỏng Cu₂O không những được ứng dụng trong pin mặt trời, mà còn có khả năng xúc tác cho nhiều phản ứng hóa học khác nhau. Màng Cu₂O/MgO có khả năng xúc tác cho phản ứng dehidro hóa cyclohexanol. Trong phản ứng này, hoạt tính của Cu₂O/MgO tỏ ra hơn hẳn so với xúc tác Cu

kim loại [3, 6].

Màng mỏng Cu₂O trên Ta, Ru và SiO₂ được chế tạo từ tiền chất ban đầu là axetylaxetonat Cu(II) và được ứng dụng làm dây dẫn dạng màng có kích thước nanomet trong các thiết bị điện tử [4].

Khả năng thăng hoa của một số phức axetylaxetonat kim loại, trong quá trình phân hủy nhiệt, được ứng dụng trong công nghệ chế tạo màng mỏng. Màng mỏng LaNiO₃ được chế tạo bằng cách phủ nhúng trên nền Pt/Ti/SiO₂/Si sau đó nung ở 700°C, màng có tính dẫn điện như kim loại và điện trở suất rất thấp, được sử dụng làm vật liệu điện cực thay thế cho màng mỏng gốm [5].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo màng mỏng Cu₂O bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi.

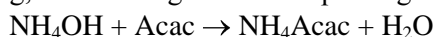
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất được sử dụng để nghiên cứu: Axetylaxeton (Acac) C₅H₈O₂, CuSO₄.5H₂O của hãng Merck (CHLB Đức) sản xuất, có độ sạch PA.

Cân 2,496 g CuSO₄.5H₂O (M = 249,6066) rồi hòa tan vào 10 ml dung dịch H₂SO₄ 10 %, chuyển vào bình định mức 50 ml, sau đó định mức bằng nước cất đến vạch mức và lắc đều sẽ thu được dung dịch Cu²⁺ có nồng độ gần đúng 0,2 M.

Chuẩn bị dung dịch amoni axetylaxetonat (NH₄Acac): Cho dung dịch NH₃ 25 % vào dung dịch axetylaxeton (Acac) theo tỷ lệ mol Acac/NH₄OH = 1/0,9, sẽ thu được chất rắn màu

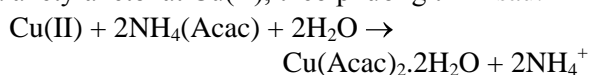
trắng, tan tốt trong nước theo phương trình sau:



Sau một thời gian, NH_4Acac ở trạng thái rắn chuyển sang dạng dung dịch trong suốt.

Sử dụng phương pháp Xtaix để tổng hợp axetylaxetonat Cu(II) [7-10].

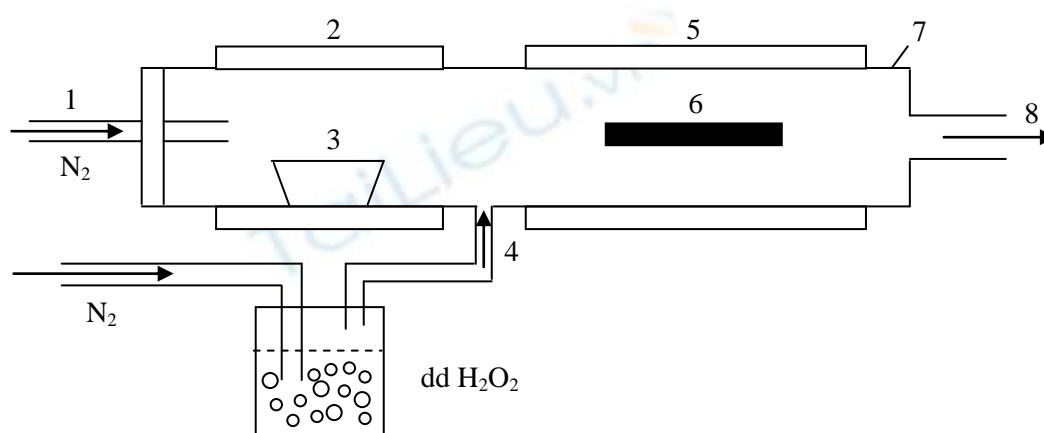
Cho dung dịch amoni axetylaxetonat $\text{NH}_4(\text{Acac})$ lấy với lượng dư 50 %, vào dung dịch muối Cu(II) , khuấy đều, xuất hiện kết tủa có màu xanh lục nhạt của axetylaxetonat Cu(II) , theo phương trình sau:



Tiếp tục khuấy trộn thêm 60 phút. Phức chất tạo thành được tách ra, rồi lọc, rửa bằng nước cất trên

phễu lọc thủy tinh xốp. Sản phẩm được làm khô và bảo quản trong bình hút ẩm. Việc lấy dư 50 % $\text{NH}_4(\text{Acac})$ là để cân bằng chuyển dịch hoàn toàn về phía tạo thành sản phẩm. Ổn định $\text{pH} = 3\div 4$ của dung dịch phản ứng, trong khoảng pH này không thể tạo ra kết tủa hydroxyt của đồng Cu(OH)_2 được, nhằm mục đích là để tạo ra sản phẩm tinh khiết.

Phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi là một quá trình ngưng tụ một vật liệu rắn từ pha hơi. Chất ở pha hơi di chuyển qua một buồng nhờ khí mang đến, tiếp xúc với đế được nung nóng ở nhiệt độ nhất định. Tại đây các chất sẽ phản ứng hay lắng đọng tạo thành pha rắn, toàn bộ quá trình được thể hiện trên hình 1.



Hình 1: Sơ đồ chế tạo màng mỏng bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi

1 – Dòng khí mang N_2 ; 2 – Lò nung; 3 – Thuyền chất chứa $\text{Cu}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – Khí N_2 và hơi H_2O_2 ; 5 – Lò nung ống; 6 – Đế; 7 – Ống thạch anh; 8 – Bộ nối với hệ thống hút chân không

Xử lý đế thủy tinh: Đế thủy tinh được đun trong hỗn hợp dung dịch H_2SO_4 đặc 98 % và H_2O_2 30 % trong 60 phút, để tẩy rửa sạch những chất dính bám trên bề mặt đế thủy tinh.

Những đế thủy tinh đã xử lý trên vào dung dịch NaOH 5 %, rửa sạch bằng nước cất, rồi đun sôi trong nước cất 30 phút. Nhằm mục đích trung hòa hết lượng axit và các chất còn lại trên bề mặt đế thủy tinh.

Tiếp tục đun trong ancol isopropanol trong 60 phút để rửa sạch hết các tạp chất và dung dịch đã sử dụng trước đó, cuối cùng ngâm đế thủy tinh trong axeton để bảo quản.

Tiến hành: Cho một lượng phức chất $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ vào thuyền, đưa thuyền vào ống thạch anh. Đế thủy tinh đã được xử lý sạch được đặt ở tâm vùng lắng đọng như hình 1, tiến hành hút chân không, áp suất của hệ được giữ ổn định ở 160 mmHg.

Nâng từ từ nhiệt độ đến nhiệt độ thăng hoa của phức $\text{Cu}(\text{Acac})_2$, ở khoảng nhiệt độ $(155 \pm 5)^\circ\text{C}$, với tốc độ gia nhiệt $2^\circ\text{C}/\text{phút}$. Tại khoảng nhiệt độ này

phức $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ có khả năng thăng hoa tốt.

Duy trì nhiệt độ vùng thuyền đựng chất, cao hơn nhiệt độ thăng hoa của phức chất khoảng $5 \div 10^\circ\text{C}$. Phức chất thăng hoa được dòng khí mang N_2 cuốn vào vùng trung tâm của lò, điều chỉnh được lượng phức chất thăng hoa vào trung tâm lò, bằng cách thay đổi tốc độ dòng khí N_2 qua ống dẫn 4.

Nhiệt độ của đế, được duy trì ở nhiệt độ phân hủy, tạo ra sản phẩm mong muốn. Quá trình tạo màng diễn ra trong khoảng 150 phút.

Phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi tạo ra các màng bám dính chặt, có thể lặp lại được và đồng nhất. Để thu được màng mong muốn, cần nhiệt độ cao để cung cấp cho phản ứng phân hủy.

Giản đồ XRD được đo trên máy D8 ADVANCE – Bruker của Đức và Rigaku – SmartLab của Nhật Bản với bức xạ CuK_α với $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$; góc đo $25\div 80$ và bước quét $0,03^\circ/\text{s}$. Ảnh SEM của màng được ghi trên máy Hitachi S4800 Scanning Electron Microscope của Nhật Bản.

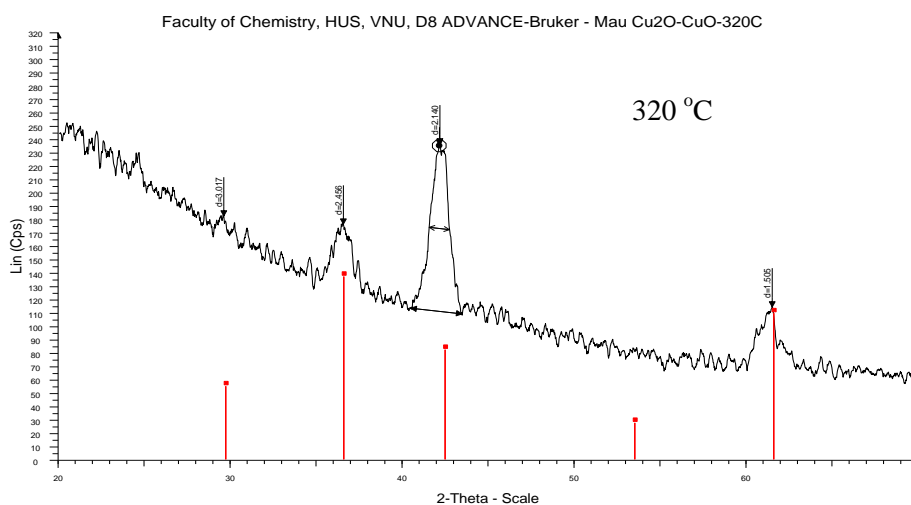
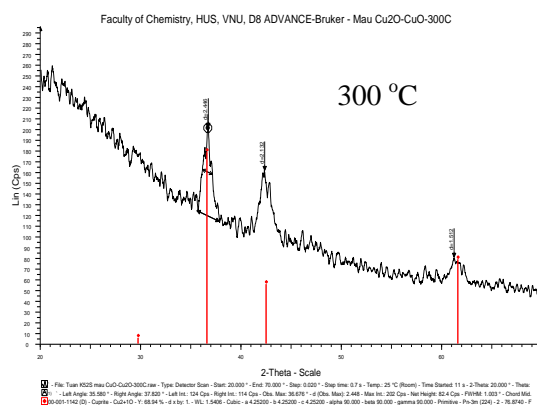
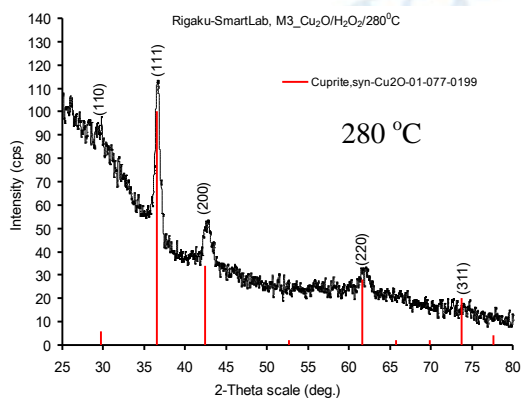
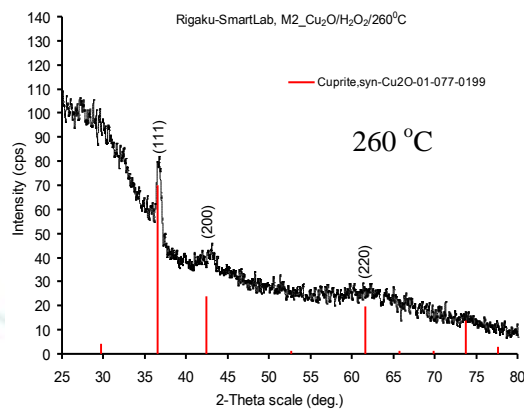
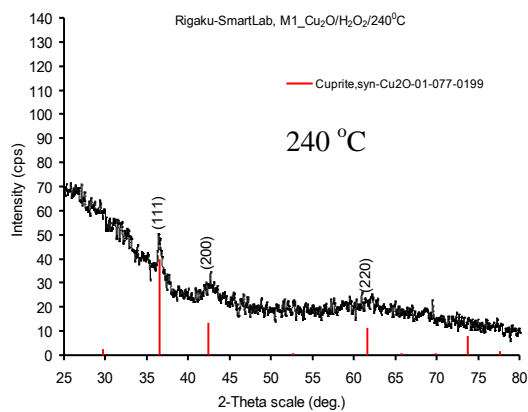
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu bằng phương pháp XRD

Nghiên cứu giản đồ XRD khi nhiệt độ để thay đổi trong khoảng từ 240-320 °C, với khoảng bước nhảy là 20 °C, trong điều kiện khí mang và tác nhân

phản ứng là (N_2 + hơi H_2O_2).

Ở nhiệt độ cao H_2O_2 bị phân hủy thành H_2O và oxi ở dạng nguyên tử, các nguyên tử oxi này có tính oxi hóa rất mạnh để phản ứng với các ion Cu trong phức tạo thành hợp chất Cu_2O . Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên bảng 1 và hình 2.



Hình 2: Giản đồ XRD của màng mỏng ở các nhiệt độ khác nhau

Bảng 1: Kết quả XRD của màng mỏng tại các nhiệt độ khác nhau

STT	Nhiệt độ đế (°C)	Thành phần pha	2-theta (deg)	d (Å)	FWHM (deg)	Kích thước hạt (nm)
1	240	Cu ₂ O	36,3915	2,46687	0,7168	12,185
2	260	Cu ₂ O	36,5949	2,45355	0,5947	14,712
3	280	Cu ₂ O	36,5375	2,45731	0,6323	13,827
4	300	Cu ₂ O	36,6762	2,44603	1,0030	8,3443
5	320	Cu ₂ O	42,1604	2,14006	1,1872	7,1734

Trong khoảng nhiệt độ khảo sát, thành phần của màng đều đơn pha, gồm các tinh thể Cu₂O ở dạng lập phương, có kích thước các hạt dao động trong khoảng từ 7÷14 nm.

Trong khoảng nhiệt độ 240÷300 °C, các màng mỏng thu được đều có các pic với cường độ lớn nhất ($d \approx 2,45$), tương ứng với họ mặt (111), nghĩa là tinh thể được ưu tiên phát triển theo hướng họ mặt (111).

Tại nhiệt độ 320 °C, màng mỏng thu được, có các pic với cường độ lớn nhất ($d = 2,14$), tương ứng với họ mặt (200), nghĩa là tinh thể được ưu tiên phát triển theo hướng họ mặt (200).

Hằng số mạng của các tinh thể lục giác Wurtzite được tính theo công thức:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{5}(h^2 + k^2 + h.k) + l^2} \cdot \frac{a^2}{c^2}} \quad (1)$$

Dựa vào vị trí các đỉnh của giản đồ nhiễu xạ tia

X, xác định được hằng số mạng a, b và c.

Kích thước hạt tinh thể được tính theo công thức Debye – Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

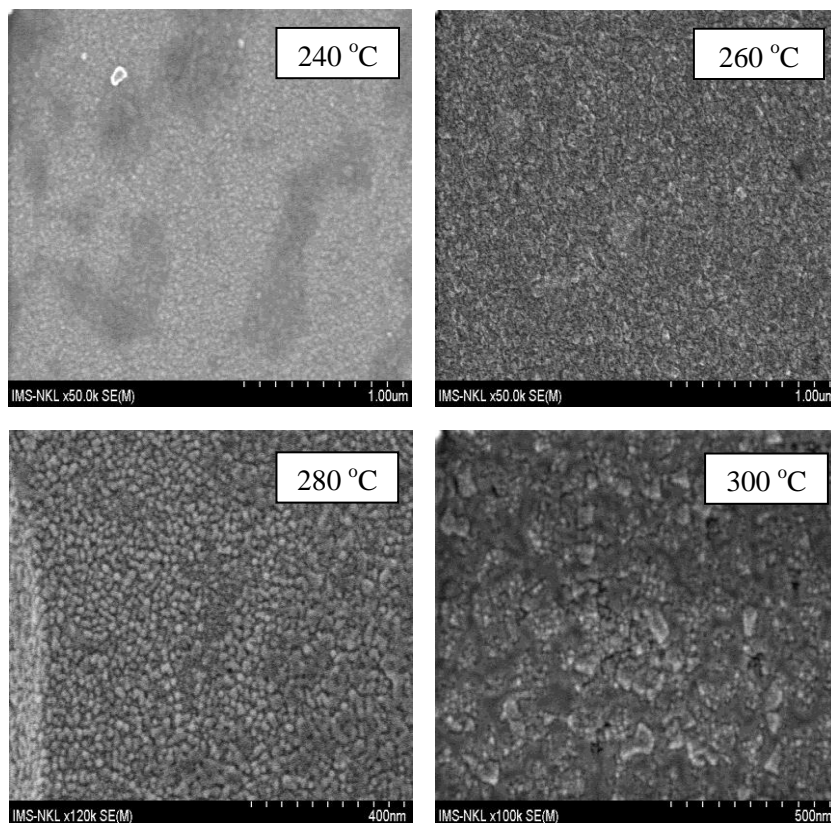
Trong đó: D là kích thước hạt tinh thể (Å); β là độ bán rộng (rad); λ là bước sóng tia X; θ là góc nhiễu xạ (độ).

Trong tính toán, lấy góc θ ứng với đỉnh cao nhất với $2\theta = 34,48^\circ$ và $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

Trong khoảng nhiệt độ 260÷320 °C, thì kích thước hạt trung bình có chiều hướng giảm dần.

3.2. Nghiên cứu bằng phương pháp SEM

Ảnh SEM của màng mỏng được thể hiện trên hình 3.



Hình 3: Ảnh SEM của màng mỏng ở các nhiệt độ khác nhau

Các ảnh SEM cho thấy bề mặt màng thay đổi nhiều ở các nhiệt độ khác nhau. Tức là cấu trúc bề mặt màng mỏng phụ thuộc vào nhiệt độ của đế, khi nhiệt độ càng tăng thì cấu trúc bề mặt màng mỏng trở nên thô ráp hơn.

Tại nhiệt độ 240 °C, bề mặt màng không đồng đều, ảnh SEM có độ sáng tối khác nhau do có nhiều khoảng trống, các hạt chưa có hình dạng xác định, nên chưa xác định được chính xác kích thước hạt.

Tại nhiệt độ 260 °C, thu được bề mặt màng khá đồng đều, sự sắp xếp giữa các hạt tương đối khít, không có nhiều khoảng trống, nhưng các hạt cũng chưa có hình dạng xác định.

Tại nhiệt độ 280 °C, bề mặt màng mỏng khá đồng đều, sự sắp xếp giữa các hạt tương đối khít nhau, không có nhiều khoảng trống. Các hạt có dạng hình cầu, có kích thước dao động khoảng 10÷20 nm. Nguyên nhân của sự sai khác về kích thước hạt khi tính bằng công thức Debye-Scherrer (công thức Debye-Scherrer tính kích thước hạt chỉ là công thức tính gần đúng) và thu được từ ảnh SEM, là do hiện tượng kết tụ thành đám tinh thể oxit trong quá trình lắng đọng màng.

Tại nhiệt độ 300 °C, bề mặt màng không đồng đều, xuất hiện nhiều khoảng trống, các hạt có dạng hình cầu, nhưng kích thước rất khác nhau.

Như vậy, nhiệt độ có ảnh hưởng đến bề mặt màng. Ở nhiệt độ 280 °C thì bề mặt của màng mỏng là tốt nhất.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức chất $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ và phức này có khả năng thăng hoa tốt.

Đã chế tạo thành công màng mỏng Cu_2O bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi từ phức $\text{Cu}(\text{Acac})_2$.

Bằng phương pháp XRD và SEM đã chỉ ra rằng: Thành phần màng Cu_2O là những tinh thể lập phương.

Nhiệt độ ảnh hưởng đến trạng thái bề mặt của màng mỏng. Tại nhiệt độ 280 °C, bề mặt màng mỏng là tốt nhất.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học, cho việc ứng dụng vào các quá trình công nghệ sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yakup Hame, S. Eren San. *CdO/Cu₂O solar cells by chemical deposition*, Solar Energy, **77**, 291-294 (2004).
2. Yiwen Tang, Zhingang Chen, Zhijie Jia, Lisha Zhang, Jialin Li. *Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin film on TiO₂ films*, Materials Letters, **59**, 434-438 (2005).
3. Shi Qiujie, Liu Ning, Liang Yi. *Preparation of MgO-Supported Cu₂O Catalyst and Its Catalytic Properties for Cyclohexanol Dehydrogenation*, Chinese Journal of Catalysis, **28**, 57-61 (2007).
4. Waechter T., Oswald S., Roth N., Jakob A., Lang H., Ecke R., Schulz S. E. *Copper Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition from Bis(tri-n-butylphosphane) Copper(II) Acetylacetonate*, Journal of the Electrochemical Society, **156**, 453-459 (2009).
5. Manisha Shirodker, Vrinda Borker, C. Nather, W. Bensch, K. S. Rane. *Synthesis and structure of tris(acetylacetonato) aluminium (III)*, Indian Journal of Chemistry, **49**, 1607-1611 (2010).
6. Lê Văn Huỳnh. *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2012).
7. Xiangcheng Li, Aiping Chen, Hua Long, Yuhua Li, Guang Yang, Peixiang Lu. *Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition*, Vacuum, **83**, 927-930 (2009).
8. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan. *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất axetylaxetonat của một số kim loại*, Tạp chí Hóa học, **49(3A)**, 351-355 (2011).
9. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Lụa, Nguyễn Mạnh Hùng. *Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình tạo màng Cu₂O từ đồng(II) axetylaxetonat*, Tạp chí Hóa học, **49(3A)**, 111- 115 (2011).
10. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Lụa, Nguyễn Mạnh Hùng, Nguyễn Hùng Huy. *Nghiên cứu khả năng tạo màng Cu₂O bằng phương pháp CVD từ đồng(II) axetylaxetonat*, Tạp chí Phân tích Hóa, Lí và Sinh học, **16(1)**, 20-24 (2011).

Liên hệ: Lê Văn Huỳnh

Trường Đại học Kinh tế – Kỹ thuật Công nghiệp

Cơ sở 1: 456 Minh Khai, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội

Cơ sở 2: 353 Trần Hưng Đạo thành phố Nam Định

E-mail: lehuynh1058@gmail.com; Điện thoại: 0912208709.