

Sự ảnh hưởng của ứng suất và nhiệt độ đến quá trình tạo dây nano đồng oxit bằng phương pháp oxy hóa nhiệt

The effects of the tension and temperature on the growth of CuO nanowires by the thermal oxidation method

Nguyễn Trọng Tâm^{a*}, Nguyễn Thị Nhân^a
Nguyen Trong Tam^{a*}, Nguyen Thi Nhan^a

^aBộ môn Vật lý, Khoa Cơ sở - Cơ bản, Đại học Hàng hải Việt Nam

^aDepartment of Physics, Faculty of Basic-Fundamental Sciences, Vietnam Maritime University

(Ngày nhận bài: 18/02/2022, ngày phản biện xong: 01/3/2022, ngày chấp nhận đăng: 20/3/2022)

Tóm tắt

Dây nano đồng với mật độ cao đã được chế tạo thành công bằng quá trình oxy hóa nhiệt. Chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của ứng suất bề mặt của đế Cu lên sự phát triển của dây nano CuO. Ba bề mặt khác nhau đã được sử dụng để chế tạo dây nano, đó là lá đồng, lưới đồng đo TEM và tấm đồng có cấu trúc dây nhỏ chế tạo bằng phương pháp quang khắc. Các dây nano đã chế tạo được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét và quang phổ Raman. Kết quả cho thấy, độ cong bề mặt của đế kim loại tăng lên làm cho các dây nano dễ phát triển hơn. Nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến sự hình thành của dây nano đồng. Kết quả làm rõ thêm quá trình oxy hóa của kim loại và cung cấp cái nhìn sâu hơn về quá trình tổng hợp dây nano CuO.

Từ khóa: Dây nano CuO, oxy hóa nhiệt, ứng suất, Raman.

Abstract

Copper nanowires with high density have been successfully fabricated by thermal oxidation. We investigated the effect of surface tension of the Cu substrate on the growth of CuO nanowires. Three different surfaces were used to fabricate the nanowires, namely copper foil, TEM copper grids and copper plate with small wire structures fabricated by photolithography. The obtained nanowires were characterized with scanning electron microscopy, and Raman spectroscopy. The results show that, the increased surface roughness of the metal substrate makes copper nanowires easier to grow. Temperature also affects the formation of copper nanowires. The results shed light on the oxidation process of metals and provide insight into the synthesis of copper oxides and CuO nanowires.

Keywords: CuO nanowires, thermal oxidation, tension, Raman.

1. Giới thiệu

Các cấu trúc nano oxit kim loại một chiều (1D) như dây nano, ống nano và thanh nano, đã thu hút nhiều sự chú ý do các đặc tính độc đáo và các tiềm năng ứng dụng kỹ thuật của chúng.

Hiểu rõ các cơ chế của quá trình phát triển của các dây nano là một chủ đề nghiên cứu quan trọng để cho phép kiểm soát các quá trình phát triển vật liệu nano nhằm đạt được các đặc tính và ứng dụng mong muốn. Có nhiều cách tiếp

*Corresponding Author: Nguyen Trong Tam; Department of Physics, Faculty of Basic-Fundamental Sciences, Vietnam Maritime University

Email: nguyentrongtam@vamaru.edu.vn

cận khác nhau để tạo ra vật liệu nano oxit một chiều bao gồm cả phương pháp vật lý và hóa học, chẳng hạn như phương pháp pha hơi-lông-rắn, hơi-rắn, hóa ướt và đốt điện... Các phương pháp này thường có quy trình tổng hợp tương đối phức tạp và nhiều bước. Trong khi đó, sự hình thành dây nano oxit bằng quá trình oxy hóa nhiệt trực tiếp của kim loại là một cách tiếp cận đơn giản với khả năng tạo ra oxit kim loại một chiều với quy mô lớn [1].

Một trong những dây nano oxit kim loại được sự quan tâm đặc biệt là dây nano oxit đồng. Sự hình thành dây nano CuO bằng quá trình oxy hóa đồng có tiềm năng ứng dụng rộng rãi. CuO là chất bán dẫn loại p với độ rộng vùng cấm hẹp 1,7-2,2 eV [2]. Các đặc tính thú vị của vật liệu bán dẫn loại p này có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng, bao gồm chuyển đổi năng lượng mặt trời, quang xúc tác, pin nhiên liệu, khí thải, điều khiển, vật liệu catốt trong pin lithium ion, cảm biến khí, và xúc tác dị thể cho các phản ứng chuyển hóa hydrocacbon [3].

Quá trình oxy hóa kim loại để tạo thành dây nano oxit thường yêu cầu sự phát triển tuần tự của nhiều lớp oxit song song và tiếp theo là sự phát triển của các dây nano oxit trên lớp oxit ngoài cùng [4]. Ví dụ, quá trình oxy hóa đồng tạo ra các lớp khác nhau như Cu_2O và CuO trên đế Cu. Sự phát triển của vật liệu đã được chứng minh tuân theo hàm parabol, được điều khiển bởi sự khuếch tán ra ngoài của các ion Cu. Trong khi sự phân lớp oxit có thể được hiểu từ phân tích cân bằng nhiệt động lực học, thì cơ chế điều khiển sự hình thành dây oxit đi kèm với sự phát triển lớp oxit vẫn chưa thật sự rõ ràng [5]. Một số cơ chế đã được đề xuất dựa trên các quan sát khác nhau, chẳng hạn như mô hình hơi-rắn (VS), khuếch tán ở lõi trong của các dây nano, hoặc sự khuếch tán bề mặt dọc theo các mặt của dây nano. Vì sự hình thành của các loại oxit dễ bay hơi không xảy ra tại

hiệt độ oxy hóa trung bình mà tại đó dây nano CuO phát triển, nên mô hình VS dường như không áp dụng cho sự mọc dây nano oxit. Các quan sát bằng kính hiển vi điện tử gần đây cho thấy dây nano CuO có cấu trúc lưỡng tinh thể hoặc đơn tinh thể (tức là không có ống rỗng dọc theo lõi trục của dây nano), vì vậy cơ chế khuếch tán bên trong dây cũng đang được tranh luận [6].

Thêm nữa, cơ chế thay đổi ứng suất cũng được đưa ra để hiểu sự phát triển dây nano oxit trong quá trình oxy hóa kim loại. Do thể tích phân tử khác nhau giữa các pha oxit, việc thay đổi thể tích cục bộ tạo ra ứng suất tại vùng phân cách giữa các pha oxit khác nhau, kích thích sự phát triển của dây nano oxit đi kèm với phản ứng bề mặt, thông qua thúc đẩy sự khuếch tán qua ranh giới hạt để bắt đầu tạo mầm và phát triển các dây nano oxit ở bề mặt ngoài cùng [6].

Mục đích của bài báo này là nghiên cứu chế tạo dây nano CuO bằng phương pháp oxy hóa nhiệt với mật độ cao, nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ và của ứng suất thông qua thay đổi cấu trúc bề mặt để Cu trong quá trình phát triển dây nano CuO. Nghiên cứu này cũng cung cấp thêm dữ liệu thực nghiệm để hiểu rõ hơn cơ chế hình thành dây nano đồng oxit. Nhóm thực hiện thí nghiệm với ba hệ mẫu là tám đồng thông thường (bề mặt với ứng suất tự nhiên), lưới TEM (bao gồm nhiều dây Cu đường kính nhỏ, khiến ứng suất trên bề mặt thay đổi) và bề mặt tám đồng được xử lý để tạo ra cấu trúc gồm các dây nhỏ bằng phương pháp quang khắc.

2. Thục nghiệm

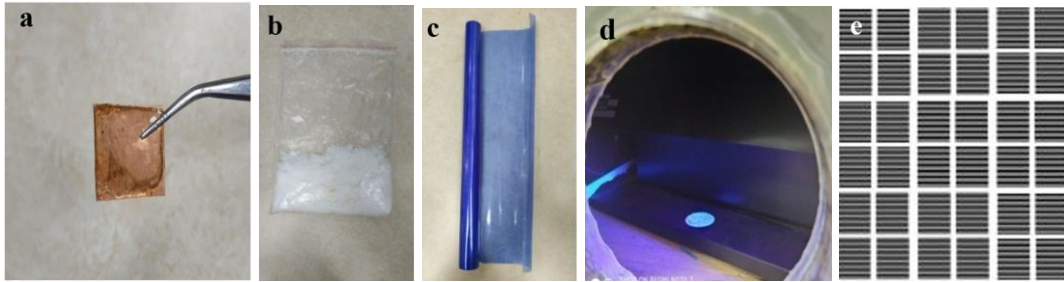
Để tạo bề mặt để đồng có cấu trúc dây nhỏ, chúng tôi dùng các dụng cụ như trên Hình 2.1.

Các dụng cụ để chế tạo mạch in gồm có đế đồng (a), muối $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (b), phim cản quang (c), nguồn tia tử ngoại (d), và mặt nạ (e). Sơ đồ chế tạo mạch in như Hình 2.2.

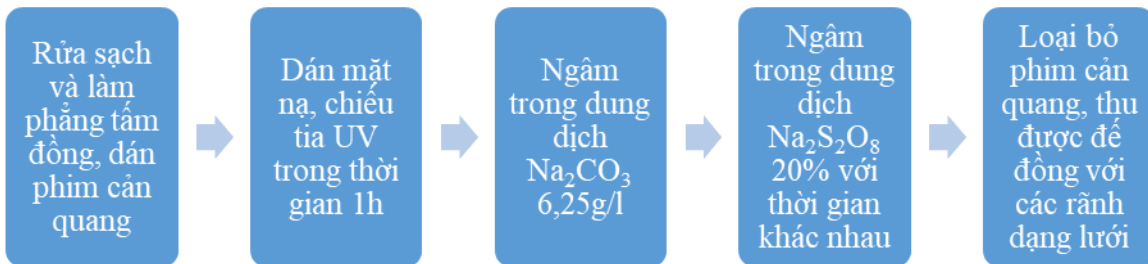
Mẫu mạch in qua các giai đoạn chế tạo như trên Hình 2.3. Hình 2.3a là tấm đồng sau khi chiếu tia UV, Hình 2.3b là tấm đồng được ăn mòn trong dung dịch muối $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Hình 2.3c là tấm đồng sau khi hoàn thành tạo hình.

Các đế đồng để hình thành dây nano là đế đồng phẳng thông thường, lưới TEM, và tấm đồng đã được tạo hình mạch in như trên Hình 2.4.

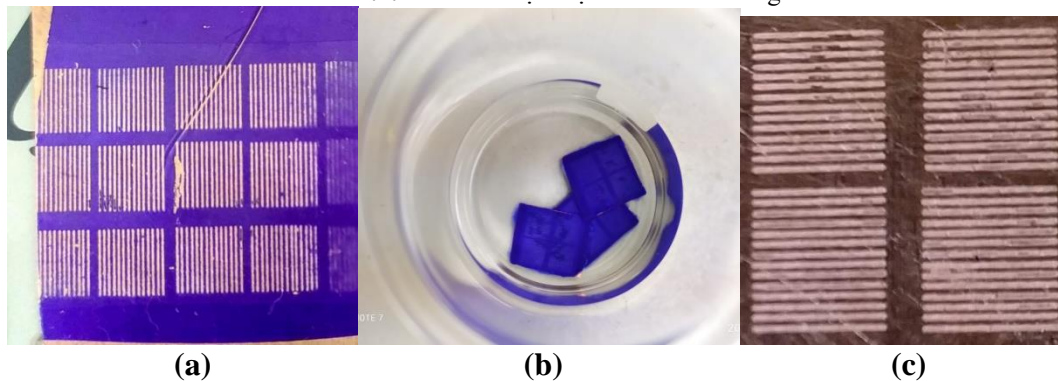
Trước khi được đem đi nung ủ để hình thành dây nano, các đế trên đều được rửa và làm sạch, loại bỏ lớp oxy hóa bên ngoài tấm đồng theo quy trình như sau: Rung siêu âm với acetone 99% trong thời gian 5 phút, rung siêu âm với ethanol 99% trong thời gian 5 phút, sau đó rửa với dung dịch axit HCl trong 10 phút.



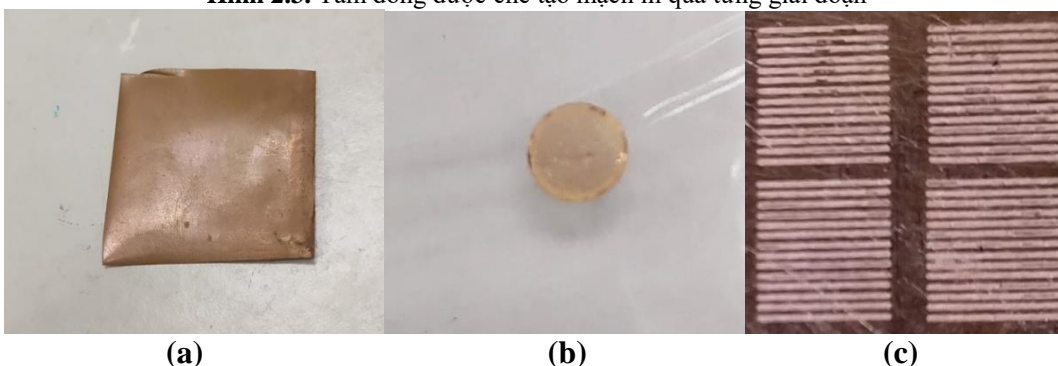
Hình 2.1. Các dụng cụ để chế tạo mạch in



Hình 2.2. Sơ đồ chế tạo mạch in trên đế đồng



Hình 2.3. Tấm đồng được chế tạo mạch in qua từng giai đoạn

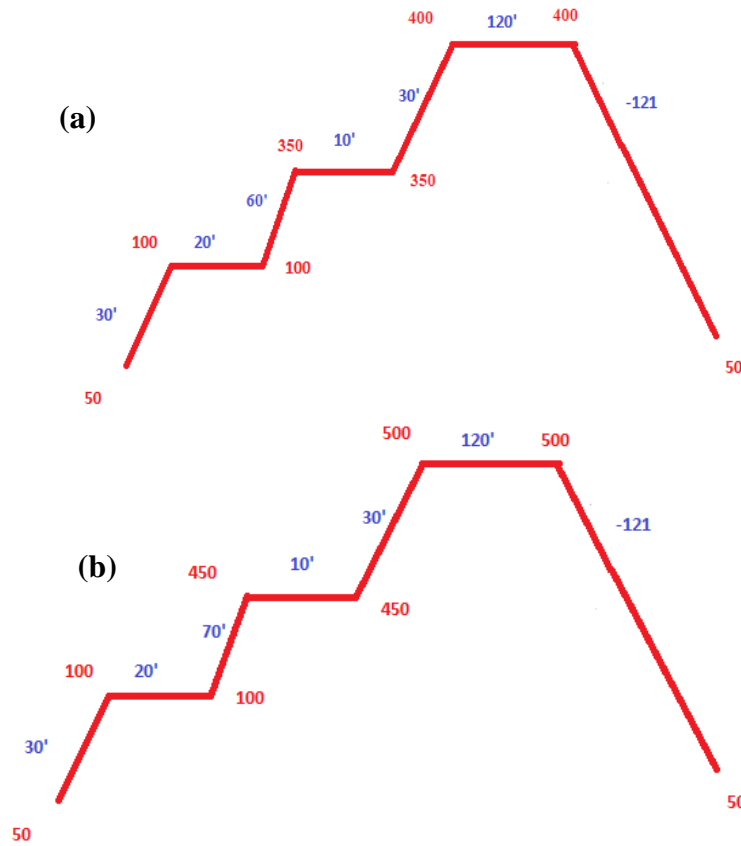


Hình 2.4. Các đế đồng để tạo dây nano, tấm đồng thường (a), lưới TEM (b), mạch in (c).

Các đế được nung ở các mức nhiệt độ khác nhau (400°C và 500°C) bằng lò nung XD-1600MT, quy trình gia nhiệt như Hình 2.5, tốc độ gia nhiệt trung bình là 3°C/phút.

Để kiểm tra sự hình thành dây nano, đánh giá sự ảnh hưởng của nhiệt độ, sự ảnh hưởng

của ứng suất bằng các đế đồng khác nhau tới sự hình thành dây nano đồng, chúng tôi sử dụng máy đo SEM (Nova NanoSEM Fei 450) và phép đo Raman (LabRAM HR800 Raman) để khảo sát vật liệu.

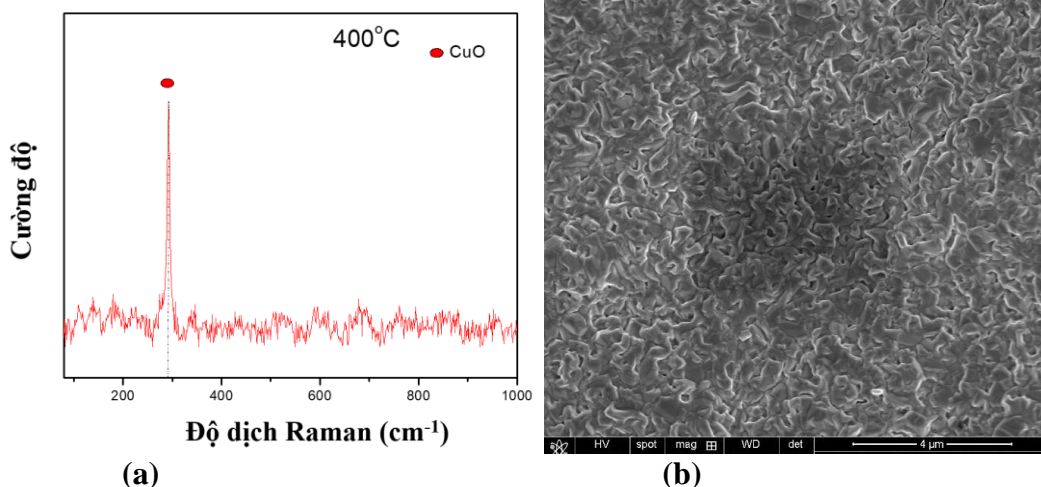


Hình 2.5. Quy trình gia nhiệt của lò nung 400°C (a) và quy trình gia nhiệt 500 °C (b)

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả phép đo Raman và ảnh SEM của đế đồng thường sau khi nung ở 400°C như Hình

3.1. Trên phổ Raman ta thấy có một mode dao động tại đỉnh 298cm^{-1} ứng với mode A_g của CuO. Trên ảnh SEM chưa thấy cấu trúc dây nano đồng.

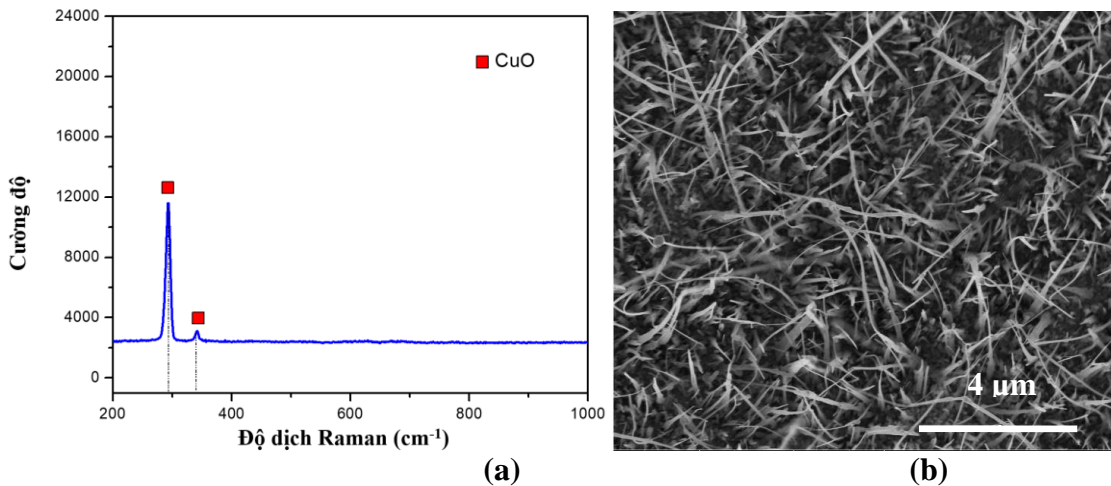


Hình 3.1. Phổ Raman (a) và ảnh SEM của đế đồng thường khi nung ở 400°C

Như vậy ở nhiệt độ 400°C, đế đồng thường chưa có sự hình thành dây nano. Sự hình thành của các dây nano được liên quan tới hai oxit bền của đồng, cụ thể là đồng I ô xit (Cu_2O) và đồng II ô xit (CuO). Theo nhóm Gerhard [7], bề mặt đồng bị oxy hóa ở 70–110°C tạo thành một lớp Cu_2O hoặc khuyết tật của nó cấu tạo Cu_3O_2 . Gia nhiệt thêm đến 200–270°C dẫn đến sự hình thành một lớp CuO bổ sung trên lớp Cu_2O . Lớp Cu_2O thường dày hơn lớp CuO và các tinh thể trong lớp Cu_2O cũng lớn hơn trong CuO . Các dây nano hình thành trên bề mặt ở nhiệt độ từ 300°C đến 700°C. Thông thường, nhiệt độ cao hơn dẫn đến tăng đường kính, trong khi thời

gian phát triển dài hơn dẫn đến tăng tỷ lệ hình dạng (chiều dài/đường kính). Trong thí nghiệm của chúng tôi, ở nhiệt độ 400°C vẫn chưa có sự hình thành dây nano trên đế đồng thường, có thể là do với nhiệt độ thấp, lượng đồng khuếch tán qua biên các hạt chưa đủ để tạo thành dây nano CuO .

Kết quả đo phổ Raman và ảnh SEM của đế đồng sau khi nung ở 500°C như trên Hình 3.2. Trên ảnh SEM ta thấy đã xuất hiện các dây nano đồng, một số vùng trên mẫu có mật độ dây nhỏ, tức là mật độ dây chưa đều. Trên phổ Raman, ta thấy có đỉnh 298cm^{-1} và 343cm^{-1} lần lượt ứng với hai mode A_g và B_g của CuO [8].



Hình 3.2. Phổ Raman (a) và ảnh SEM (b) của đế đồng thường sau khi nung ở nhiệt độ 500°C

Theo Yu [9] và Chen [10], điện trường bên trong một thanh nano có tỷ lệ hình dạng lớn dưới sự kích thích của laze có bước sóng ngắn hơn đường kính của dây nano sẽ không đáng kể nếu laze được phân cực vuông góc với trục dài của dây nano. Do đó, cường độ của các đỉnh Raman A_g và $B_g^{(1)}$ được tăng cường bởi thành phần điện trường dọc theo trục dài của dây nano, trong khi mode $B_g^{(2)}$ gần như bị triệt tiêu trong phổ Raman của các dây nano trong nghiên cứu này. Kết quả cho thấy tỷ số cường độ giữa A_g và đỉnh $B_g^{(2)}$ có thể được sử dụng như một tham số mô tả định tính tỷ lệ hình dạng của dây nano CuO . Cường độ mode A_g cao hơn mode B_g chứng tỏ dây CuO được định

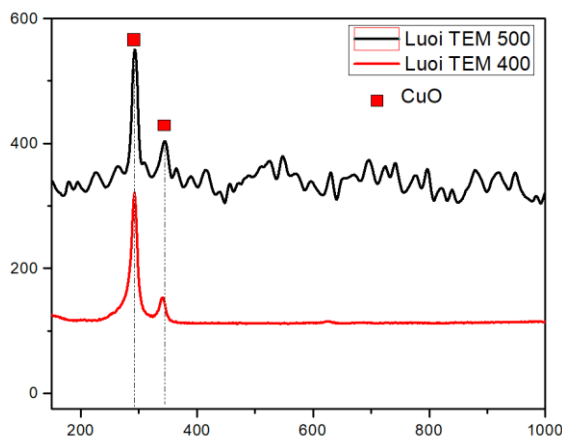
hướng tốt hơn và trong cấu trúc tinh thể của CuO có sự phân cực mạnh.

Kết quả đo Raman với lưới TEM sau khi nung ở 400°C và 500°C như Hình 3.3. Hình 3.4 là ảnh SEM của lưới TEM sau khi nung ở 400°C và 500°C. Phổ Raman cho thấy với lưới TEM ở 400°C và 500°C đều có hai đỉnh phổ ở mode A_g và B_g , trong đó cường độ ứng với mode A_g đều lớn hơn với mode của B_g . Kết hợp với ảnh SEM cho thấy đã có sự hình thành dây nano đồng ở cả hai nhiệt độ.

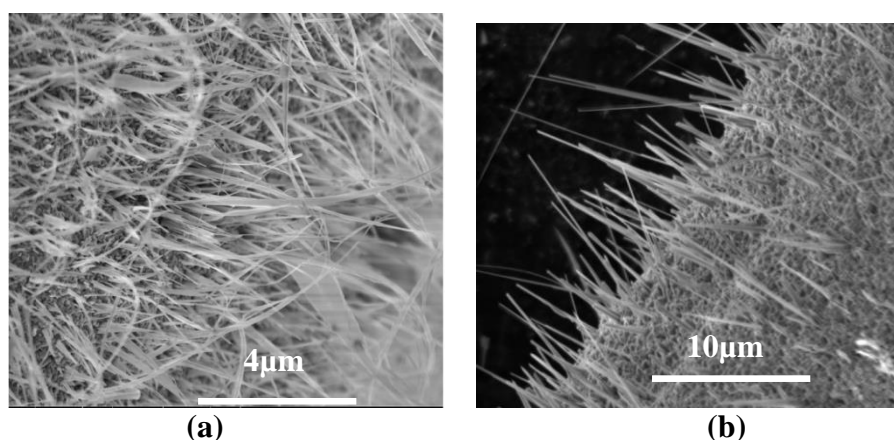
Như vậy ở 400°C đế đồng thông thường không mọc được dây nano nhưng với lưới TEM thì ở nhiệt độ 400°C đã có sự hình thành dây

nano đồng với mật độ lớn, dài. Điều này chứng tỏ ứng suất thay đổi ở lưới TEM đã giúp cho

quá trình hình thành dây nano được dễ dàng hơn.



Hình 3.3. Phổ Raman của lưới TEM sau khi ủ ở 400°C và 500°C



Hình 3.4. Ảnh SEM của lưới TEM sau khi nung ủ ở 400°C (a) và 500°C (b).

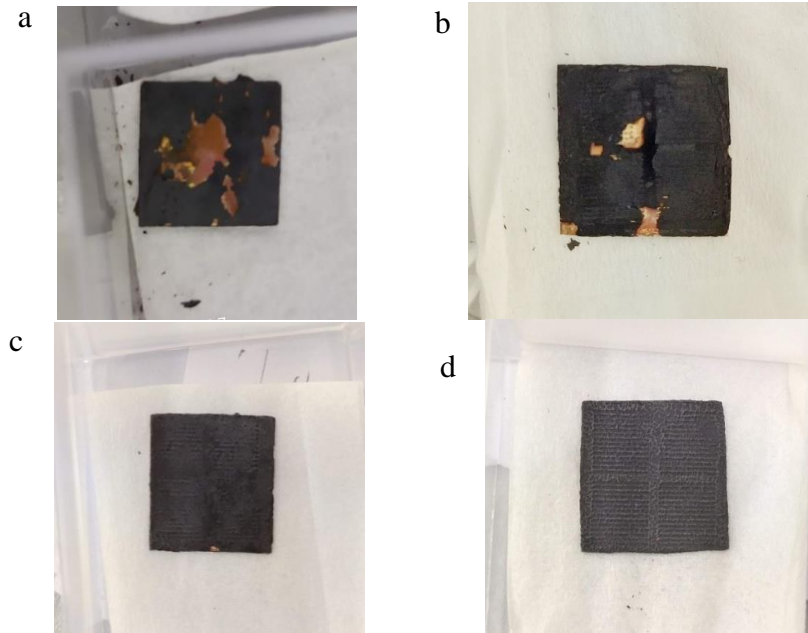
Ảnh SEM ở 500°C và 400°C của lưới TEM cho thấy với nhiệt độ 500°C sự định hướng của dây nano tốt hơn. Điều này cho thấy ứng suất và nhiệt độ đã ảnh hưởng đến sự phát triển của các dây nano. Sự gia tăng thể tích trong quá trình oxy hóa và sự không phù hợp mạng tinh thể tương ứng của hai pha tạo ra ứng suất tại mặt phân cách đồng-Cu₂O. Sự giãn nở nhiệt khác nhau của đế Cu và màng đồng oxit cũng có thể tạo ra ứng suất ảnh hưởng đến tăng trưởng dây nano. Việc uốn cong các lá đồng dẫn đến các hạt mầm oxit lớn hơn ở bên nén và nhỏ hơn ở bên dãn. Điều này làm giảm sự phát triển của dây nano ở phía có ứng suất nén và thúc đẩy nó ở phía có ứng suất kéo. Để phát triển, các nguyên tử đồng phải xuyên qua hai lớp màng oxit để đến dây nano. Sự khuếch tán

qua biên hạt được coi là đóng góp chính vào quá trình vận chuyển này [11]. Hệ quả là một số lớn biên hạt sẽ dẫn đến tăng sự khuếch tán và do đó làm tăng sự phát triển của dây nano. Việc tăng độ cong bề mặt của đế đồng dẫn đến sự tạo thành nhiều hạt hơn, điều này biểu hiện ở việc số lượng dây nano tăng lên trên các bề mặt như vậy. Kết quả này phù hợp với kết quả của các nhóm nghiên cứu khác như nhóm Gerhard [7], Mema [12], Yuan [13].

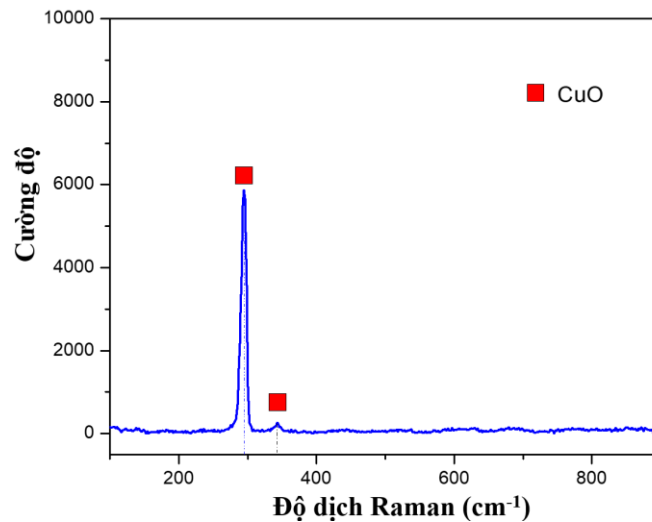
Đây là kết quả định hướng cho việc chế tạo dây nano đồng trên bản mạch in vì trên đế mạch in có các rãnh tương tự như lưới TEM nhưng kích thước lớn hơn. Để đồng bản mạch in được nung với nhiệt độ 500°C và tốc độ gia nhiệt được nâng lên là 5°C/phút.

Hình 3.5 là hình ảnh các đế đồng sau khi nung ở nhiệt độ 500°C : Hình **Hình3.5a** là đế đồng thường, Hình 3.5b là đế đồng dạng mạch in với thời gian ăn mòn là 1,5h, Hình 3.5c là đế

đồng dạng mạch in với thời gian ăn mòn 2h, Hình **Hình3.5d** là đế đồng dạng mạch in với thời gian ăn mòn 3h.



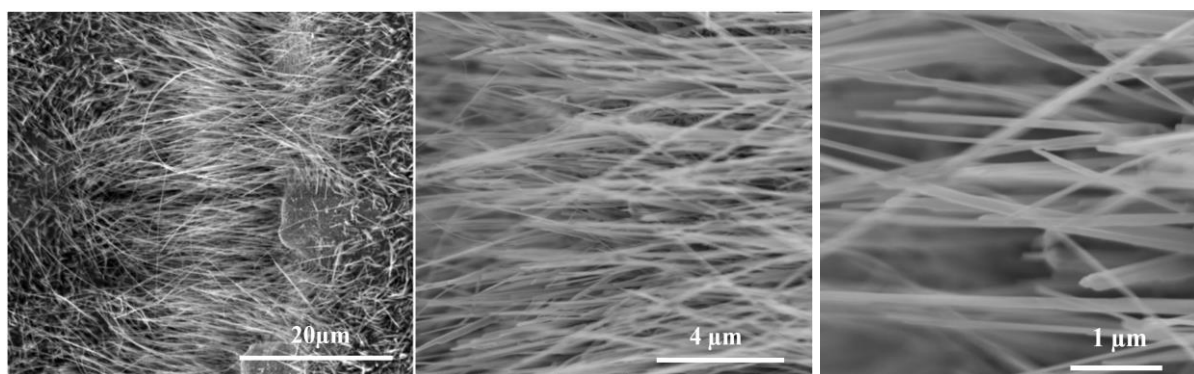
Hình 3.5. Đế đồng thường và đế đồng mạch in với thời gian ăn mòn khác nhau sau khi nung ở 500°C



Hình 3.6. Kết quả đo phổ Raman của đế đồng dạng mạch in với thời gian ăn mòn 3h

Ta thấy rằng việc tạo hình bằng mạch in ảnh hưởng tới độ bền của lớp CuO trên bề mặt đế đồng. Với đế đồng bằng mạch in lớp CuO đỡ bị bong tróc hơn so với tấm đồng thường. Kết quả cũng cho thấy khi thời gian ăn mòn trong quá trình tạo hình mạch in trên đế đồng tăng lên thì lớp CuO cũng bền vững hơn.

Hình 3.6 là phổ Raman của đế đồng dạng mạch in với thời gian ăn mòn 3h. Ta thấy có hai đỉnh ứng với mode A_g và B_g của CuO. Cường độ ứng với mode A_g lớn hơn so với mode B_g , điều này cho thấy dây nano CuO được định hướng tốt. Hình 3.7 là ảnh SEM của đế đồng dạng mạch in với thời gian ăn mòn 3h sau khi nung ở 500°C .



Hình 3.7. Ảnh SEM của đế đồng dạng mạch in với thời gian ăn mòn 3h sau khi nung ủ ở 500°C

Kết quả ảnh SEM cho thấy mật độ dây nano đồng rất lớn, số lượng dây nhiều, các dây được định hướng rất tốt. Mật độ dây lớn hơn nhiều so với đế đồng thông thường, chứng tỏ việc có các rãnh tạo ra thay đổi ứng suất trên bề mặt giúp tăng sự phát triển dây nano, điều này phù hợp với kết quả lưới TEM so với đế đồng thông thường.

4. Kết luận

Dây nano đồng với mật độ và số lượng lớn đã được chế tạo thành công bằng phương pháp oxy hóa nhiệt. Chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của ứng suất bề mặt của đế Cu lên sự hình thành các dây nano CuO. Dùng đế đồng lưới TEM và bản mạch in làm thay đổi ứng suất bề mặt đã làm tăng mật độ dây nano CuO. Ứng suất và nhiệt độ thúc đẩy sự khuếch tán ra bên ngoài của các ion Cu thông qua biên hạt và do đó thúc đẩy sự hình thành dây nano CuO. Kết quả này góp phần hiểu biết về các cơ chế oxy hóa của Cu và giúp ta có thể điều khiển quá trình hình thành dây nano oxit. Việc chế tạo thành công dây nano đồng với mật độ lớn trên diện tích rộng hứa hẹn được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như pin mặt trời, cảm biến có độ nhạy cao...

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: DT21-22.89.

Tài liệu tham khảo

- [1] R. S. Cai, L. Yuan, M. H. Zhang, G. W. Zhou, and Y. Q. Wang, 2014, "Thermal oxidation mechanism of CuO nanowires and layered copper oxides structure," *Adv. Mater. Res.*, vol. 926–930, pp. 3–6.
- [2] Q. Zhang *et al.*, 2014, "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 208–337.
- [3] C. C. Moise *et al.*, 2021, "On the growth of copper oxide nanowires by thermal oxidation near the threshold temperature at atmospheric pressure," *J. Alloys Compd.*, vol. 886, 161130.
- [4] R. Sondors *et al.*, 2020, "Size distribution, mechanical and electrical properties of CuO nanowires grown by modified thermal oxidation methods," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, 1051.
- [5] J. Shi *et al.*, 2020, "Synergistic effects on thermal growth of CuO nanowires," *J. Alloys Compd.*, vol. 815, p. 152355.
- [6] L. Xiang, J. Guo, C. Wu, M. Cai, X. Zhou, and N. Zhang, 2018, "A brief review on the growth mechanism of CuO nanowires via thermal oxidation," *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 16, pp. 2264–2280.
- [7] G. Fritz-Popovski, F. Sosada-Ludwikowska, A. Köck, J. Keckes, and G. A. Maier, 2019, "Study of CuO Nanowire Growth on Different Copper Surfaces," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13.
- [8] T. H. Tran *et al.*, 2018, "Effect of annealing temperature on morphology and structure of CuO nanowires grown by thermal oxidation method," *J. Cryst. Growth*, vol. 505, pp. 33–37.
- [9] T. Yu, X. Zhao, Z. X. Shen, Y. H. Wu, and W. H. Su, 2004, "Investigation of individual CuO nanorods by polarized micro-Raman scattering," *J. Cryst. Growth*, vol. 268, no. 3-4 SPEC. ISS., pp. 590-595.
- [10] J. T. Chen *et al.*, 2008, "CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route," *J. Alloys Compd.*, vol. 454, no. 1–2, pp. 268–273.
- [11] S. H. Mohamed and K. M. Al-Mokhtar, 2018, "Characterization of Cu₂O/CuO nanowire arrays synthesized by thermal method at various temperatures," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 7, p. 493.
- [12] R. Mema, L. Yuan, Q. Du, Y. Wang, and G. Zhou, 2011, "Effect of surface stresses on CuO nanowire growth in the thermal oxidation of copper," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 512, no. 1–3, pp. 87–91.
- [13] L. Yuan and G. Zhou, 2012, "Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, pp. 205–209.

