



## Nghiên cứu chế tạo màng hỗn hợp $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ trên nền kim loại nhôm làm vật liệu cách điện và truyền nhiệt

### Study of making the $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ membrane mixture on aluminum metal base as insulation and heat transfer material

Mai Hữu Thuấn<sup>1\*</sup>, Trần Mạnh Hải<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

\*Email: [thuan.maihuu@hust.edu.vn](mailto:thuan.maihuu@hust.edu.vn)

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

#### ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 15/8/2021

Published: 20/8/2021

#### Keywords:

The antimon-doped  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  insulating material, system on aluminum metal base

#### ABSTRACT

$\text{SnO}_2$  materials are attracting the attention of many scientists, because nano-sized  $\text{SnO}_2$  materials are applied to sensor, new energy, semiconductors field, etc. A typical application when coating  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  on aluminum substrates is as a thermally conductive insulating material for electronic components such as IC cooling, microprocessors, leds, .... When changing factors such as pH solution, dipping time, calcination and calcination temperature, the structure and morphology also change, leading to changes in physico-chemical properties. The research on synthesizing nano  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  (0.6%) by hydrothermal method brings very good results because this material has both insulating ability and high chemical and electrochemical strength, low toxicity to environment. Aluminum base is a material with mechanical strength (plasticity, malleability), high chemical resistance, good heat dissipation. When coated with  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  on an aluminum base, this material can become a heatsink integrated board for accessories and electronic equipment (resistance value from  $5 \div 15\text{M}\Omega$ , thermal conductivity reaching 93.4% efficiency).

#### Giới thiệu chung

Nghiên cứu các tính chất và chế tạo các loại vật liệu mới từ oxit kim loại đang là một trong các hướng nghiên cứu có nhiều triển vọng trong tương lai. Trong các vật liệu oxit kim loại có nhiều ứng dụng, oxit thiếc ( $\text{SnO}_2$ ) đang được nghiên cứu rất nhiều trên thế giới và đã đạt được những kết quả khả quan.

Với các tính chất như trơ với môi trường, độ rộng vùng cấm lớn, độ cứng cao, giá thành rẻ, không độc

hại...thì vật liệu bán dẫn  $\text{SnO}_2$  thuần và pha tạp đã và đang có rất nhiều ứng dụng và sự quan tâm nghiên cứu.  $\text{SnO}_2$  cấu trúc nano sử dụng trong cảm biến khí, làm chất xúc tác trong tổng hợp chất hữu cơ. Đặc biệt, những tính chất mới như truyền nhiệt, cách điện của vật liệu  $\text{SnO}_2$  có cấu trúc nano đã làm tăng thêm khả năng ứng dụng đa dạng của loại vật liệu này.

Màng hỗn hợp oxit oxit thiếc, antimon ( $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) có thể chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như: sol – gel, bốc bay nhiệt, lắng

động hóa học, thủy nhiệt,... Ở bài báo cáo này, nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp nhúng phủ - nhiệt phân với các ưu điểm như: dễ thực hiện, giá thành rẻ, không yêu cầu môi trường đặc biệt

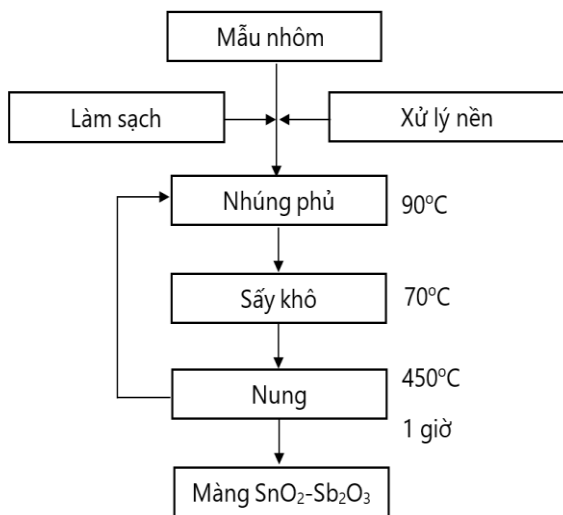
**Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu**

**Chế tạo màng hỗn hợp SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Mẫu nhôm sử dụng có kích thước 60 x 10 mm, thực hiện theo sơ đồ hình 2.1. Bề mặt mẫu được tẩy rửa, đánh bóng bằng giấy ráp nước của Nhật (để làm sạch lớp oxit trên bề mặt).

Sau khi làm sạch cơ học, mẫu vật được rửa sạch bằng xà phòng, rửa nước, tráng nước cất, tẩy hóa học trong dung dịch cồn rồi lại được rửa sạch và sấy khô.

Mẫu nhôm sau khi làm sạch được xử lý nền bằng dung dịch axit oxalic 20% ở nhiệt độ 90°C trong 1 giờ. Sau đó được rửa sạch bằng nước, tráng nước cất, lau khô.



Hình 2.1: Sơ đồ quy trình chế tạo màng phủ SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên nền kim loại nhôm

Dung dịch tạo màng SnO<sub>2</sub>: hòa tan 155g/l SnCl<sub>4</sub> vào isopropanol, thêm isopropanol đến gần vạch định mức 1000 mL rồi lắc đều, sau đó thêm (5g, 10g, 15g) SbCl<sub>3</sub> (thành phần khối lượng dd SbCl<sub>3</sub> đầu vào tương ứng cho ba mẫu là: 0,3%; 0,6%; 0,9%) vào dung dịch trên, khuấy đều đến khi dung dịch tan. Điều chỉnh pH bằng 1,5 bằng dung dịch Hcl 20% để tránh sự thủy phân của muối.

Mẫu sau khi rửa sạch được nhúng trong dung dịch tạo màng trong 5 phút ở 90°C rồi sấy khô mẫu rồi nung mẫu trong lò nung ở nhiệt độ 450 °C trong 1 giờ. Mẫu sau khi nung được quay lại quá trình nhúng phủ cho lần tạo màng tiếp theo. Mẫu thí nghiệm được lặp đi lặp lại quá trình tạo màng 5 lần

theo các vị trí nhúng phủ chồng lớp khác nhau từ L1-L5 (hình 3.1).

**Kỹ thuật và các phương pháp khảo sát sử dụng**

*Phương pháp 4 mũi dò*

Mục đích của phương pháp 4 mũi dò là để đo điện trở suất của bất kỳ vật liệu bán dẫn nào. Nó có thể đo mẫu vật số lượng lớn hoặc màng mỏng, với mỗi loại mẫu sẽ có phép tính khác nhau. Hệ đo 4 mũi dò bao gồm 4 đầu kim loại vonfram đặt cách đều nhau với bán kính hữu hạn.

*Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)*

Phương pháp nhiễu xạ tia X được ứng dụng rộng rãi trong khoa học vật liệu và nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Phương pháp này cho phép xác định nhanh, chính xác các pha tinh thể, định lượng pha tinh thể và kích thước tinh thể trung bình với độ tin cậy cao.

*Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)*

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong việc nghiên cứu hình thái bề mặt của mẫu, nhất là với các nghiên cứu mẫu màng mỏng.

*Phương pháp khảo sát đặc trưng nhiệt*

Tổng quát đối với vách có n lớp:

$$Q = \frac{t_{T_1} - t_{T_2}}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}} \cdot F \cdot T$$

Trong đó:

n: số lớp tường.

i: số thứ tự của tường t<sub>T1</sub> và t<sub>T2</sub> là nhiệt độ của 2 lớp ngoài cùng (t<sub>T1</sub> > t<sub>T2</sub>).

Nhiệt độ các lớp tiếp xúc được tính như sau:

$$t_1 = t_{T_1} - \frac{q\delta_1}{\lambda_1}; t_2 = t_1 - \frac{q\delta_2}{\lambda_2} = t_{T_2} + \frac{q\delta_3}{\lambda_3}$$

Hiệu suất truyền nhiệt:

$$h = 100\% \cdot Q_{ich} / Q_{tp} = 100\% \cdot N_2 / N_1$$

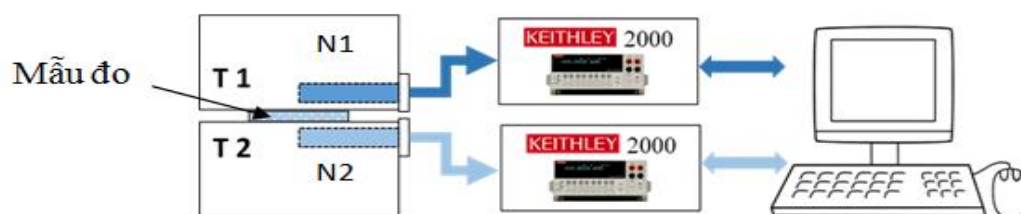
Hệ đo độ dẫn nhiệt của mẫu được chế tạo từ hai khối trụ kim loại (Cu) N<sub>1</sub> là nguồn nhiệt và N<sub>2</sub> là nguồn nhận nhiệt, có Φ = 40mm. Bề mặt tiếp xúc của N<sub>1</sub> và N<sub>2</sub> được gia công mài bóng để tiếp xúc tốt, khả năng truyền nhiệt là tốt nhất.

Sát bề mặt tiếp xúc của N<sub>1</sub> và N<sub>2</sub> ta khoan một lỗ nhỏ để lắp cặp nhiệt để đo nhiệt độ T<sub>1</sub> và T<sub>2</sub> của

chúng bằng các Keithley 2000 có cấp chính xác đến 0,01K.

Để khảo sát quá trình truyền nhiệt ta thay đổi nhiệt độ  $T_1$  theo thời gian nhờ  $N_1$  được gắn các thanh điện trở nhiệt nuôi bằng nguồn có điều khiển. Mẫu vật cần đo với kích thước 60x10mm có độ dày 1mm được đặt vào giữa hai mặt mài nhẵn của  $N_1$  và  $N_2$  (lớp phủ đặt tiếp xúc nguồn  $N_1$ ).

Khi tăng hay giảm nhiệt độ  $T_1$  trên bản  $N_1$  kéo theo sự thay đổi của  $T_2$  trên bản  $N_2$ , từ đó các số liệu của  $T_1$  và  $T_2$  ở điều kiện cân bằng được đưa vào máy tính để xử lý và độ dẫn nhiệt của mẫu đo có thể được xác định. Thực hiện hai quá trình khi có mẫu ta được nhiệt độ  $T_2$  và khi không có mẫu ta được nhiệt độ  $T_2'$ .

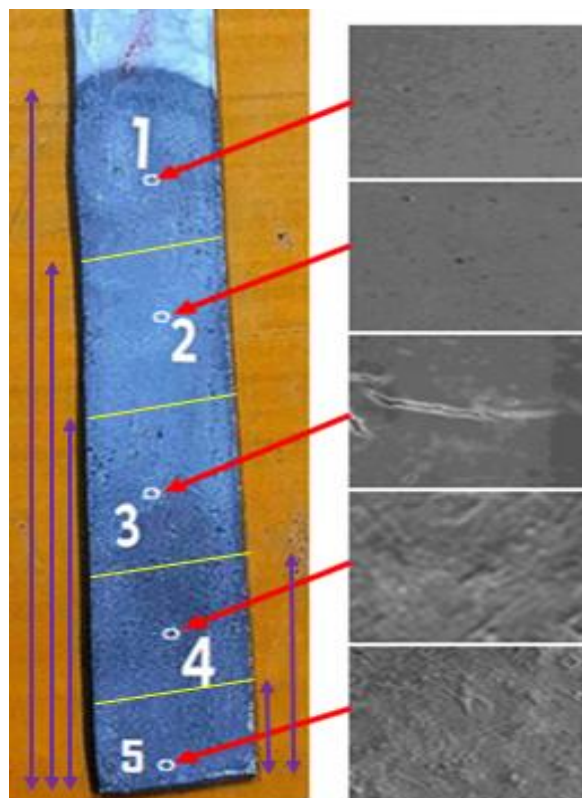


Hình 2.2: Sơ đồ mạch đo đặc trưng nhiệt

## Kết quả và thảo luận

### Kết quả chế tạo màng hỗn hợp $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ trên nền nhôm

Màng hỗn hợp  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  trên nền kim loại nhôm (Al) được chế tạo theo quy trình hình 2.1. Chụp hình thái cấu trúc bề mặt trên hiển vi quang học kết nối camera. Kết quả thu được trên hình 3.1, 3.2



Hình 3.1: Hình thái cấu trúc bề mặt mẫu vật liệu sau khi tạo lớp phủ



Hình 3.2: Ảnh kim tương bề mặt và mặt cắt ngang của mẫu kim loại nhôm sau 1 lần nhúng phủ (độ phóng đại 200 lần và 500 lần)

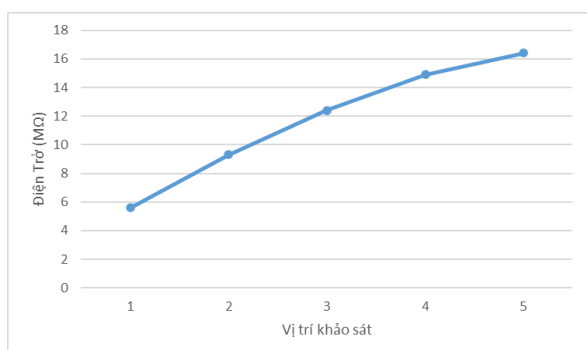
Ta thấy sau khi nhúng bề mặt mẫu nhôm (1cm) vào dung dịch, trên bề mặt đã xuất hiện một lớp màng phủ khá đồng đều và sít đặc. Lớp màng phủ quan sát được khá mịn, đồng đều, có xuất hiện một số vết vi nứt với độ rộng lớn nhất khoảng 0,5 mm trên bề mặt (3). Kết quả này cũng cho thấy màng oxit  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  phủ trên bề mặt nhôm không bị hiện tượng crack-mud (nứt gãy bề mặt) như 1 số tài liệu đã công bố [7, 9, 10]. Kết quả chụp kim tương bề mặt và mặt cắt ngang của mẫu kim loại nhôm sau 1 lần nhúng phủ (hình 3.2) cho thấy có các vết lõm trên bề mặt mẫu nhưng không sâu và tương đối đồng đều trên bề mặt nền. Điều này chứng tỏ đã có phản ứng giữa dung dịch tạo màng với nền nhôm. Lặp lại theo quy trình trên với 4 lần tiếp theo, mỗi lần nhúng sâu thêm 1 cm.

### Kết quả khảo sát tính chất điện

Đo điện trở của vật liệu sau khi ủ màng tại 5 vị trí – tương ứng với số lần nhúng phủ tạo màng được đánh dấu trên hình 3.1, kết quả được trình bày ở bảng 3.1.

Bảng 3.1: Tính chất điện của màng hỗn hợp SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên nền nhôm

Vị Trí	L1	L2	L3	L4	L5
Điện Trở (MΩ)	5.6	9.3	12.4	14.9	16.4



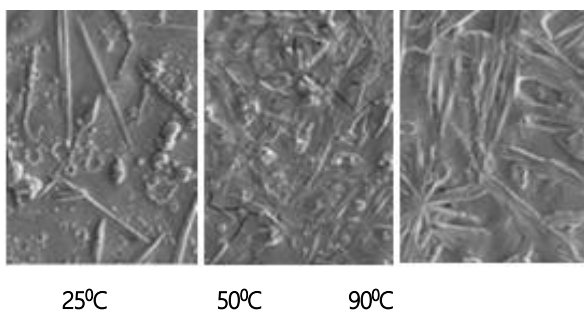
Hình 3.3: Điện trở tại các vị trí lần nhúng phủ

Ta thấy giá trị điện trở tăng dần (từ 5.6 đến 16,4M Ω) về phía cuối của mẫu thí nghiệm. Nguyên nhân là do các lớp phủ xếp chồng lên nhau ở các lần thí nghiệm. Sự tăng điện trở không tuyến tính: do các lớp phủ phía trong ngăn cản dung dịch nhúng với nền nhôm và một lý do khác nữa là dung dịch nhúng có giảm nồng độ một chút so với các lần nhúng trước đó. (quan sát bằng mắt thường ta cũng thấy phía dưới của mẫu có nhiều lần nhúng nên có màu sắc đậm hơn hình 3.1. Với các giá trị điện trở trên, đủ lớn để làm lớp cách điện cho Led và các linh kiện điện tử trên bo mạch.

**Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của lớp phủ**

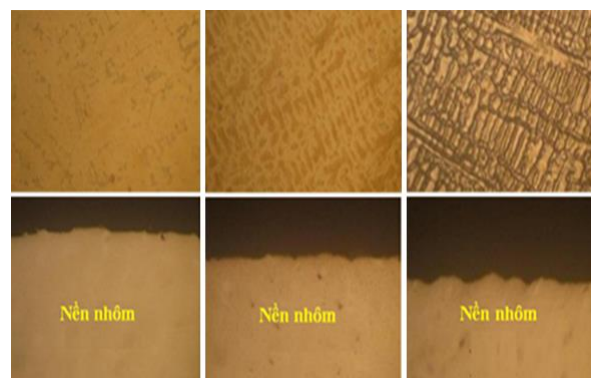
*Ảnh hưởng của nhiệt độ nhúng phủ tới hình thái cấu trúc và tính chất của màng*

Tiến hành thí nghiệm tiếp theo với thời gian nhúng phủ thứ tự là 25°C, 50°C, và 90°C, sau đó quan sát hình thái bề mặt (hình 3.4).



Hình 3.4: Ảnh hưởng của nhiệt độ nhúng phủ đến hình thái cấu trúc bề mặt của lớp phủ trên nền nhôm (độ phóng đại 40 lần)

Từ hình 3.4 cho thấy khi nhúng phủ tạo màng ở 25°C, nung ở 450°C trong thời gian 1 giờ: bề mặt màng khá xốp và kém đồng đều. Khi tăng nhiệt độ nhúng phủ lên 50°C, bề mặt màng bằng phẳng hơn. Tuy nhiên, khi nhúng phủ tạo màng ở 90°C, bề mặt màng bắt đầu xuất hiện những vết lõm khá sâu. Điều này có thể do khi tăng nhiệt độ nhúng phủ, tốc độ phá vỡ cấu trúc nền do quá trình ăn mòn tăng nên các vết lõm do ăn mòn bề mặt sâu hơn. Tiến hành chụp kim tương bề mặt và mặt cắt đứng (hình 3.5) để xác định cấu trúc liên kết giữa màng và nền.

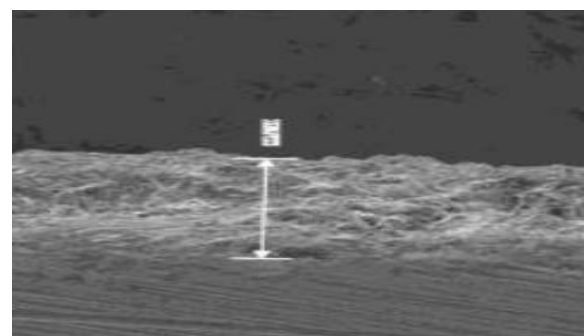


Hình 3.5: Ảnh hưởng của nhiệt độ nhúng phủ tới bề mặt và cấu trúc liên kết của lớp phủ 25°C, 50°C, và 90°C (độ phóng đại 200 lần và 500 lần)

Bảng 3.2: Chiều cao chân bám tại các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ nhúng phủ (°C)	25	50	90
Chiều cao chân bám (μm)	2,1	3,5	5,8

Từ hình 3.5 và bảng 3.2 cho thấy ở 25°C, bề mặt nền gần như không thay đổi (chiều cao chân bám chỉ đạt 2,1 μm).



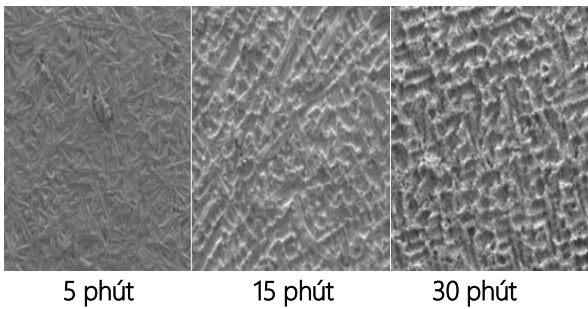
Hình 3.6: Chiều cao chân bám

Nhưng khi tăng nhiệt độ nhúng phủ lên 50°C và 90°C bề mặt nền đã thay đổi rõ rệt, đặc biệt là ở nhiệt độ nhúng phủ 90°C. Ở nhiệt độ này trên bề mặt nền đã xuất hiện những vết lõm sâu (5,8 μm) và khá đồng đều trên bề mặt nền do sự ăn mòn của dung dịch tạo màng với nền. Như vậy nhiệt độ

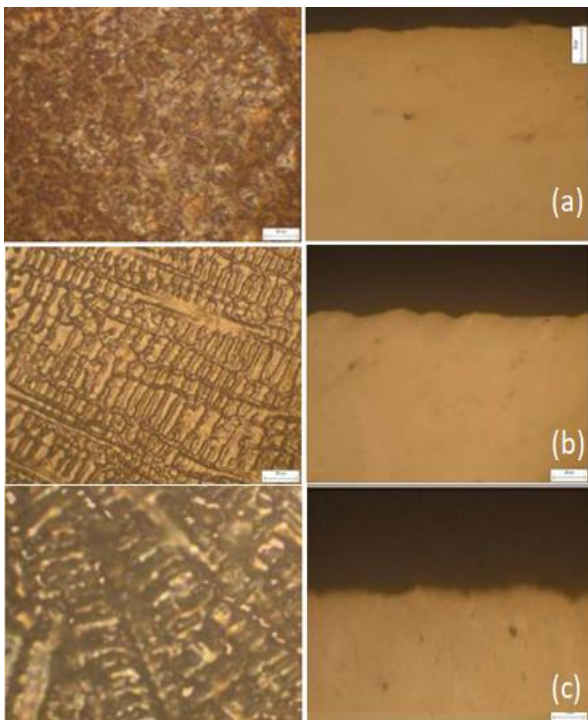
nhúng phủ càng cao, độ sâu chân bám càng lớn, độ bám dính của màng với nền càng tăng. Khi nhúng phủ nhiều lần lớp phủ sẽ có cấu trúc khít, bền chắc đảm bảo tính kết dính của lớp phủ và thể hiện được tính chất của vật liệu nhúng phủ ( hình 3.6).

*Ảnh hưởng của thời gian nhúng phủ tới cấu trúc và độ bền của lớp phủ*

Tiến hành nhúng phủ tạo màng các mẫu tạo màng ở 90°C, nung ở 450°C trong 1 giờ với thời gian nhúng phủ thay 5 phút, 15 phút, 30 phút. Kết quả trên hình 3.7



Hình 3.7: Ảnh hưởng của thời gian nhúng phủ tới hình thái bề mặt của màng (độ phóng đại 40 lần)



3 phút (a), 5 phút (b) và 15 phút (c).

Hình 3.8: Ảnh kim tương bề mặt và mặt cắt đứng của mẫu nhúng phủ trong (độ phóng đại 200 và 500 lần)

Kết quả ở hình 3.7 cho thấy thời gian nhúng phủ có ảnh hưởng khá nhiều tới hình thái cấu trúc lớp

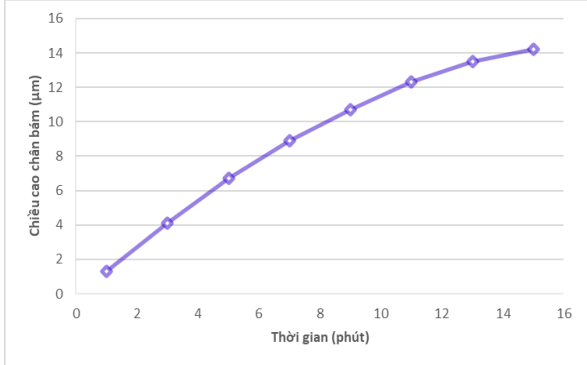
màng. Thời gian nhúng phủ càng lâu thì bề mặt càng xuất hiện những vết lõm sâu và rộng, nền bị phá vỡ càng nhiều (ăn mòn nền càng diễn ra mạnh). Trong khoảng thời gian nhúng phủ từ 5 - 30 phút, nhúng phủ trong 5 phút có bề mặt màng tương đối đồng đều, vết lõm không quá sâu có thể đảm bảo cho màng bám được tốt trên nền. Nhưng khi tăng thời gian nhúng phủ lên 15 phút, bề mặt của màng xuất hiện nhiều chỗ lõm và vết lõm sâu hơn khá nhiều so với khi nhúng phủ ở 5 phút. Đặc biệt khi nhúng phủ trong thời gian 30 phút, có thể thấy trên bề mặt xuất hiện những vết lõm khá sâu và đều trên khắp bề mặt, làm cho bề mặt quá gồ ghề không đảm bảo độ bền cơ lý nên ta chỉ xét độ nhám bề mặt và sự biến đổi của bề mặt khi thay đổi thời gian nhúng 3 phút, 5 phút và 15 phút được khảo sát kim tương bề mặt và mặt cắt đứng của mẫu. Kết quả như trên hình 3.8.

Từ hình 3.8, có thể thấy khi thời gian nhúng phủ thay đổi thì bề mặt cũng như độ sâu chân bám của lớp màng cũng thay đổi. Thời gian nhúng phủ càng lâu thì độ sâu và độ rộng của chân bám càng lớn, điều này có thể do khi nhúng phủ lâu hơn, độ ăn mòn càng lớn tạo ra các vết lõm sâu, rộng dẫn đến một lượng lớn dung dịch tạo oxit chứa nhiều ở đó. Khi tiến hành nhiệt phân tạo ra lớp oxit không đồng đều làm cho bề mặt mẫu có nhiều chỗ gồ ghề hơn so với mẫu có thời gian nhúng phủ ngắn hơn. Có thể thấy thời gian nhúng phủ càng tăng thì độ sâu chân bám càng tăng, với mẫu được nhúng phủ trong thời gian 5 phút, bề mặt cắt đứng cho thấy chân bám có chiều cao khoảng 6,7  $\mu\text{m}$  (bảng 3.3 và hình 3.9) và xuất hiện tương đối đồng đều. Tuy nhiên khi thời gian nhúng kéo dài đến 15 phút thì chiều rộng và chiều cao của chân bám quá lớn (14,2  $\mu\text{m}$ ) làm giảm độ bền của lớp màng phủ, sẽ tăng điện trở và làm giảm khả năng truyền nhiệt của vật liệu.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của thời gian nhúng phủ đến chiều cao chân bám

Thời gian nhúng phủ (phút)	Chiều cao chân bám ( $\mu\text{m}$ )
1	1.3
3	4.1
5	6.7
7	8.9
9	10.7

11	12.3
13	13.5
15	14.2

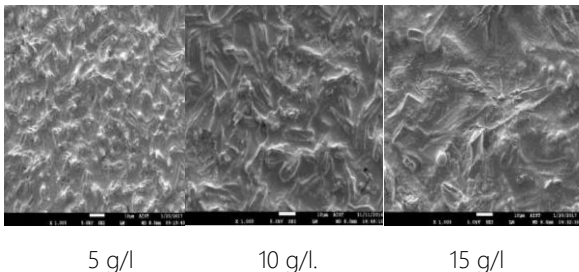


Hình 3.9: Ảnh hưởng của thời gian nhúng phủ tới chiều cao chân bảm

Như vậy, thời gian nhúng phủ có ảnh hưởng khá lớn đến hình thái cấu trúc bề mặt và độ bám dính của màng phủ với nền. Thời gian nhúng phủ càng tăng thì khả năng bám dính của màng phủ với nền càng tăng. Tuy nhiên khi thời gian nhúng phủ kéo dài lâu sẽ làm cho chiều rộng và chiều cao của chân bảm quá lớn, làm giảm khả năng liên kết của màng phủ với nền. Do vậy để đảm bảo màng phủ có độ bền và khả năng bám dính tốt, nhúng phủ trong khoảng 5÷7 phút là tối ưu nhất và đó cũng là thời gian nhúng phủ cho các nghiên cứu tiếp theo.

*Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ  $SbCl_3$  tới hình thái bề mặt và cấu trúc màng phủ trên nền nhôm*

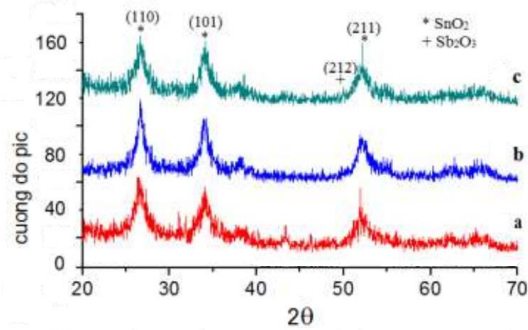
Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ  $SbCl_3$  tới hình thái bề mặt của màng phủ, ta đưa mẫu nhôm nhúng phủ trong dung dịch tạo màng có nồng độ  $SbCl_3$  thay đổi trong khoảng từ 5÷15 g/L. Tiến hành chụp hình thái bề mặt, kết quả như hình 3.10.



Hình 3.10: Hình thái bề mặt màng phủ khi tạo màng trong dung dịch có nồng độ  $SbCl_3$  khác nhau.

Từ kết quả trên cho thấy nồng độ  $SbCl_3$  trong dung dịch tạo màng phủ hỗn hợp oxit có ảnh hưởng tới hình thái cấu trúc bề mặt của màng phủ. Có thể thấy,

nồng độ  $SbCl_3$  trong dung dịch tạo màng càng lớn thì bề mặt màng càng đồng đều hơn. Để làm rõ hơn ảnh hưởng của nồng độ  $SbCl_3$  tới tính chất và cấu trúc của màng phủ, giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu được thể hiện ở hình 3.11.



a. 5 g/l ; b. 10 g/l; c. 15 g/l

Hình 3.11: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng phủ tại các nồng độ  $SbCl_3$  khác nhau.

Kết quả thu được cho thấy các mẫu khảo sát đều xuất hiện các pic đặc trưng của  $SnO_2$  tại các vị trí  $2\theta \approx 27^\circ, 34^\circ, 52^\circ$  tương ứng với các họ mặt (110), (101), (211). Điều đó chứng tỏ  $SnCl_4$  đã bị nhiệt phân thành  $SnO_2$ . Bên cạnh đó cũng xuất hiện thêm pic của oxit  $Sb_2O_3$  tại vị trí  $2\theta \approx 50,5^\circ$  tương ứng với mặt họ (212), chứng minh cho sự hình thành màng hỗn hợp oxit  $SnO_2/Sb_2O_3$  trên bề mặt nền. Để nghiên cứu thêm ảnh hưởng của nồng độ  $SbCl_3$  tới kích thước tinh thể, các tinh thể  $SnO_2$  được tính toán theo phương trình Scherer được trình bày kết quả ở bảng 3.5.

Bảng 3.5: Ảnh hưởng của nồng độ  $SbCl_3$  tới kích thước tinh thể

Nồng độ $SbCl_3$ (g/L)	Kích thước tinh thể $SnO_2$ (nm)
5	0,3743
10	0,5632
15	0,4915

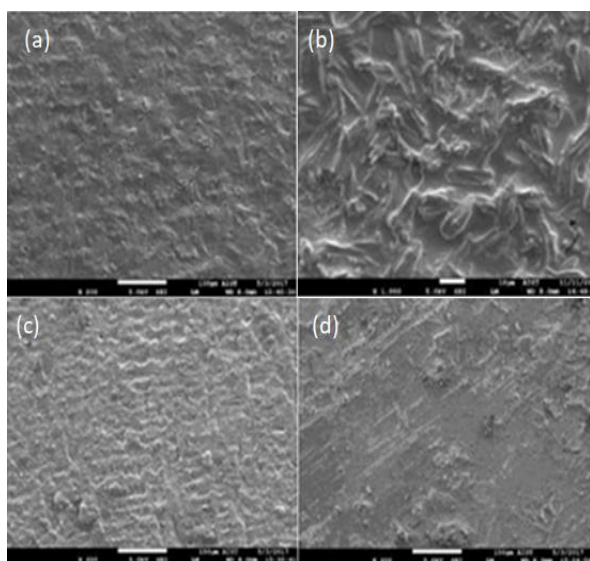
Từ bảng 3.5, có thể thấy kích thước tinh thể của  $SnO_2$  tăng lên đáng kể khi tăng nồng độ  $SbCl_3$  từ 5 g/L thành 10 g/L. Điều này có thể do khi tăng nồng độ  $SbCl_3$ , Sb pha tạp vào sẽ ở dạng  $Sb^{3+}$  có bán kính 0,076  $\mu m$  thay thế vị trí của  $Sn^{4+}$  có bán kính 0,071  $\mu m$  [19] làm cho kích thước tinh thể tăng lên. Khi tăng nồng độ  $SbCl_3$  lên đến 15 g/L, kích thước tinh thể giảm mạnh tuy nhiên vẫn cao hơn so với khi chỉ có 5 g/L  $SbCl_3$ . Điều này có thể do giới hạn bão hòa của Sb pha tạp trong mẫu  $SnO_2$  [19].

Như vậy trong khoảng nồng độ  $\text{SbCl}_3$  khảo sát tại 5 g/L, 10 g/L, 15g/L đều có sự xuất hiện của oxit  $\text{SnO}_2$  và tinh thể  $\text{SnO}_2$  lớn nhất khi nồng độ  $\text{SbCl}_3$  là 10 g/L.

**Ảnh hưởng của độ pH dung dịch tạo màng tới hình thái và cấu trúc của màng phủ trên nền nhôm**

Ảnh hưởng của độ pH của dung dịch tạo màng tới hình thái bề mặt màng phủ

Để khảo sát ảnh hưởng của độ pH dung dịch tạo màng đến hình thái bề mặt, tiến hành tạo màng trong dung dịch có độ pH thay đổi trong khoảng từ 0,7 đến 1,5 và chụp ảnh SEM. Kết quả như hình 3.12.



a. pH = 0,7; b. pH = 1; c. pH = 1,2; d. pH = 1,5

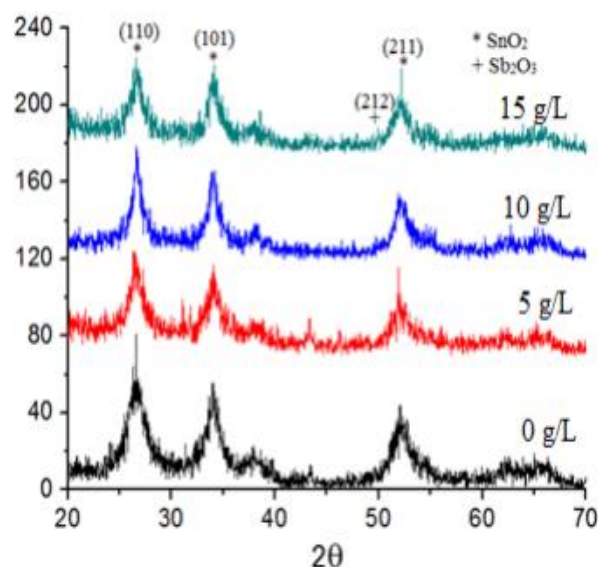
Hình 3.12: Hình thái cấu trúc bề mặt của màng ở các mức pH khác nhau

Từ hình 3.12 có thể thấy độ pH dung dịch tạo màng có ảnh hưởng khá lớn đến hình thái bề mặt màng phủ. Ở mức pH = 0,7 và pH = 1,5 hình thái bề mặt màng phủ tương đối bằng phẳng, đặc biệt bề mặt màng phủ ở mức pH = 0,7 khá mịn và sít. Tại mức pH = 1,5 bề mặt màng phủ là mịn nhất trong các mẫu, tuy nhiên bề mặt màng xuất hiện nhiều vết bong tróc sau 5 lần phủ màng. Như vậy, ở pH = 1,5 khả năng bám dính vào kim loại nền của lớp màng phủ là rất kém. Ở pH = 1,2, bề mặt màng phủ có độ gồ ghề cao và các vết vi nứt xuất hiện khá nhiều đều với độ rộng khoảng 1  $\mu\text{m}$ .

Như vậy trong khoảng pH đã khảo sát từ 0,7 đến 1,5 cho thấy mẫu được phủ màng bằng dung dịch có pH = 1 có độ đặc sít cao nhất, bề mặt đồng đều nhất.

**Ảnh hưởng của độ pH của dung dịch tạo màng tới cấu trúc của màng phủ**

Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu sau khi phủ màng bằng dung dịch tạo màng có độ pH khác nhau từ 0,7 đến 1,5 được trình bày ở hình 3.13.



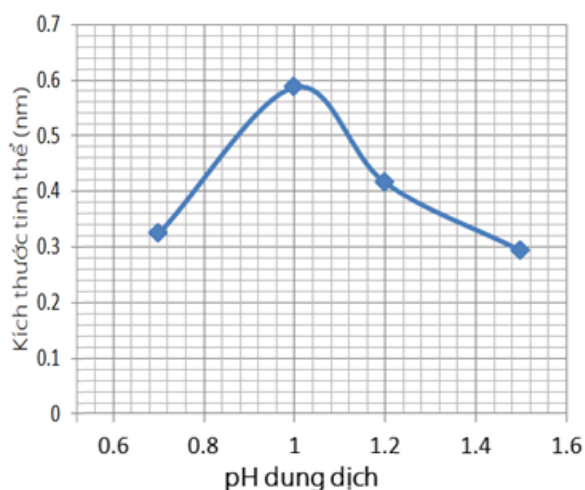
a. pH = 0,7; b. pH = 1; c. pH = 1,2; d. pH = 1,5

Hình 3.13: Giải đồ nhiễu xạ tia X của màng ở các pH khác nhau

Kết quả ở hình 3.13 cho thấy giải đồ nhiễu xạ tia X ở cả 4 giá trị pH đều xuất hiện các pic đặc trưng của  $\text{SnO}_2$  với góc  $2\theta \approx 27^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 52^\circ$  tương ứng với mặt họ (110), (101), (200), (211). Có thể thấy ở cả 4 giá trị pH thì cấu trúc của màng thay đổi không nhiều. Để khảo sát thêm ảnh hưởng của pH dung dịch tạo màng đến cấu trúc của màng phủ, kích thước tinh thể  $\text{SnO}_2$  theo phương trình Scherer được trình bày ở bảng 3.6.

Bảng 3.6: Ảnh hưởng của pH dung dịch tạo màng đến kích thước tinh thể  $\text{SnO}_2$

pH dung dịch tạo màng	Kích thước tinh thể $\text{SnO}_2$ (nm)
0,7	0,3236
1	0,5872
1,2	0,4153
1,5	0,2932



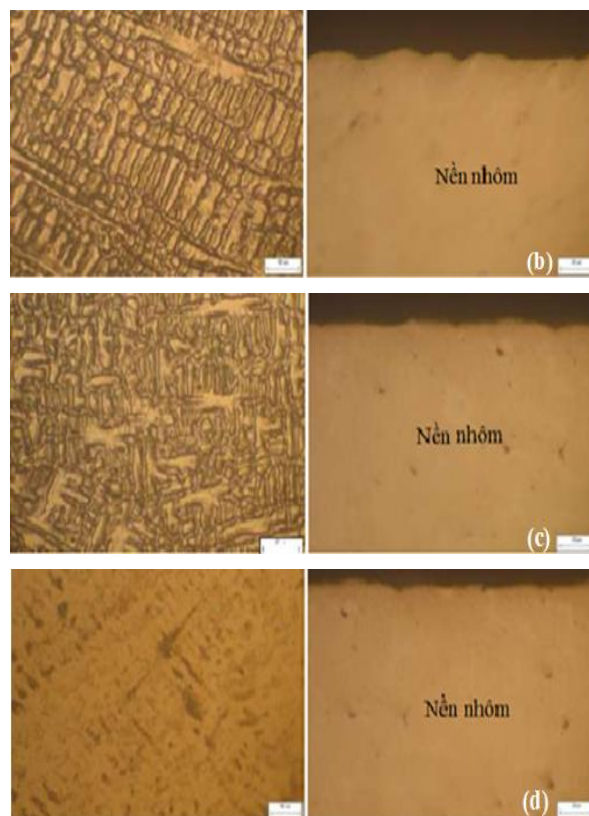
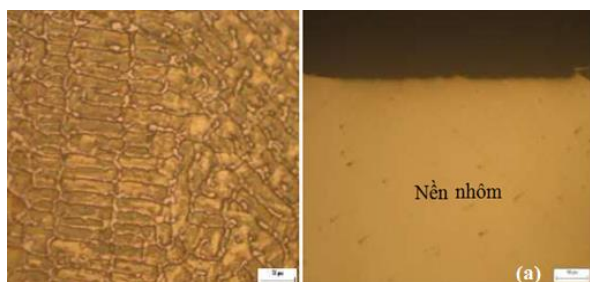
Hình 3.14: Ảnh hưởng của pH dung dịch tạo màng đến kích thước tinh thể SnO<sub>2</sub>.

Bảng 3.6 và hình 3.14. Cho thấy pH dung dịch có ảnh hưởng khá lớn đến kích thước tinh thể SnO<sub>2</sub>. Trong khoảng pH khảo sát từ 0,7 đến 1,5 thì màng nhúng phủ trong dung dịch có pH = 1 có kích thước tinh thể SnO<sub>2</sub> lớn nhất (0,5872 nm). Khi pH > 1 thì kích thước tinh thể giảm dần đến khi pH = 1,5, kích thước tinh thể chỉ còn 0,2932 nm bằng 1 nửa so với khi dung dịch có pH = 1.

Như vậy, pH dung dịch tạo màng ít ảnh hưởng đến cấu trúc màng phủ nhưng ảnh hưởng khá lớn đến kích thước tinh thể SnO<sub>2</sub>. Màng nhúng phủ trong dung dịch có pH = 1 có kích thước tinh thể lớn nhất.

*Ảnh hưởng của độ pH tới khả năng bám dính của màng phủ vào kim loại nền*

Độ pH của dung dịch tạo màng đã cho thấy ảnh hưởng khá lớn đến hình thái bề mặt của màng phủ, tiếp theo ta sẽ xem xét ảnh hưởng của độ pH tới khả năng bám dính của màng phủ vào kim loại nền Al thông qua bề mặt kim tương và mặt cắt đứng của các mẫu nghiên cứu ở pH từ 0,7 đến 1,5 được trình bày ở hình 3.15.



a. pH = 0,7; b. pH = 1; c. pH = 1,2; d. pH = 1,5

Hình 3.15: Ảnh kim tương bề mặt và mặt cắt đứng của mẫu phủ màng ở dung dịch có pH khác nhau

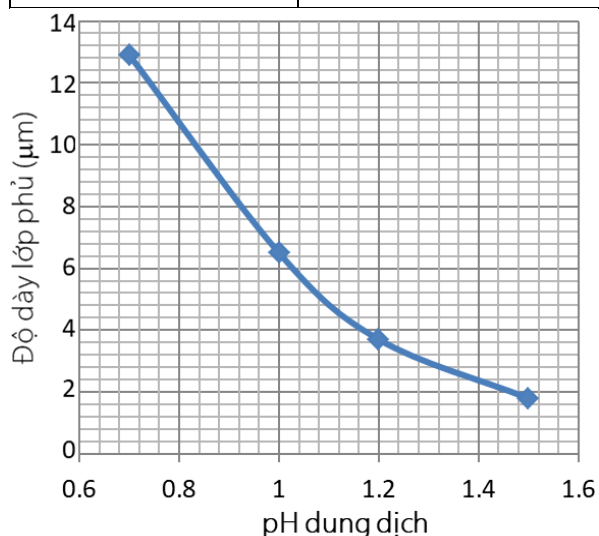
Ở hình 3.15, có thể thấy pH của dung dịch tạo màng có ảnh hưởng khá lớn tới bề mặt kim tương của màng phủ. Độ pH càng cao thì độ nhẵn của bề mặt kim tương càng lớn, độ gồ ghề của bề mặt càng giảm (có thể thấy qua mặt cắt đứng của mẫu). Ở mẫu được nhúng phủ trong dung dịch có pH = 0,7, độ sâu chân bám tăng lên khá rõ (bảng 3.7), làm cho hình thái bề mặt của màng khá phẳng và mịn. Điều này có thể do khi độ pH thấp (môi trường axit cao) ăn mòn trên bề mặt nền tăng. Hình 3.15a, 3.15b cho thấy bề mặt màng bị ăn mòn, tạo thành các vết lõm, các vết lõm này đồng đều và sâu hơn so với khi nhúng phủ ở pH = 1,2 và pH = 1,5. Ở mẫu pH = 1,5, bề mặt kim tương đối nhẵn, các vết lõm xuất hiện không đều, độ sâu chân bám nhỏ, đây có thể là nguyên nhân làm cho màng dễ bị bong tróc.

Trong khoảng pH khảo sát từ 0,7 đến 1,5, khi pH của dung dịch tạo màng tăng thì chiều cao chân bám giảm mạnh (bảng 3.7 và hình 3.16) từ 13,1 μm về 1,8 μm. Ở mức pH = 1 thì bề mặt nền bị ăn mòn đồng đều nhất, độ sâu chân bám không quá lớn, khả năng liên kết giữa màng và nền là lớn nhất.



Bảng 3.7: Ảnh hưởng của pH đến chiều cao chân bám

pH của dung dịch tạo màng	Chiều cao chân bám ( $\mu\text{m}$ )
0,7	13,1
1	6,5
1,2	3,7
1,5	1,8



Hình 3.16: Ảnh hưởng của pH dung dịch tạo màng tới chiều cao chân bám

Các kết quả cho thấy độ pH của dung dịch tạo màng có ảnh khá nhiều tới bề mặt hình thái và độ bám dính của màng hỗn hợp oxit với nền nhôm, pH dung dịch càng thấp thì độ gồ ghề của bề mặt màng phủ càng tăng và khả năng bám dính của màng đối với nền càng tăng.

Bảng 3.8: Một số thông số chính để tạo màng phủ hỗn hợp oxit  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  trên nền kim loại nhôm

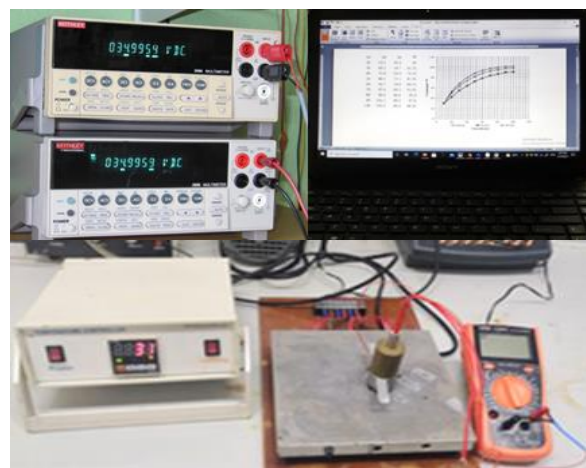
Thông số	
Dung dịch tạo màng	155 g/L $\text{SnCl}_4$ , 10 g/L $\text{SbCl}_3$ , isopropanol, HCl
Nhiệt độ nhúng phủ	90°C
Thời gian nhúng phủ	5 phút
Thời gian nung	1 giờ
Nhiệt độ nung	450°C

Như vậy từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như: phương pháp nhúng phủ, nồng độ  $\text{SbCl}_3$ , độ pH của dung dịch tạo màng,... đến bề mặt hình thái, cấu trúc và tính chất của màng, khả

năng liên kết của màng với nền cho thấy chế độ tối ưu để chế tạo màng hỗn hợp oxit trên nền kim loại nhôm có tính chất tốt nhất được trình bày ở bảng 3.8.

### Kết quả khảo sát tính chất nhiệt

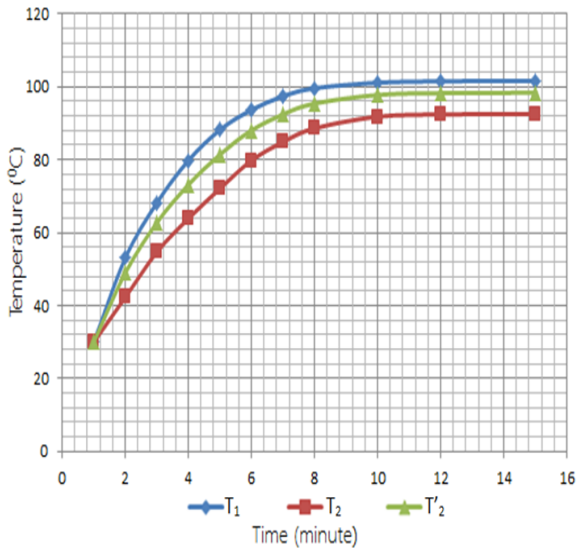
Tiến hành khảo sát tính chất nhiệt vật liệu sau khi phủ lớp màng hỗn hợp oxit  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Ta lựa chọn màng có dày  $\approx 6,7 \mu\text{m}$  và điện trở  $9,3\text{M}\Omega$  thực hiện như hình 2.2 và hình 3.17.



Hình 3.17: Khảo sát tính chất nhiệt của vật liệu sau khi phủ màng

Bảng 3.8: Sự truyền nhiệt theo thời gian của màng hỗn hợp oxit  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  trên nền kim loại nhôm

t (p)	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2(^{\circ}\text{C})$	$T_2'(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_2'$	$\Delta T_2$	$h_{\text{tn}}(\%)$
1	30	30	30	0	0	100.0
2	53.1	42.3	49	4.1	10.8	86.3
3	68.2	54.7	62.8	5.45	13.5	87.2
4	79.8	65.1	73.8	6.05	14.7	88.3
5	88.2	73.1	82.0	6.25	15.1	89.2
6	93.7	79.8	88.1	5.65	13.9	90.6
7	97.6	85.5	92.9	4.75	12.1	92.1
8	99.6	88.6	95.4	4.2	11	92.9
10	101.1	91.8	97.8	3.35	9.3	93.9
12	101.5	92.4	98.3	3.25	9.1	94.0
15	101.6	92.5	98.4	3.25	9.1	94.1
Trung bình $t_{7-15}$				3,76	10,12	93.4%



Hình 3.18: Sự phụ thuộc của nhiệt độ  $T_2$  (nguồn tản nhiệt) vào  $T_1$  (nguồn nhiệt)

Khi thay đổi nhiệt độ  $T_1$  của bản  $N_1$  (nguồn nhiệt) từ nhiệt độ phòng ( $30^\circ\text{C}$ ) đến  $100^\circ\text{C}$  (giá trị trên bảng 7 có lớn hơn  $1,5 \div 1,6^\circ\text{C}$  do độ nhạy đóng ngắt của rơ re nguồn) trong gian 15 phút thì nhiệt độ  $T_2$  ở bản  $N_2$  (nguồn tản nhiệt) đo được như hình 3.18.

Trong khoảng thời gian đầu  $t_{1-8}$  nhiệt tăng nhanh và có dạng đường cong đều ở cả ba đường  $T_1, T_2, T_2'$ , sau đó nhiệt độ đạt giá trị ổn định (từ phút thứ 10 trở đi đạt trạng thái cân bằng). Tại  $t_1$  (nhiệt độ phòng nên không có sự thay đổi theo thời gian khảo sát), hiệu suất truyền nhiệt  $h_{tn}(\%)$  tại  $t_2 \div t_7$  tăng dần từ  $86,3 \div 92,1\%$ . Do đó để tính hiệu suất truyền nhiệt vật liệu ta lấy trung bình từ  $t_7$  đến  $t_{15}$  so với hiệu suất quá trình truyền nhiệt khi không có mẫu  $T_2'$  ta được:  $h_{tn}=93,4\%$ . Độ chênh lệch nhiệt độ  $\Delta T_{vl(t_7 \div t_{15})} = \Delta T_2 - \Delta T_2' = 10,12 - 3,76 = 6,36^\circ\text{C}$ . ( $\Delta T_{vl(t_7 \div t_{15})} = 6,36 > 3,76^\circ\text{C}$ , do nguồn thu khả năng truyền nhiệt của Đông tốt hơn hỗn hợp màng phủ nền nhôm 1mm và trụ đồng là nguồn thu phía trên xa thoát nhiệt ra môi trường xung quanh tốt hơn trụ đồng phía dưới do mặt thoáng và xa nguồn  $N_1$  hơn). Kết quả trên cho thấy lớp phủ màng hỗn hợp oxit  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  trên nền kim loại nhôm làm vật liệu tản nhiệt cho led và các linh kiện điện tử rất tốt.

## Kết luận

Đã nghiên cứu được màng hỗn hợp oxit  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  trên nền kim loại nhôm bằng phương pháp nhúng phủ phân hủy nhiệt từ dung dịch  $\text{SnCl}_4$  trong môi trường isopropanol và HCl, màng phủ thu

được sau khi chế tạo có điện trở đạt khoảng  $5 \div 15 \text{ M}\Omega$ , hiệu suất dẫn nhiệt đạt  $93,4\%$ . Đáp ứng được nhiệm vụ mà đề tài yêu cầu.

Đã khảo sát được ảnh hưởng của nhiệt độ nhúng phủ và thời gian nhúng phủ, nồng độ  $\text{SbCl}_3$ , pH của dung dịch tạo màng... đến hình thái bề mặt, cấu trúc và tính chất của màng phủ trên nền nhôm. Kết quả cho thấy hình thái bề mặt, cấu trúc, độ bền cơ lý của màng phụ thuộc rất nhiều vào các yếu tố trên và từ các yếu tố đã khảo sát, đưa ra lựa chọn tối ưu cho lớp màng phủ.

Từ những ảnh hưởng đã khảo sát, điều kiện tối ưu để chế tạo màng oxit bằng phương pháp nhúng phủ nhiệt phân: Dung dịch tạo màng  $155\text{g/L SnCl}_4, 10 \text{ g/L SbCl}_3, \text{isopropanol, HCl}$ ; pH dung dịch tạo màng  $\text{pH}=1$ ; Nhiệt độ nhúng phủ  $90^\circ\text{C}$ ; Thời gian nhúng phủ 5 phút; Nhiệt độ nung  $450^\circ\text{C}$ ; Thời gian nung 1 giờ. Kích thước bề dày trong nghiên cứu khả năng truyền nhiệt lựa chọn phù hợp với tính chất điện ( $9,3\text{M}\Omega$ ) là  $6,7 \mu\text{m}$ .

Từ các nghiên cứu đã khảo sát cho thấy có thể ứng dụng lớp màng hỗn hợp oxit  $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  trong việc chế tạo lớp keo tản nhiệt cách điện trong các linh kiện điện tử, đèn LED hoặc vật liệu làm đế là hoàn toàn khả thi.

## Tài liệu tham khảo

1. Le Viet Thong, Nguyen Duc Hoa, Dang Thi Thanh Le, Do Thanh Viet, Phuong Dinh Tam, Anh-Tuan Le, Nguyen Van Hieu, Sensors Actuat. B: Chem. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.054>
2. Dang Duc Vuong, Vu Xuan Hien, Khuc Quang Trung, Nguyen Duc Chien, Physica E 44, 2011 345-349. <https://doi.org/10.15625/0868-3166/20/2/2165>
3. Lê Văn Vũ, Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội 2004.
4. Phạm Ngọc Nguyên, Giáo trình Kỹ thuật Phân tích Vật lý, NXB Khoa Học và Kỹ Thuật 2014.
5. Nguyễn Duy Phương, Nghiên cứu chế tạo và khảo sát một số tính chất của màng mỏng ZnO và khả năng ứng dụng của chúng. Luận án Tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội 2006.
6. E. Elangovan, K. Ramamurthi (2005), Appl. Surf. Sci. 249 183-196. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.074>

7. T. R. Giraldi, M. T. Escote, M. I. B. Bernardi, V. Bouquet, E.R. Leite, E. Longo & J.A. Varela, *J. Electroceramics* 13(2004) 159-165.
8. Yasutaka Takahashi and Yukihiisa Wada, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137(1990).
9. Z. M. Jarzebski, J. P. Marton (1976). Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials. *Journal of the electrochemical society*, Vol 123, No.7, (199C-205C).
10. Zhiquiao He, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6(2011) 4341-4354
11. Kong Jiang-tao, et al., *J. Environ. Sci.* 19(2007) pp 1380-1386. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60225-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60225-3).
12. Xu Hao, et al., *J. Inorg. Mater.* 27(2012). <https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2012.11765>.
13. Jean Paul Cueneau de Mussy, *Production and Study of a Ti/TiO<sub>2</sub>/Noble Metal Anode* Universites Libre de Bruxelles 2002.
14. E.C.P.E. Rodrigues, P. Olivi *J. Phys. Chem. Solids* 64(2003) 1105-1112.
15. C. Jariwala, et al., *J. nano electro. Phys.* Vol. 5(2013) 02029.
16. Maria Aymerich, et al., *Materials*, 9(2016) 728. <https://doi.org/10.3390/ma9090728>
17. Hemant Kumar Raut, et al., *J. Energy Environ. Sci.* 4(2011) 3779-3804. <https://doi.org/10.1039/C1EE01297E>
18. R. F. Hicks, *Semiconductor Material Chemistry and Plasma Processing Laboratory*. University of California, Los Angeles (2007).
19. Guen Woo Kim, et al., *Curr. Appl. Phys.* 12(2012) 521-524. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.05.041>