

Chương 3

CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO MÀNG MỎNG

ThS. Võ Thanh Được

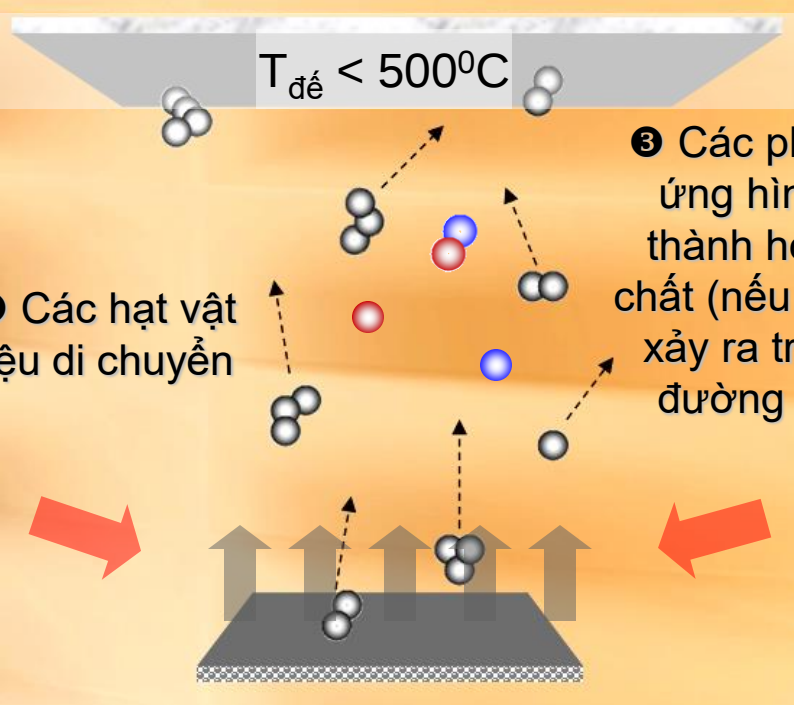
- Phương pháp bốc bay nhiệt
- Phương Pháp phún xạ

CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO MÀNG

Phương pháp ngưng tụ vật lý (PVD)

Physical Vapor Deposition

④ Các hạt vật liệu ngưng tụ trên đế → Màng

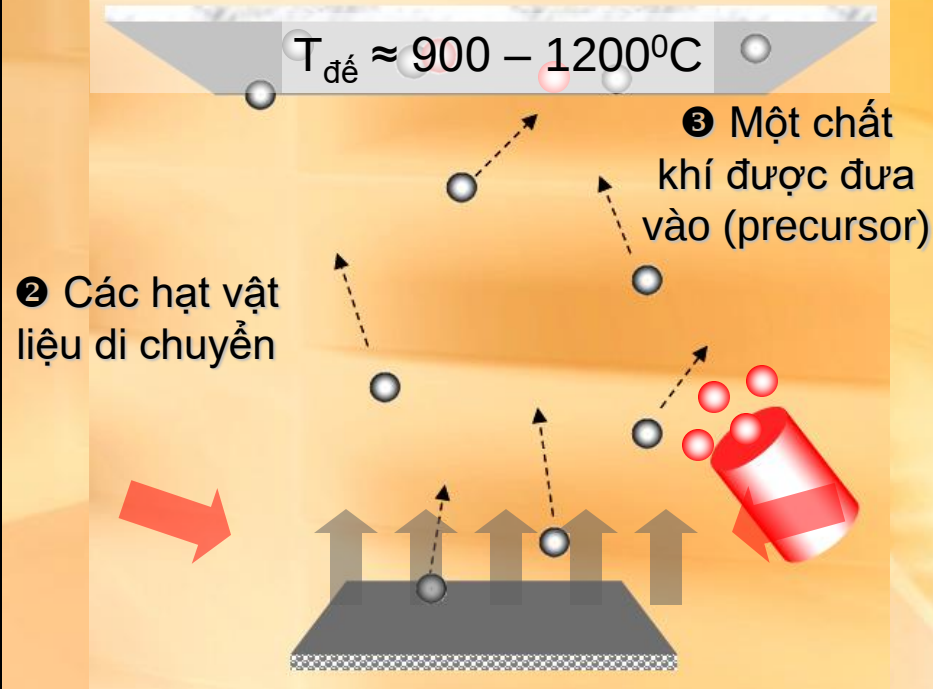


① Với một tác nhân cung cấp năng lượng, vật liệu cần phủ màng bị hóa hơi.

Phương pháp ngưng tụ hóa học (CVD)

Chemical Vapor Deposition

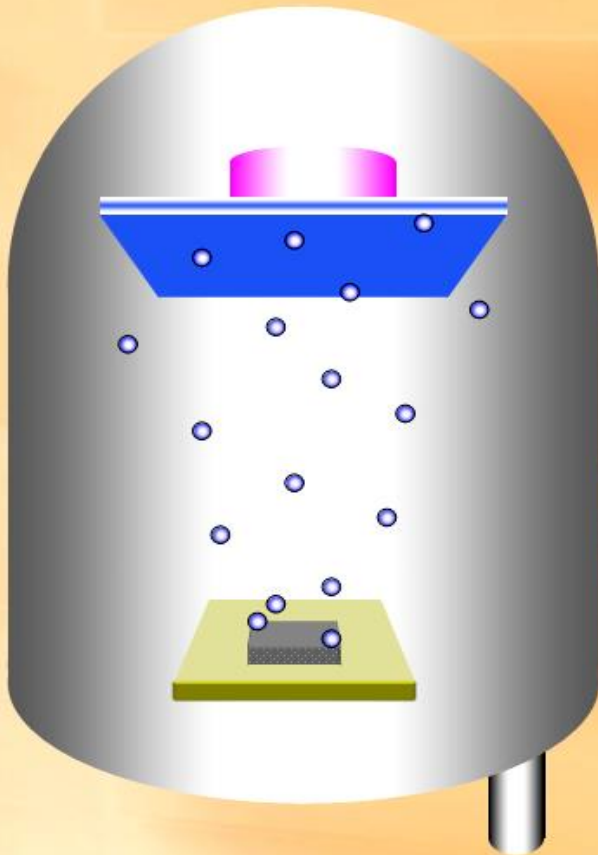
④ Các hạt vật liệu ngưng tụ trên đế, phản ứng với chất khí → Hợp chất → Màng



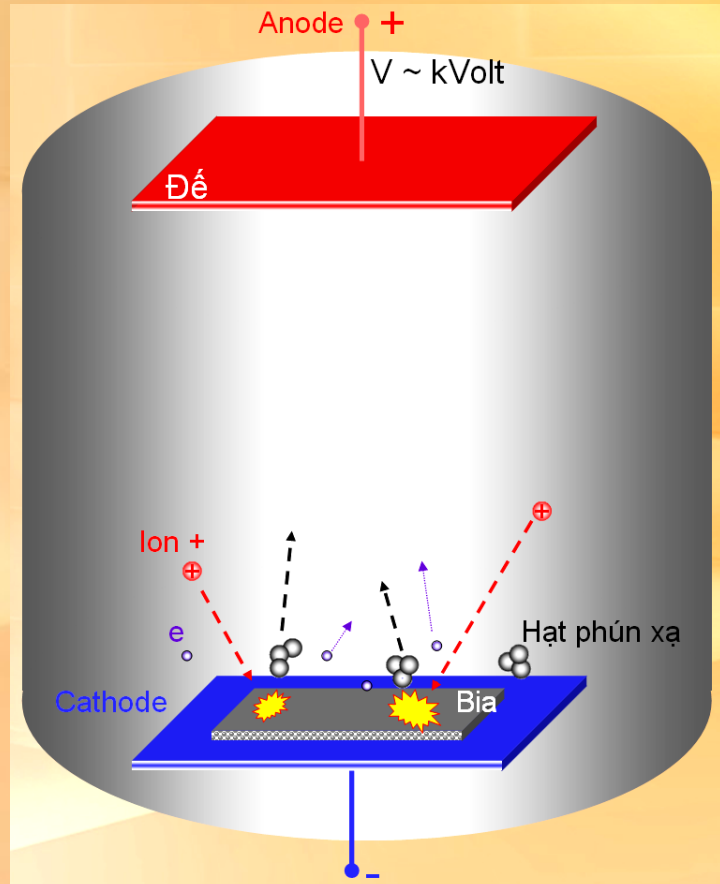
① Với một tác nhân cung cấp năng lượng, vật liệu cần phủ màng bị hóa hơi.

☆ HAI PHƯƠNG PHÁP PVD PHỔ BIẾN

Phương pháp
bốc bay chân không



Phương pháp
phún xạ



1. Phương pháp bốc bay chân không (Evaporation)

Phương pháp
bốc bay trực tiếp

Bốc bay
nhiệt điện
trở

*Thermal
Evaporation:
Bốc bay nhiệt*

Bốc bay
bằng chùm
điện tử

*Electron-beam
Evaporation:
Bốc bay bằng
chùm điện tử*

Phương pháp
bốc bay gián tiếp

Bay hơi
phản ứng
(RE)

*Reacting Evaporation:
Bay hơi phản ứng*

Mạ ion

*Ion Plating:
Mạ ion*

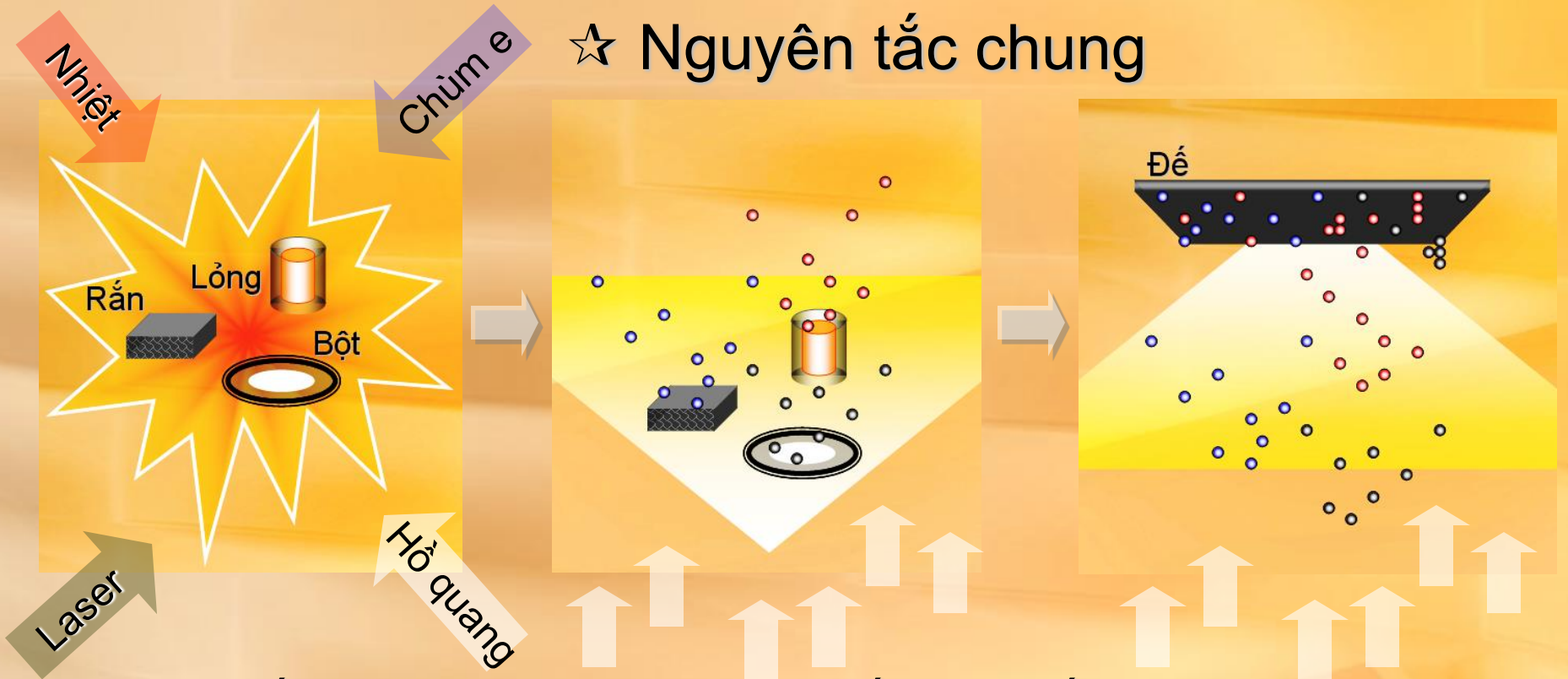
Không
kích hoạt

Có kích
hoạt (ARE)

*Activated Reactive Evaporation:
B.hơi p.ứng có kích hoạt*

1.1 Phương pháp bốc bay trực tiếp

☆ Nguyên tắc chung



❶ Vật liệu (rắn, lỏng, bột) được cung cấp E → hóa hơi
❷ Hơi vật liệu bốc lên phía trên
❸ Cuối cùng, hơi vật liệu ngưng tụ trên đế, phân bố và kết tinh

BỐC BAY NHIỆT ĐIỆN TRỞ

→ Tác nhân hóa hơi là nguồn nhiệt, mẫu được giữ bằng điện trở

BỐC BAY BẰNG CHÙM e

→ Tác nhân hóa hơi là chùm e có động năng lớn

Sơ đồ một hệ bốc bay chân không đơn giản

BỐC BAY NHIỆT ĐIỆN TRỞ

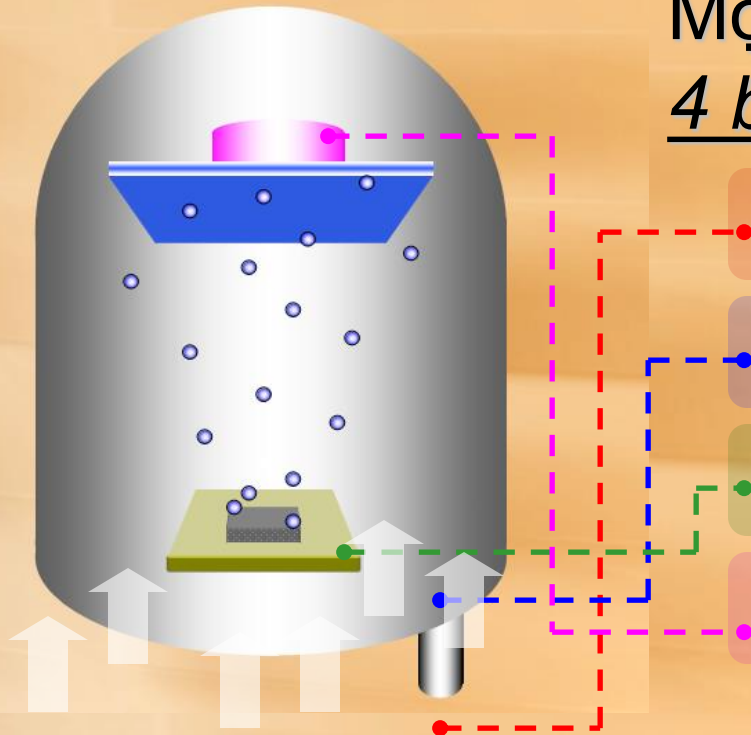
Một hệ bốc bay chân không gồm 4 bộ phận chính:

👍 Hệ bơm chân không

✌️ Buồng chân không

👉 Nguồn nhiệt

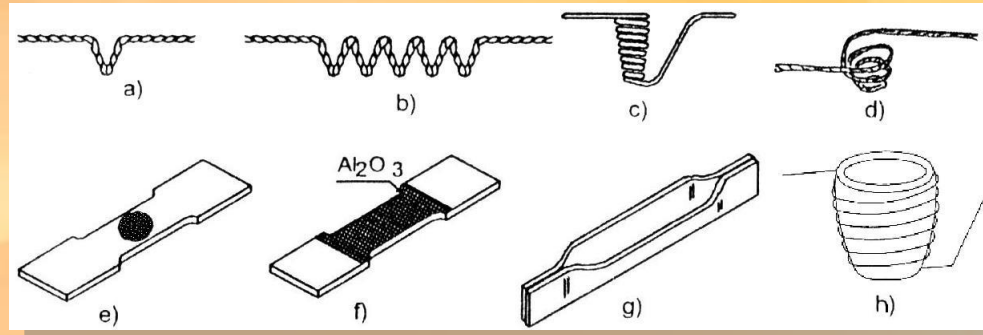
👉👉 Hệ giữ & điều chỉnh $T_{\text{đề}}$



Mẫu được giữ bằng “giá điện trở”, được đốt nóng đến hóa hơi bằng dòng điện theo ĐL Joule-Lenz:

Nhiệt lượng tỏa ra $\leftarrow$ $Q = R \cdot I^2 \cdot t$ $\rightarrow$ Cường độ dòng điện qua “thuyền”

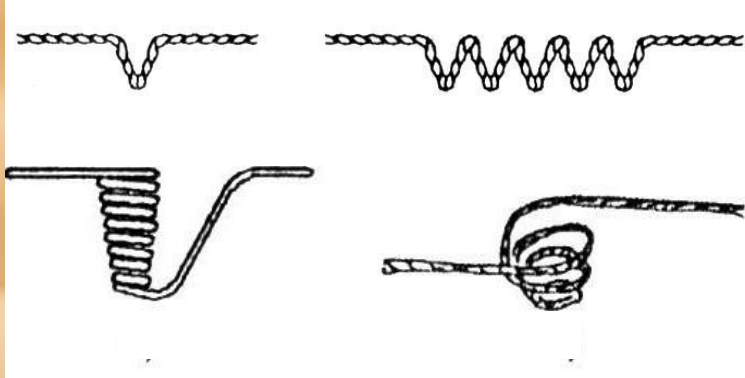
Điện trở của thuyền $\leftarrow$ R $\rightarrow$ Thời gian tỏa nhiệt t



Các loại “giá điện trở”: dây (a-d), thuyền (e-g) và chén (h)

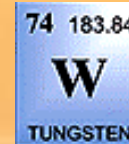
GIÁ ĐIỆN TRỞ

Vòng dây điện trở

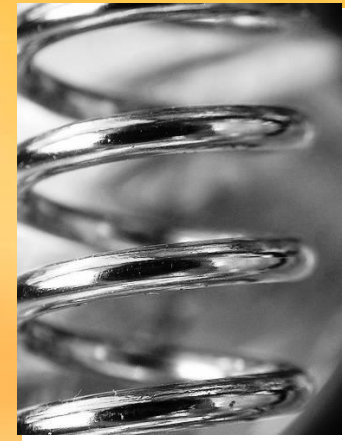


→ 1 hay nhiều vòng dây

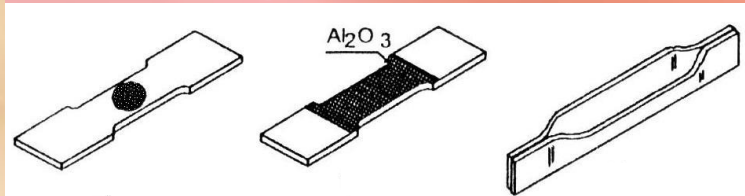
→ Làm bằng



→ Vật liệu cần bốc bay được quán trong các vòng dây

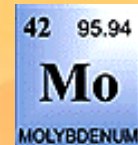
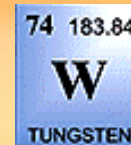


Thuyền điện trở



→ Tấm kim loại dạng thuyền để chứa vật liệu

→ Làm bằng



Chén điện trở

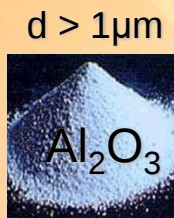


→ Chén được đốt nóng bằng các sợi điện trở quấn quanh nôi

→ Làm bằng



phủ



Tốc độ bay hơi⁽¹⁾:

Phương trình Hertz-Knudsen

Số nguyên tử bốc bay
trong 1 đơn vị thời gian

Áp suất hơi cân bằng
của chất bay hơi

$$\frac{dN_e}{A_e \cdot dt} = \alpha_e \cdot \frac{p^* - p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B T}}$$

Diện tích bề mặt của
nguồn bốc bay. →

Áp suất của
chất bay hơi trong
buồng chân không →

Nhiệt độ tuyệt đối (K) →

Hệ số bốc bay⁽²⁾ →

Khối lượng
nguyên tử →

Hằng số Boltzmann
($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) →

Trong đó, **áp suất hơi cân bằng** là 1 hàm theo nhiệt độ:

$$p^* = p_0 \cdot e^{-\frac{L_0}{k_B T}}$$

Hằng số →

Nhiệt ẩn bốc bay của 1
nguyên tử hay phân tử →

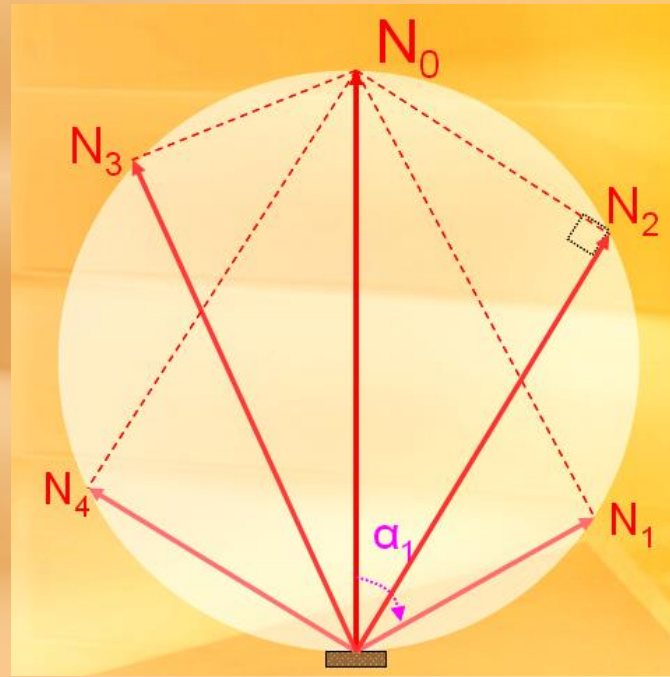
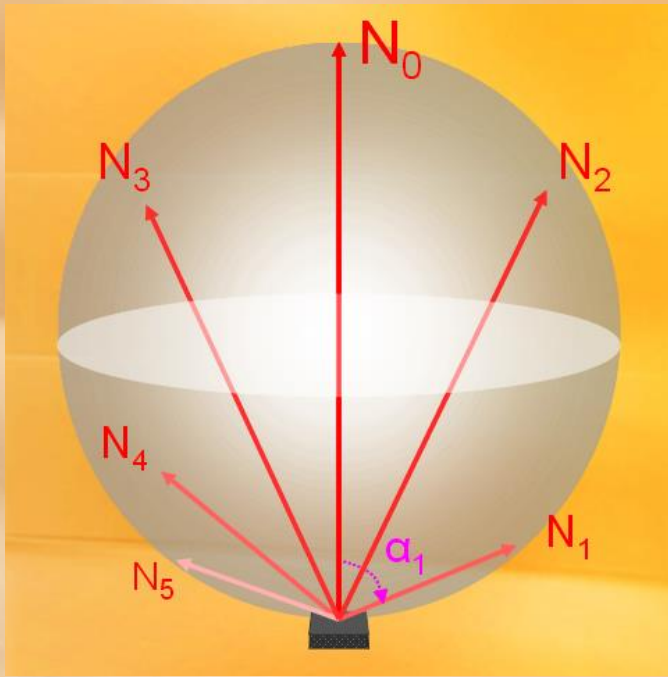
(1) Tốc độ bay hơi: Số nguyên tử bốc bay đi qua 1 đơn vị diện tích trong 1 đơn vị thời gian.

(2) Hệ số bốc bay (Evaporation Coefficient): Hệ số dính chặt của nguyên tử bay hơi trên bề mặt.

Sự phân bố hướng của các nguyên tử bốc bay:

Định luật phân bố Cosine:

$$N_i = N_0 \cdot \cos \alpha_i$$

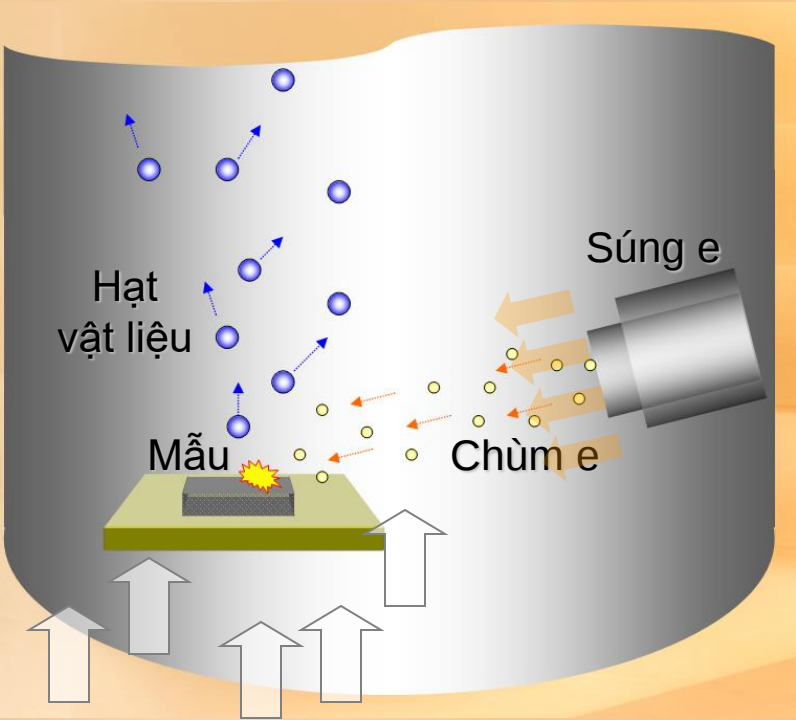


N_0 : số hạt nằm trên phương pháp tuyến với mẫu trong 1 đơn vị thời gian

N_i : số hạt nằm trên phương hợp với phương pháp tuyến 1 góc α_i

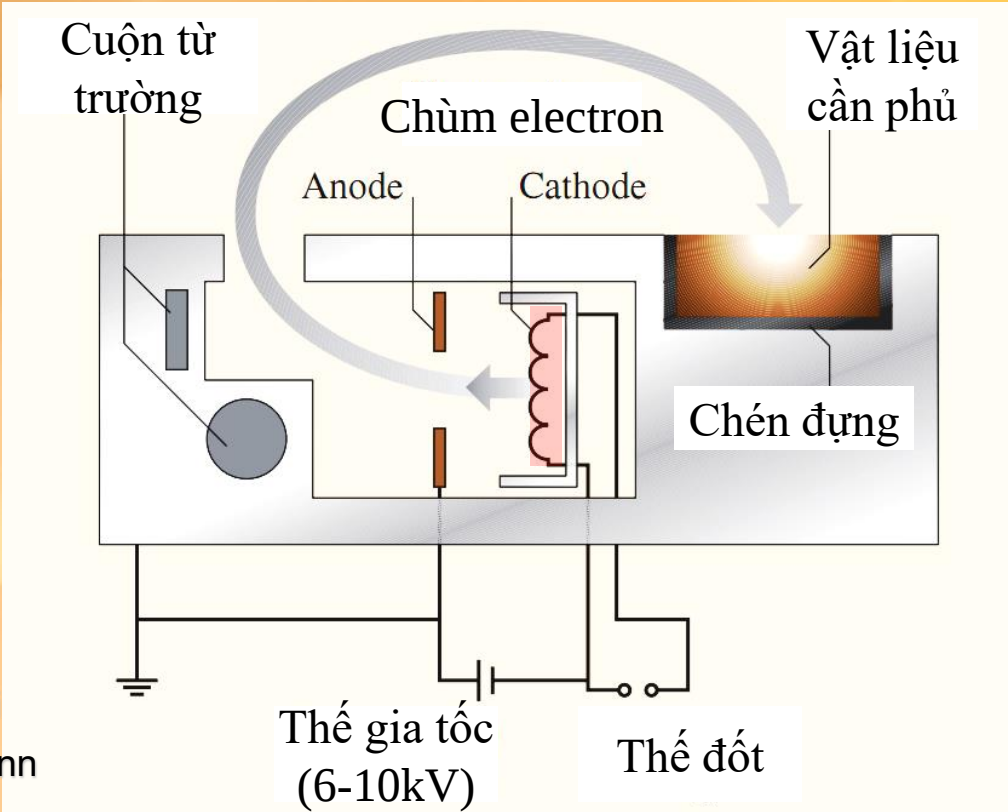
★ Ưu điểm & hạn chế của p.p bốc bay nhiệt điện trở

BỐC BAY BẰNG CHÙM e



Mẫu được cung cấp *năng lượng để hóa hơi từ sự va chạm với chùm điện tử có động năng lớn*.

Cấu tạo của súng điện tử



☛ Cathode được đốt nóng ⇒ Phát xạ nhiệt điện tử, tuân theo phương trình Richardson:

Mật độ dòng phát xạ nhiệt điện tử

Hằng số kim loại

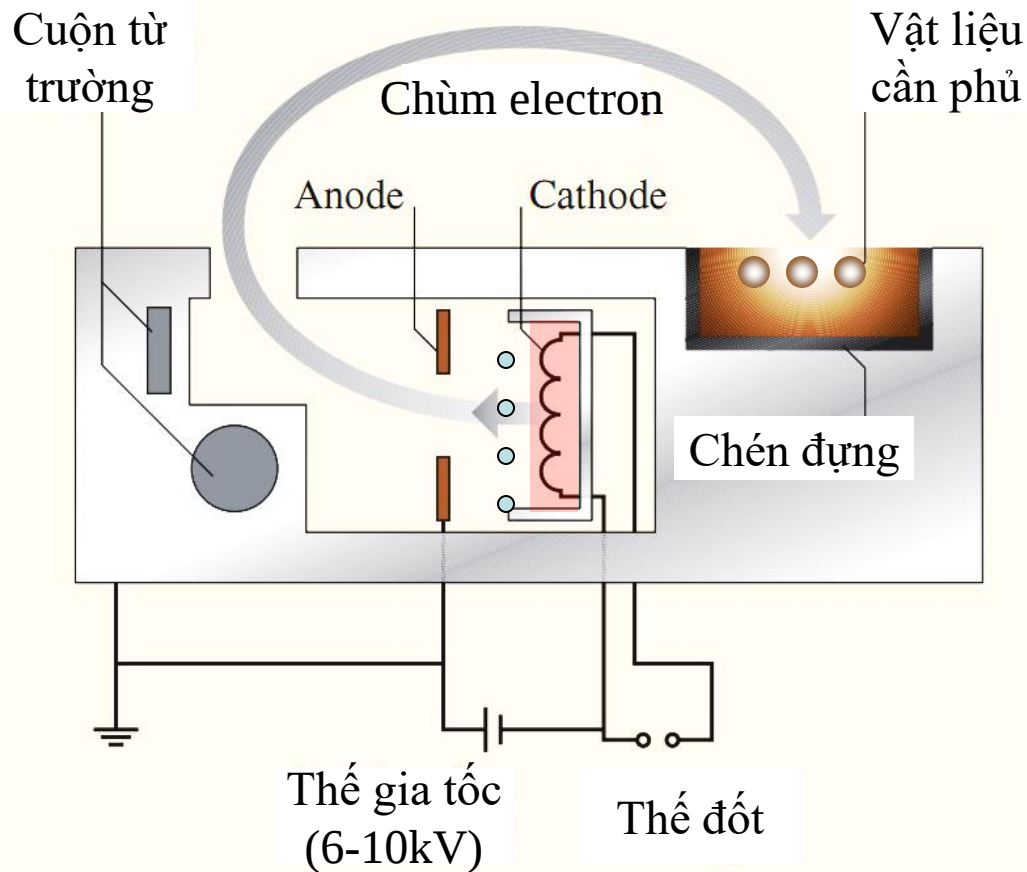
$$j = A_0 \bar{D} T^2 e^{-\frac{\phi_0}{k_B T}}$$

Hệ số truyền qua trung bình

Nhiệt độ kim loại

Công thoát của e ra khỏi kim loại

Hằng số Boltzmann



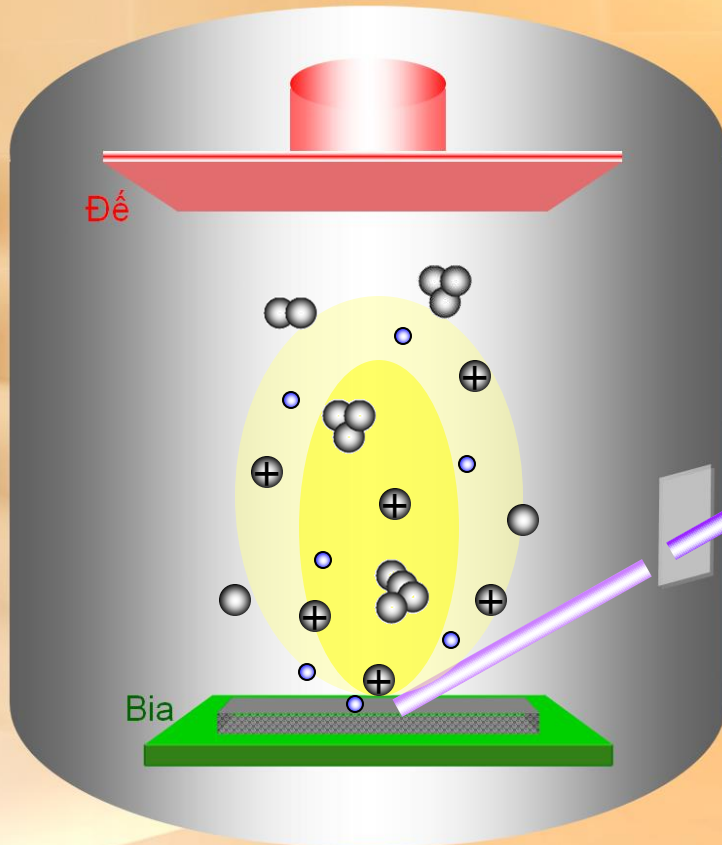
☛ Chùm electron được gia tốc trong điện trường, định hướng trong từ trường, **va chạm** với bề mặt vật liệu.

☛ Chén đựng mẫu được giải nhiệt bằng nước để tránh hao mòn.

★ Ưu điểm & hạn chế của p.p bốc bay bằng chùm e

BỐC BAY BẰNG XUNG LASER

(PLD – Pulse Laser Deposition)



• Electron

● Nguyên tử

● trung hòa

⊕ Ion +

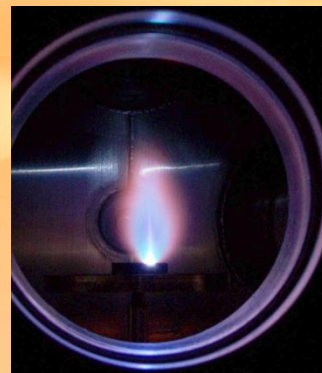
☎ Chùm laser xung công suất lớn được chiếu vào bia.

☎ Bia **hấp thu** năng lượng laser, nóng lên và bay hơi

☎ Phía trên bia hình thành một vùng không gian chứa **plasma phát sáng**

☎ Các hạt vật liệu bia **ngưng tụ** ⇒ màng trên đế

Laser



Thông tin về nguồn laser xung thường sử dụng

› Laser Excimer KrF: $\lambda = 248\text{nm}$

› Độ dài xung: $\delta t = 25\text{ns}$

› Mật độ công suất: $j = 2,4 \cdot 10^8 \text{W/cm}^2$

› Vùng diện tích chiếu rọi lên bia: $\delta A = 0,1\text{cm}^2$

› Tần số lặp lại: $f = 50\text{Hz}$

Năng lượng
LASER
bia hấp thu

Cung cấp động năng
lớn cho hạt vật liệu

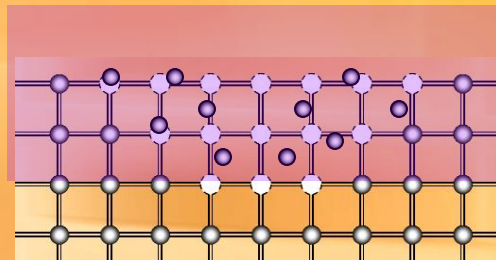
Phá vỡ liên kết
mạng thoát khỏi bia

Kích thích e thoát
ra khỏi bia

Nguyên tử, cụm
nguyên tử trung hòa

Kích thích, ion hóa
nguyên tử vật liệu

Kích thích ion
nguyên tử vật liệu



Trong quá trình đến bia

Nguyên tử
kích thích

Trạng thái
cơ bản

Ion
kích thích

Phát
sáng

Mức chân không

HÌNH THÀNH PLASMA



Ưu điểm nổi bật nhất của p.p PLD: phủ màng trên những đế tinh vi

1.2 Phương pháp bốc bay gián tiếp

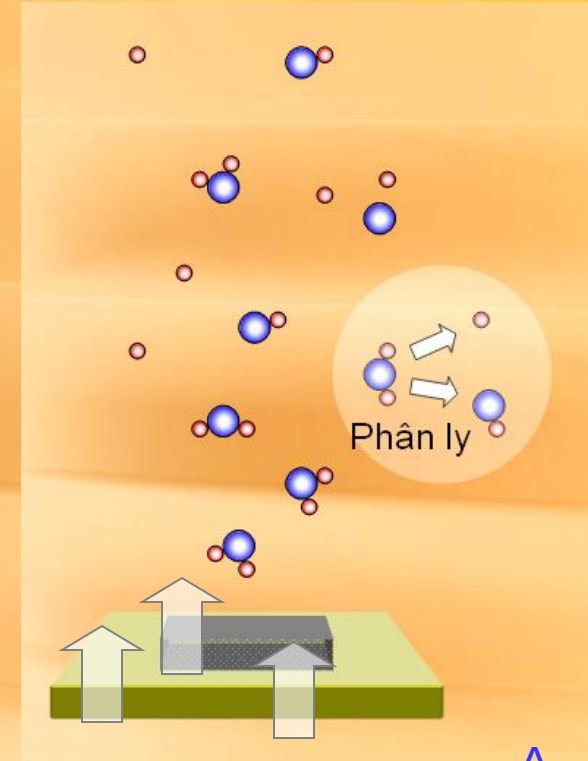
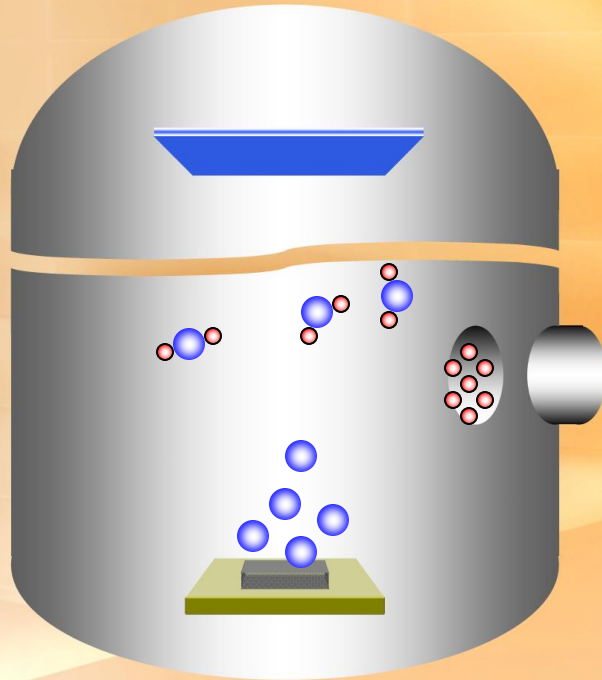
Phương pháp bốc bay trực tiếp $\xrightarrow{\text{Hợp chất}}$ HIỆN TƯỢNG PHÂN LY

Màng không tinh khiết / bị biến chất

KP: Phương pháp bốc bay gián tiếp

Bay hơi phản ứng (RE)

(không kích hoạt)
Thường dùng màng oxit kim loại như TiO_2 , SiO_2 , ...



✎ Bia là vật liệu đơn chất A
✎ Một khí đơn chất được đưa vào buồng chân không B
✎ Phản ứng $\text{A} \& \text{B} \Rightarrow$ Vật liệu hợp chất (A_xB_y)

Bay hơi phản ứng (RE)

Hợp chất

PHẢN ỨNG A &
B KHÓ XẢY RA

Hợp chất Carbides: TiC, VC,
NbC, Cr₃C₂...; Hợp chất Nitrides:
TiN, VN, ZrN,...; Oxides: Al₂O₃

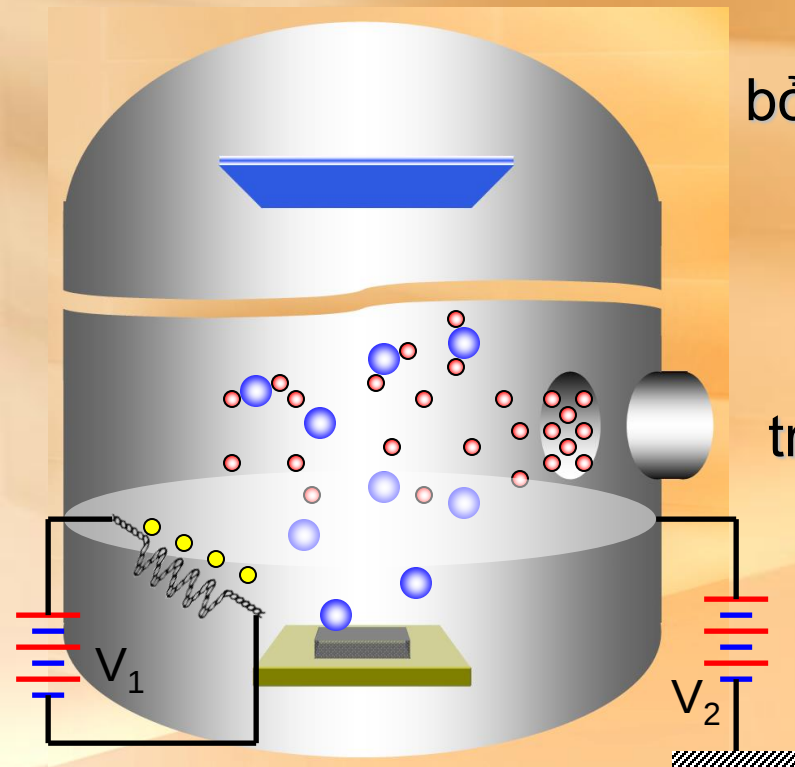
Tốc độ lắng đọng
màng NHỎ

KP: P.P. bay hơi phản ứng có kích hoạt (ARE)

✎ Có thêm 1 dây lò xo, được đốt nóng
bởi nguồn điện $V_1 \Rightarrow$ **Phát xạ nhiệt điện tử**

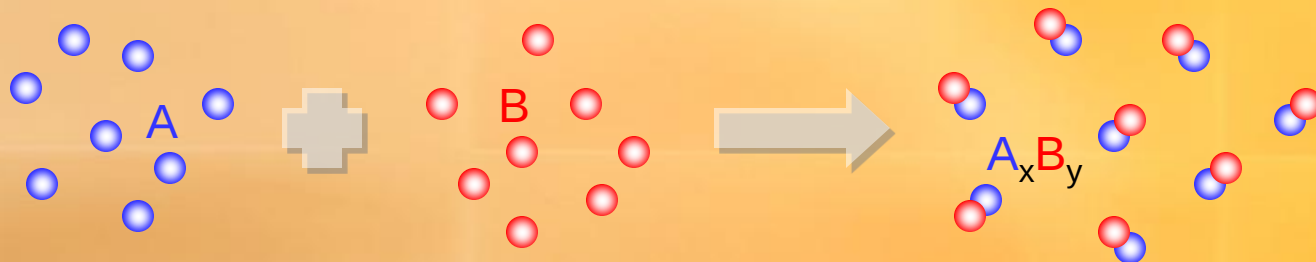
✎ Điện tử phát xạ được gia tốc bởi điện
trường $V_2 \Rightarrow$ **Va chạm kích thích** khí A, B

✎ **Phản ứng** giữa A và B xảy ra với xác
suất lớn $\Rightarrow$ Hợp chất A_xB_y



Mạ ion (Ion Plating)

✎ Xuất phát từ mô hình **bay hơi phản ứng**



✎ Một dây tóc được đốt nóng
⇒ **Phát xạ nhiệt điện tử**

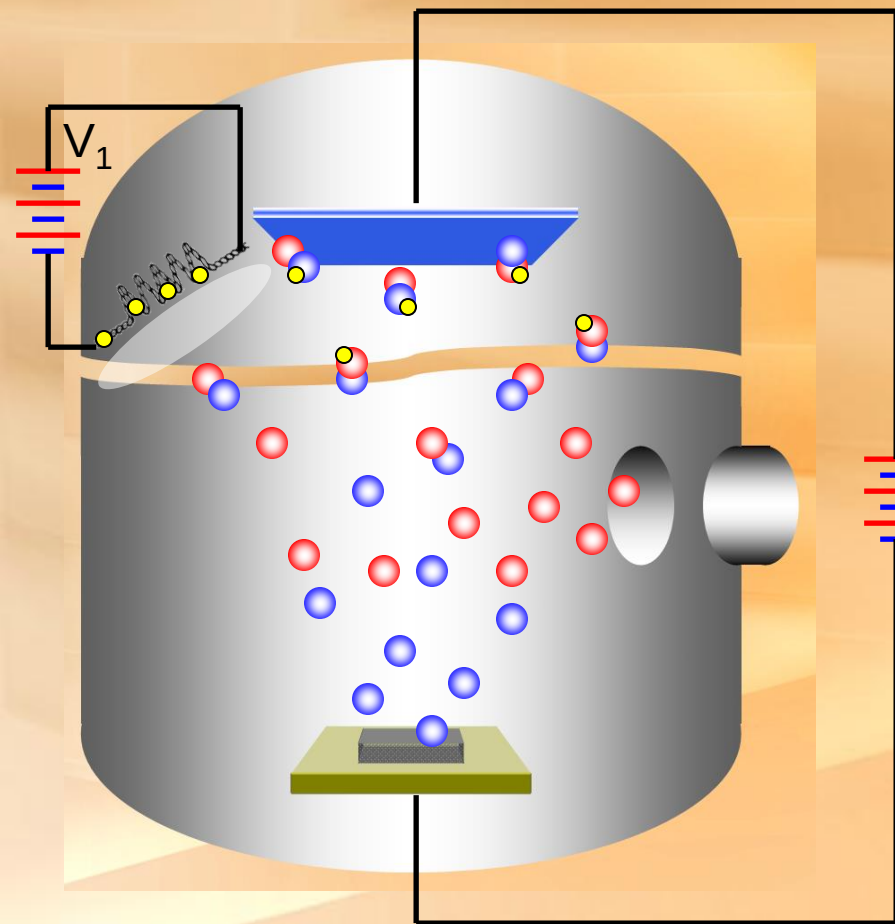
✎ Điện tử phát xạ gia tốc trong điện trường ⇒ **Va chạm ion hóa**
phân tử A_xB_y thành ion $(A_xB_y)^-$



✎ $(A_xB_y)^-$ gia tốc trong điện áp giữa bia-đế, hướng về đế với **năng lượng lớn** ⇒ Hợp chất A_xB_y

ƯU ĐIỂM

- ✎ Độ bám dính màng-đế tốt
- ✎ Mật độ màng cao



2. Phương pháp phún xạ (Sputtering)

Phún xạ
diode phẳng

Phún xạ
Magnetron

$V_{\text{bia-đế}}$

Hệ magnetron

P.X.M
dòng một
chiều (DC)

P.X.M
dòng xoay
chiều (RF)

P.X.M
cân bằng

P.X.M
không
cân bằng

P.X.M DC cân bằng

P.X.M DC không cân bằng

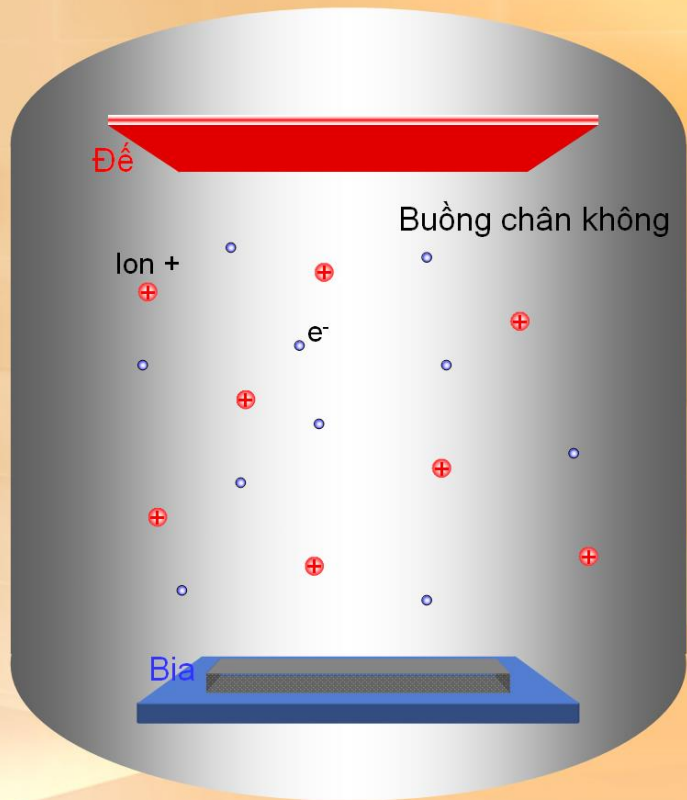
P.X.M RF cân bằng

P.X.M RF không cân bằng

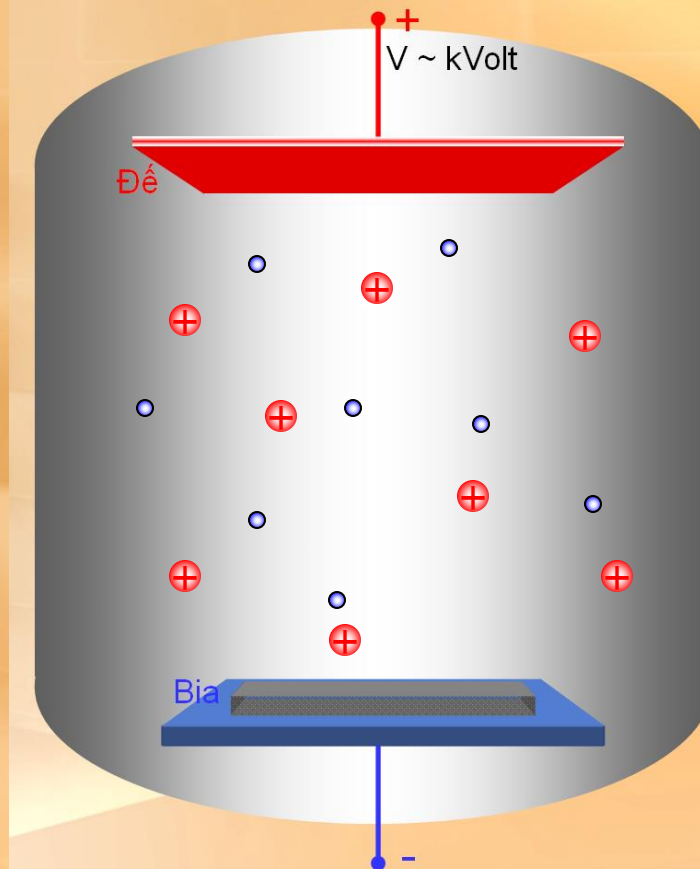
Trực tiếp

Phản ứng

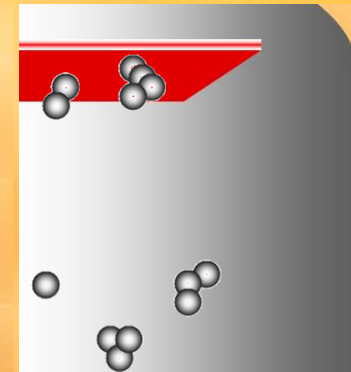
2.1 Phún xạ diode phẳng



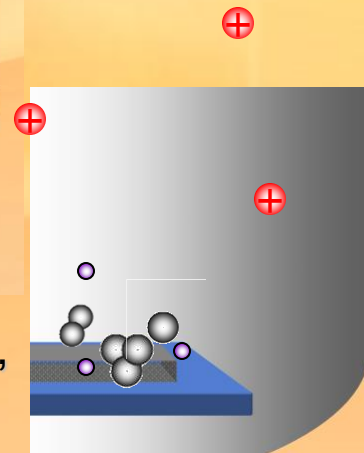
❶ Trong vùng không gian bên trong buồng chân không, có sẵn một số ion dương và e^-



❷ Áp một điện thế DC lên bia-đế, ion + “tiến” về bia, e^- “tiến” về đế



❸ Hạt vật liệu ngưng tụ trên đế, $\Rightarrow$ lớp màng.



❹ Ion + “đánh bật” hạt vật liệu trên bia
: hạt phún xạ

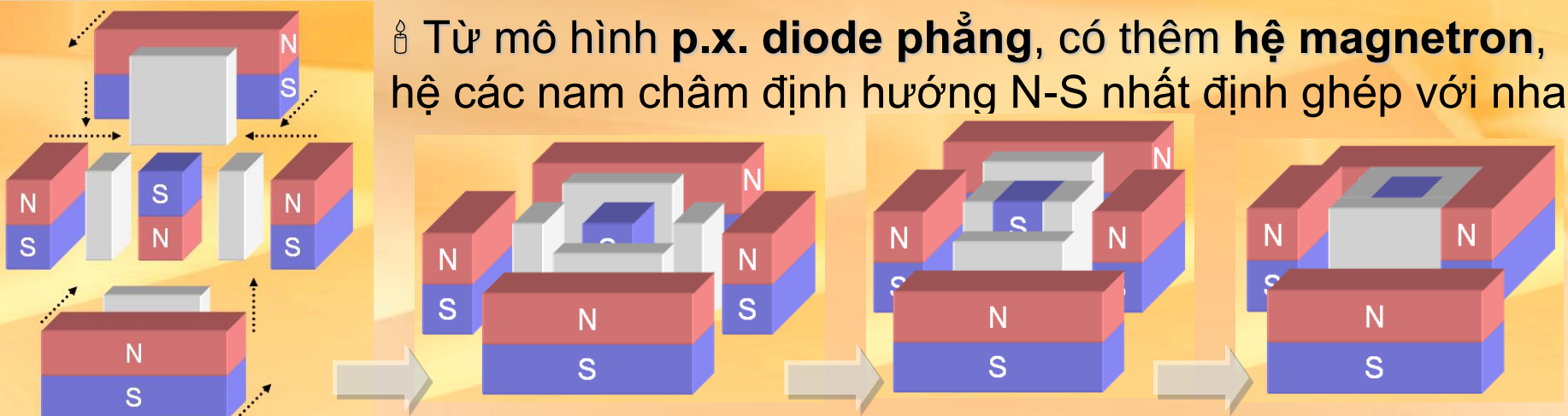
* Ion + va chạm bề mặt bia $\Rightarrow$ phát xạ e^- thứ cấp $\Rightarrow$ va chạm ion hóa $\Rightarrow$ sản sinh ion + $\Rightarrow$ duy trì plasma và phóng điện.

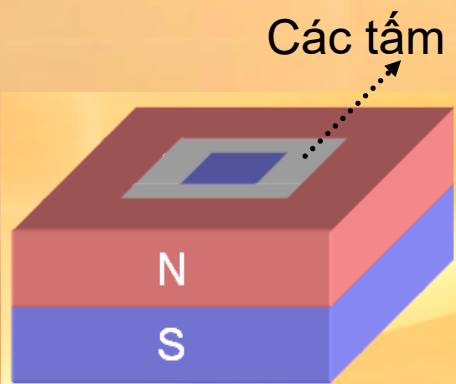
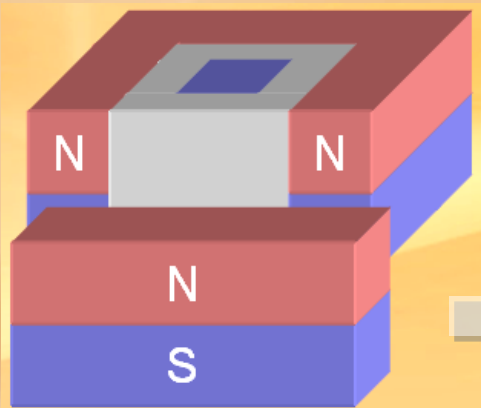
* Một khí đơn chất (thường là Ar) được đưa vào để làm gia tăng ion + trong va chạm ion hóa.

★ Ưu điểm & hạn chế của p.p phún xạ diode phẳng

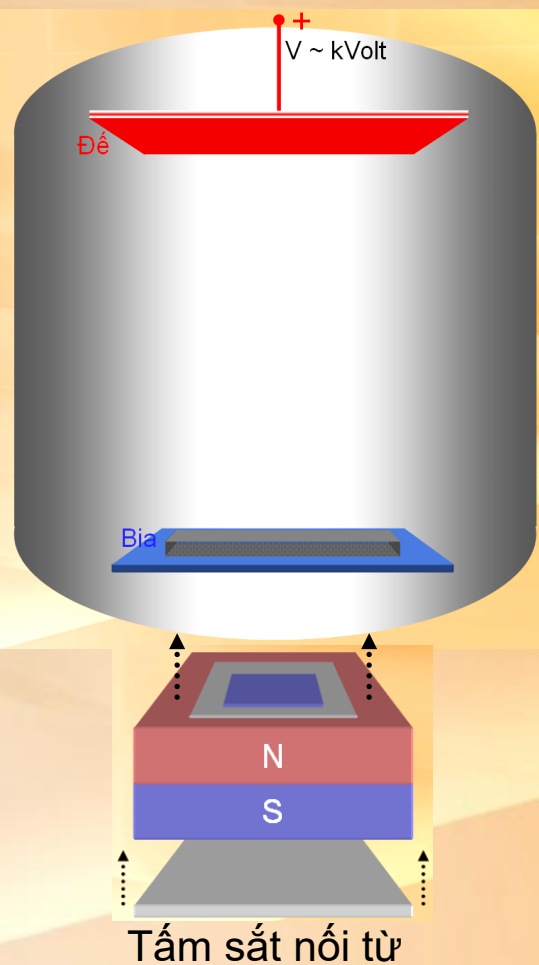
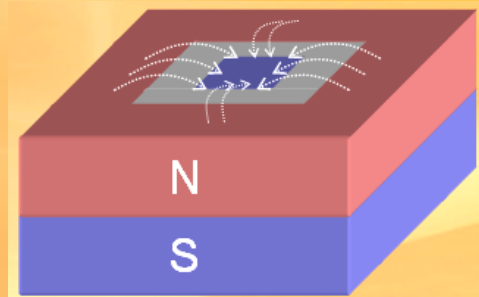
2.2 Phún xạ magnetron

🕯 Từ mô hình **p.x. diode phẳng**, có thêm **hệ magnetron**,
hệ các nam châm định hướng N-S nhất định ghép với nhau

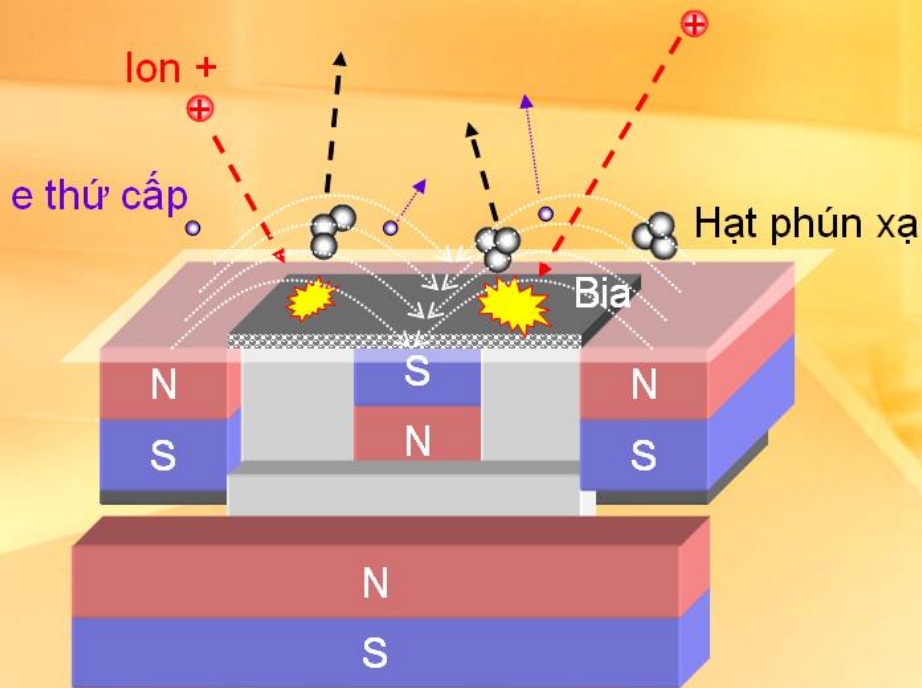




Các đường sức từ trường

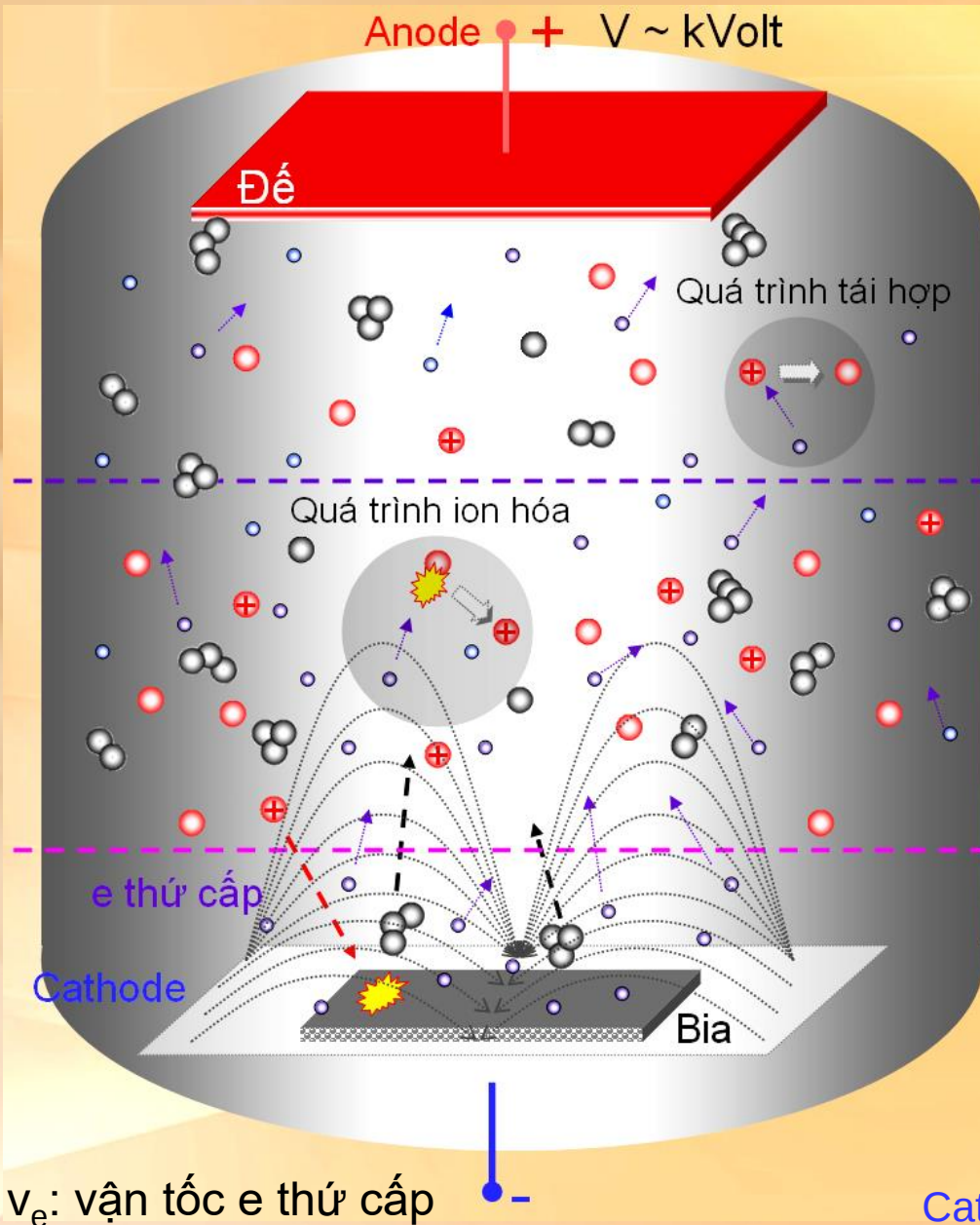


Hệ magnetron được gắn bên dưới bia, dưới cùng là tấm sắt nổi từ.



e thứ cấp sinh ra từ va chạm giữa ion + và bia, chuyển động đặc biệt trong điện từ trường.

Đặc trưng của quá trình phun xạ

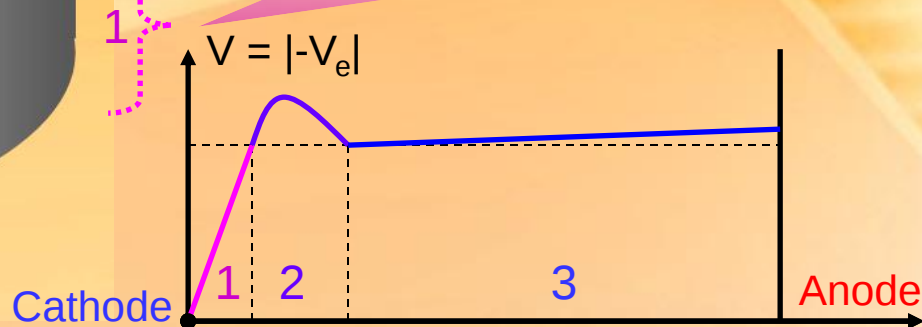


Khoảng không gian giữa anode và cathode có thể chia làm **3 vùng** (Mỗi vùng có phân bố thế năng khác nhau):

Vùng plasma: mật độ ion + giảm dần, do đó, điện thế âm tăng chậm dần.

Vùng ion hóa: e chuyển động "đặc biệt" trong điện từ trường với v_e đủ lớn, ion hóa nguyên tử khí, làm tăng mật độ e , điện thế âm tăng đến giá trị ngưỡng, rồi giảm do quá trình tái hợp.

Vùng sut thế Cathode: e thứ cấp vừa mới được sản sinh từ va chạm ion + và bia, điện thế âm tăng dần ("sut thế"), v_e nhỏ và được gia tốc trong điện trường.



☾ Quỹ đạo chuyển động của e

e chuyển động trong từ trường sẽ chịu tác dụng của **lực Lorentz**. Hướng lực tuân theo **Quy tắc Bàn tay trái**:

Lực Lorentz

Từ trường

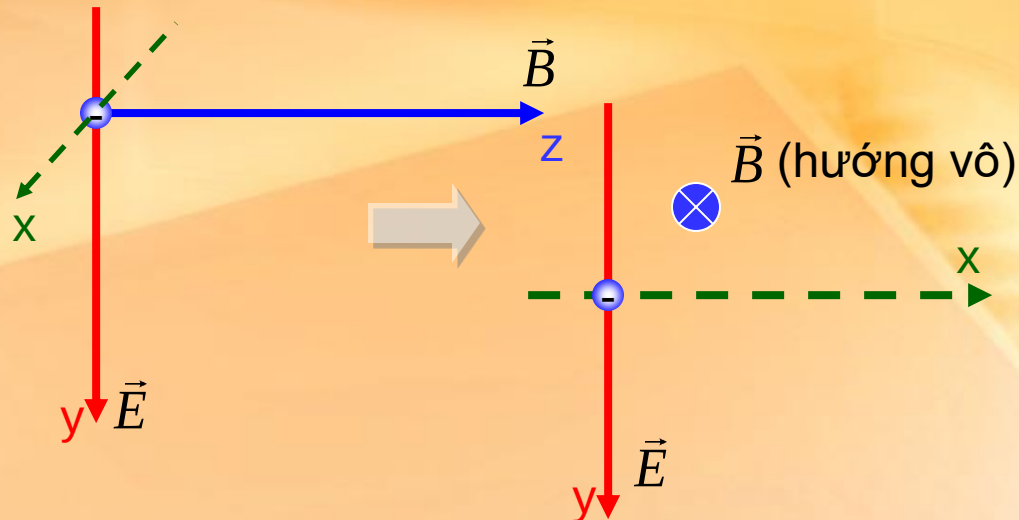
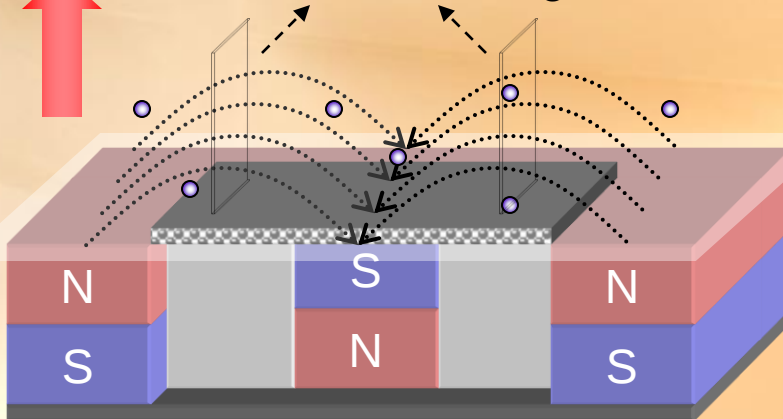
Vận tốc hạt

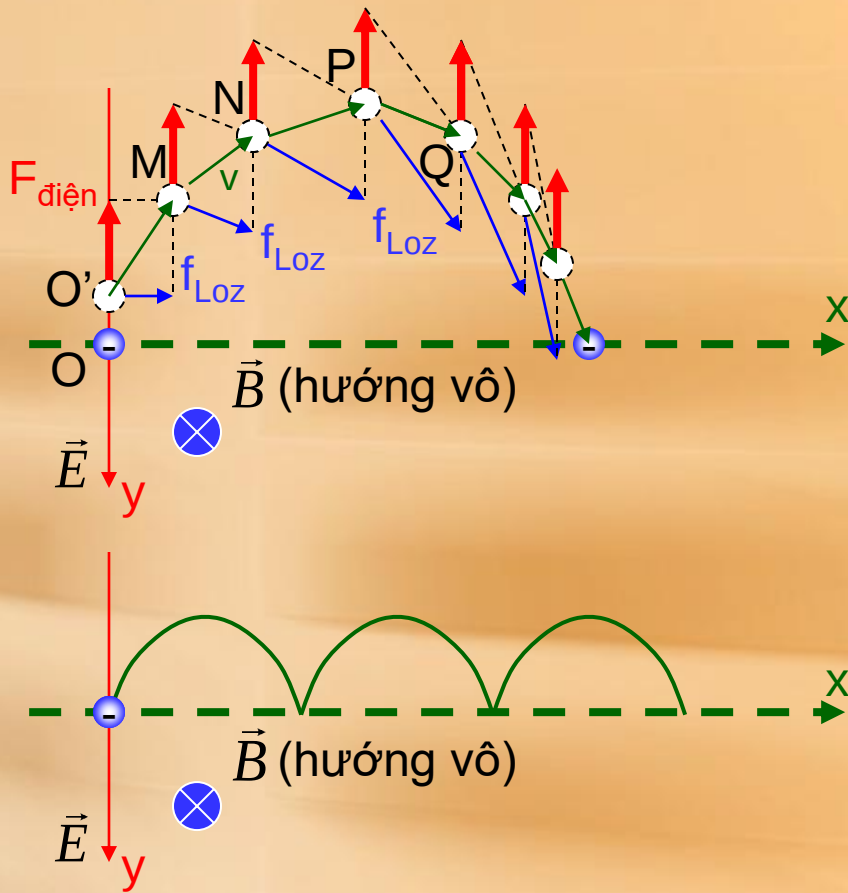
$$\vec{f}_{Loz} = q \cdot [\vec{v} \times \vec{B}]$$

Trong hệ phun xạ magnetron, e chuyển động vừa trong **từ trường** (không đều), vừa trong **điện trường** (đều).

Điện trường

Xem như từ trường đều





⌚ Giả sử, e thứ cấp vừa thoát ra khỏi bia có $v \approx 0$. Tại O, e chỉ chịu tác dụng của điện trường E, di chuyển đến O'.

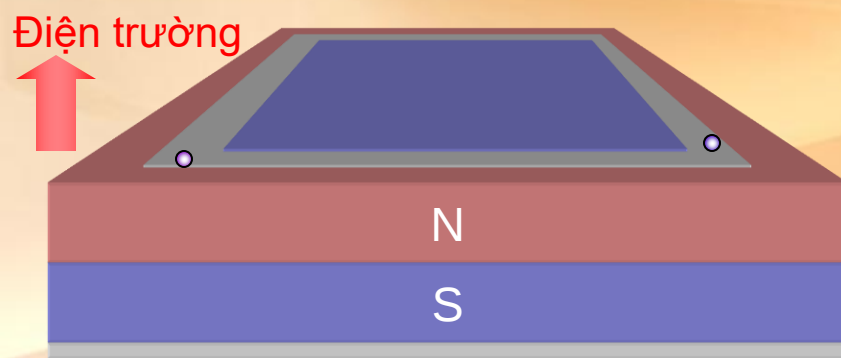
⌚ Tại O', e có $v_1 \neq 0$, nên chịu tác dụng của lực Lorentz theo phương x. Vì v_1 còn nhỏ nên $f_{Loz} < F_{điện}$, e di chuyển đến M.

⌚ e gia tốc trong điện trường. Tại M, e có $v_2 > v_1$, f_{Loz} lớn hơn ở O' và tiến tới bằng $F_{điện}$, e di chuyển đến N.

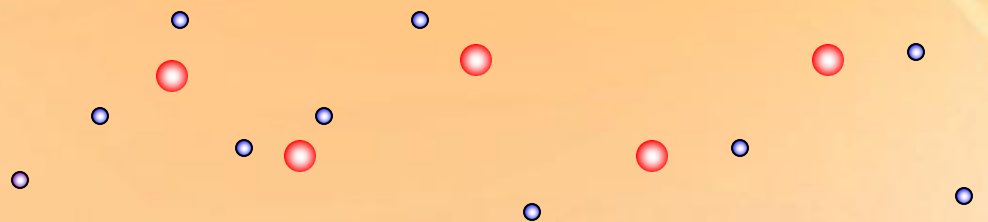
⌚ Tại N, e có $v_3 > v_2$, f_{Loz} lớn hơn $F_{điện}$, e di chuyển đến P rồi đến Q.

⌚ Tại Q, f_{Loz} bắt đầu giảm nhưng vẫn còn lớn hơn $F_{điện}$, e có $v_4 < v_3$. Cứ thế, sau 1 lúc, $f_{Loz} = F_{điện}$, e trở về nằm trên trục Ox và một chu kỳ mới bắt đầu.

e chuyển động theo quỹ đạo cycloid (hay quỹ đạo “trường đua”)



Hệ magnetron làm tăng quãng đường đi chuyển của e $\Rightarrow$ **tăng khả năng ion hóa.**



✧ Phương trình chuyển động của điện tử trong *điện trường* và *từ trường vuông góc* có dạng:

$$x = c \frac{E_y \cdot t}{H} \left(1 - \frac{\sin \omega t}{\omega t} \right)$$

$$y = c \frac{E_y}{\omega \cdot H} (1 - \cos \omega t)$$

Trong đó:

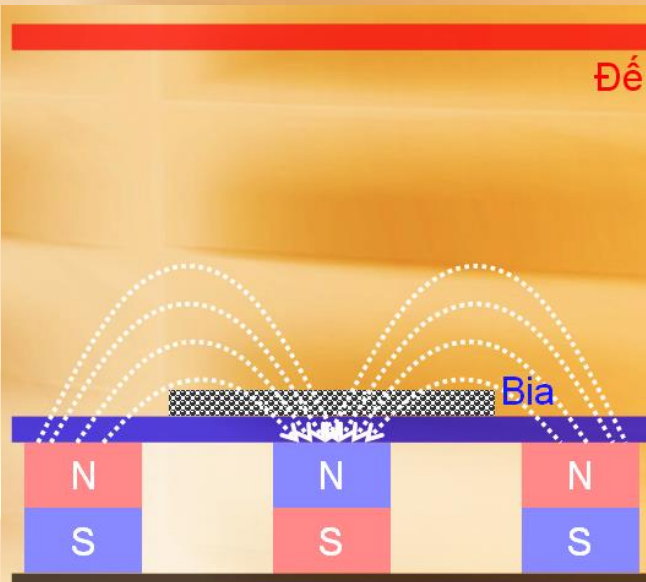
E_y : độ lớn của vector cường độ điện trường theo phương y

H: độ lớn vector cường độ từ trường

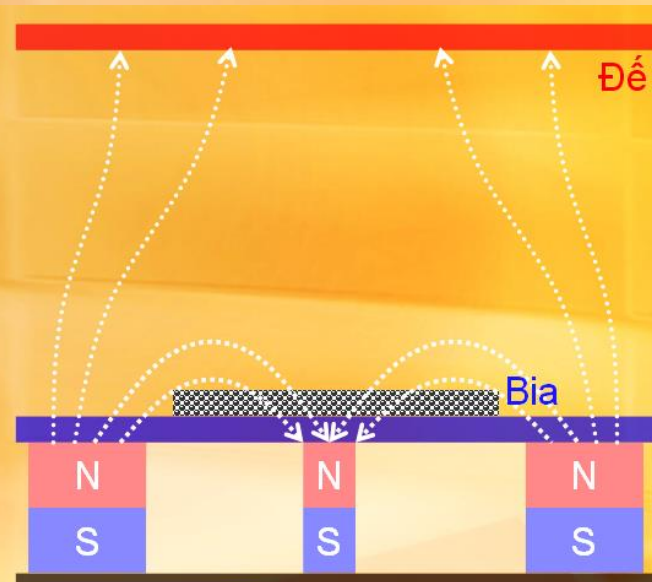
t: thời điểm khảo sát

✂ Hệ magnetron cân bằng và không cân bằng

Hệ magnetron cân bằng



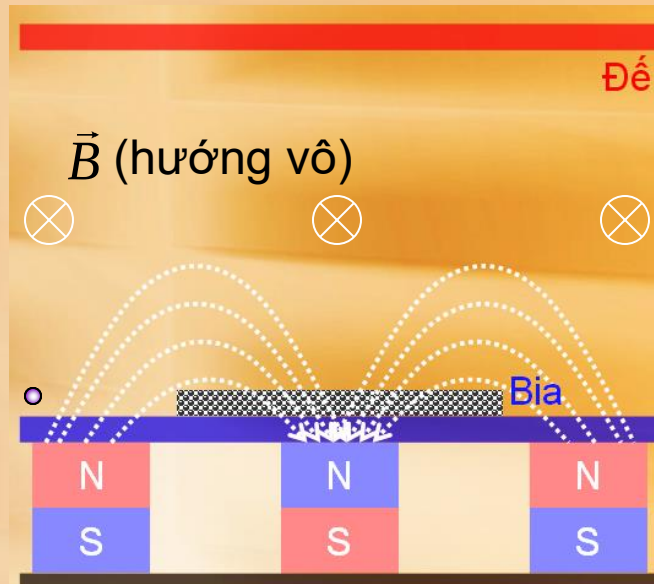
Hệ magnetron không cân bằng



Hệ magnetron không cân bằng, nam châm ở giữa có cường độ yếu hơn. Các đường sức từ trường không khép kín.

Hệ magnetron cân bằng, các nam châm có cường độ như nhau. Các đường sức từ trường khép kín.

Hệ magnetron cân bằng



Từ trường
khép kín

Các e chịu tác dụng
của từ trường ngang

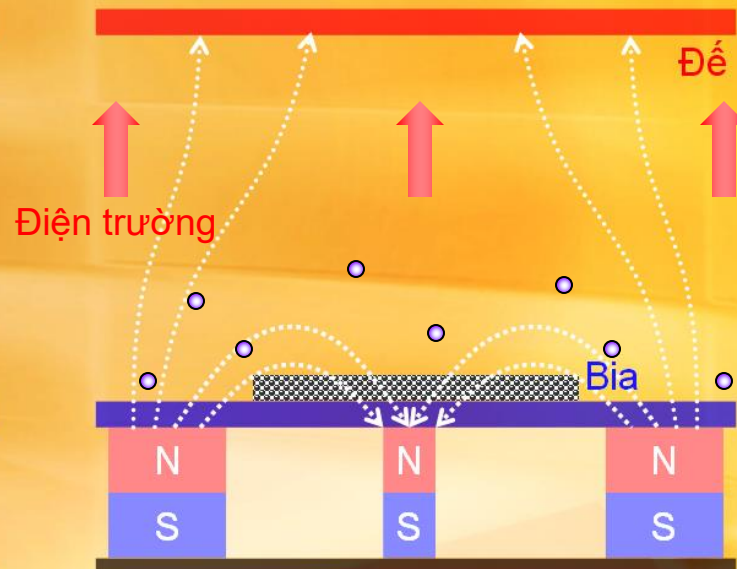
Đế ít bị e
va đập

e chủ yếu chuyển
động gần bia

Đế ít bị
đốt nóng

Thích hợp tạo màng cho
các loại đế không chịu
được T^0 cao: nhựa, giấy,...

Hệ magnetron không cân bằng



Từ trường
không khép kín

Các e ít chịu tác dụng
của từ trường ngang

Đế bị nhiều e
va đập mạnh

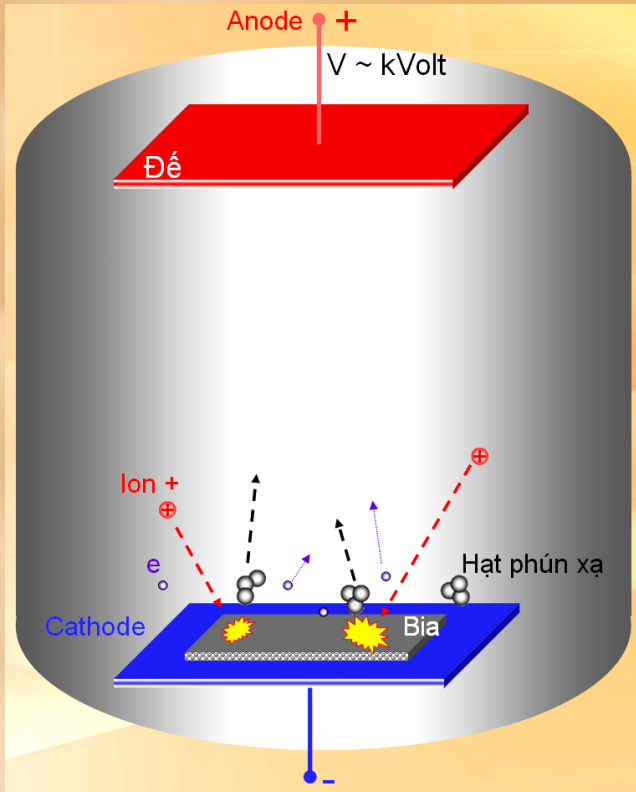
e theo điện trường
đến đế với v lớn

Đế bị
đốt nóng

Thích hợp tạo các
màng yêu cầu T^0 cao

Hệ phun xạ DC và RF

Hệ phun xạ một chiều (DC – Direct Current)

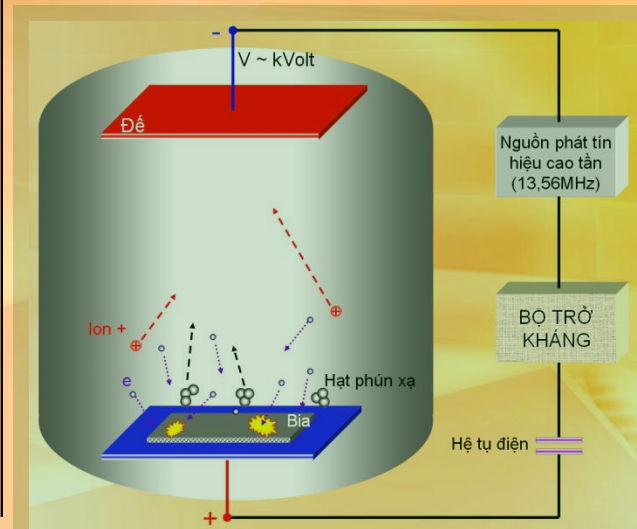
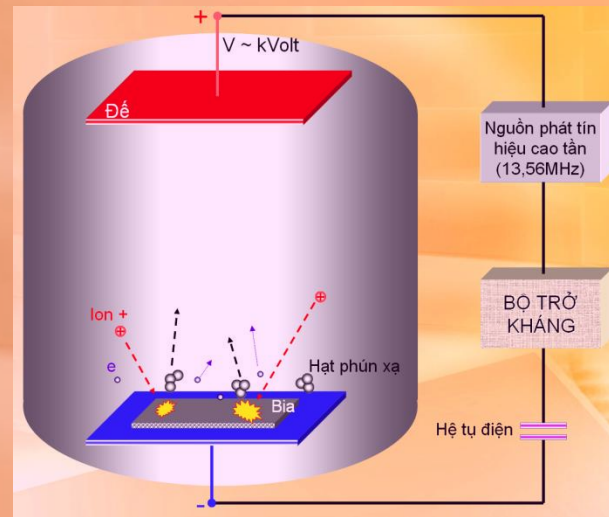


$V_{\text{anode-cathode}}$ là một chiều

duy trì
phóng
điện

Bia sử dụng
phải dẫn điện

Hệ phun xạ xoay chiều (RF – Radio Frequency)

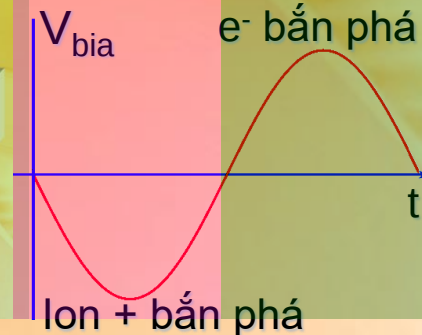


Bộ trở kháng
và hệ tụ điện

Tăng công suất
phóng điện

$V_{\text{anode-cathode}}$ là
xoay chiều

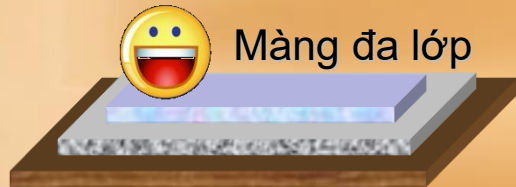
Bia sử dụng
cách điện



☑ Ưu điểm & hạn chế của p.p phun xạ magnetron

ƯU ĐIỂM

①



②

RẺ
TIỀN



Công nghiệp



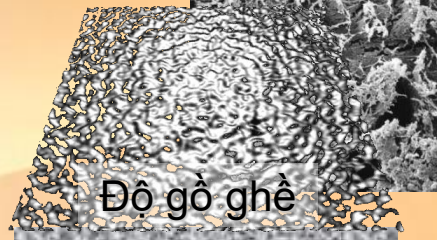
③



④



Các p.p. khác



HẠN CHẾ

①



Hệ nước làm mát



②

Khó chế
tạo

Đắt tiền

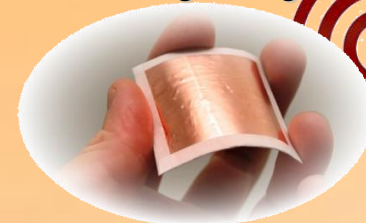


③

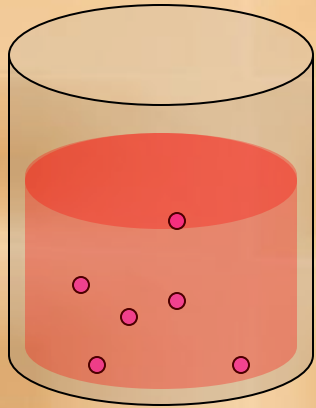
Khó
Khó

Màng mỏng

Độ chính
xác cao



❁ PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL



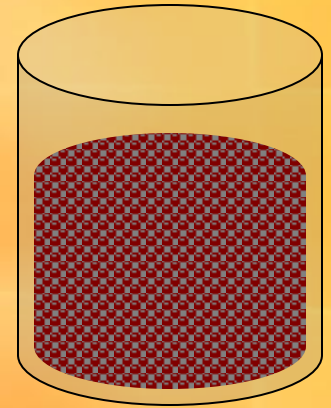
HỆ SOL

🕷 Hệ các hạt phân tán, kích thước: $0,1 \rightarrow 1\mu\text{m}$

🕷 Lực tương tác giữa các hạt: Van der Waals

🕷 Các hạt chuyển động Brown, va chạm nhau

○ Hạt sol



HỆ GEL

1

🕸 Sau một thời gian, các hạt sol hút nhau

Dung dịch đông tụ lại thành **keo**

Chất ban đầu tạo nên HỆ SOL

PRECURSOR

Công thức chung: $M(OR)_x$

M: nguyên tố kim loại

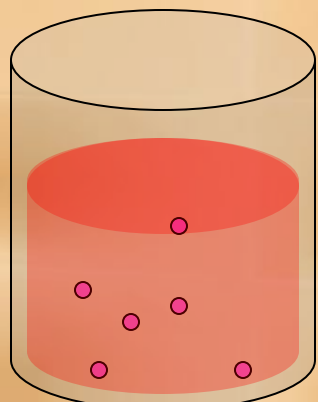
R: nhóm alkyl (C_nH_{2n+1})

Một số precursor phổ biến:

- 👉 Tetramethoxysilan (TMOS)
- 👉 Tetraethoxysilan (TEOS)
- 👉 Alkoxy Aluminate
- 👉 Alkoxy Titanate
- 👉 Alkoxy Borate

...

Các quá trình xảy ra khi từ hệ sol → hệ gel



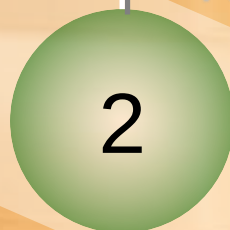
HỆ SOL

Phản ứng thủy phân



Nhóm alkoxide (-OR) – Kim loại

Nhóm hydroxyl (-OH) – Kim loại



Thiêu kết

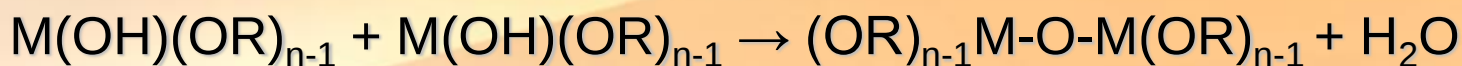
T^0_{cao} : mẫu chuyển pha vô định hình sang tinh thể

Phản ứng ngưng tụ

Ngưng tụ rượu



Ngưng tụ nước

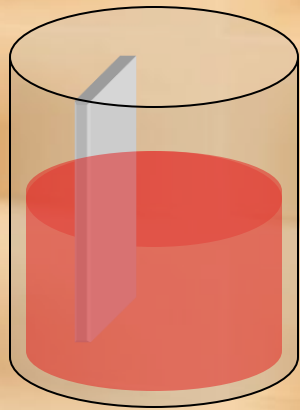


Sau phản ứng ngưng tụ, dung dịch cô đặc lại thành khối rắn



HỆ GEL

Hai phương pháp tạo màng từ quá trình sol-gel



Phủ nhúng (Dip Coating)

Để được nhúng vào dung dịch **sol**, sau đó được kéo ra từ từ → **màng/đế**

$d_{\text{màng}}$ phụ thuộc: $v_{\text{kéo}}$, góc kéo, độ nhớt, nồng độ dd, ... → Không đều



Phủ quay (Spin Coating)

Dung dịch được nhỏ lên để và cho **để quay**. *Lực ly tâm* → mẫu giọt **lan tỏa** đều trên đế → màng/đế

$d_{\text{màng}}$ phụ thuộc: độ nhớt, $v_{\text{bay hơi}}$, v_{quay} , ... → Đồng đều

★ Ưu điểm & hạn chế của phương pháp sol-gel