

PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VẬT LIỆU 2

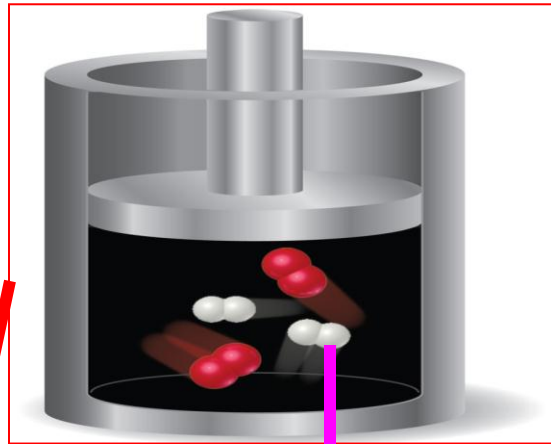
GV: PHẠM KIM NGỌC
KHOA KHOA HỌC VẬT LIỆU
phamkngoc@hcmus.edu.vn

Chương 1: PHẢN ỨNG PHA RẮN – HƠI

- 1.1. Khái niệm cơ bản của pha hơi
- 1.2. Hấp phụ, hấp thụ
- 1.3. Sự hình thành màng
- 1.4. Lắng đọng hơi vật lý (PVD)
- 1.5. Lắng đọng hơi hóa học (CVD)
- 1.6. Hợp mạng chùm phân tử (MBE)

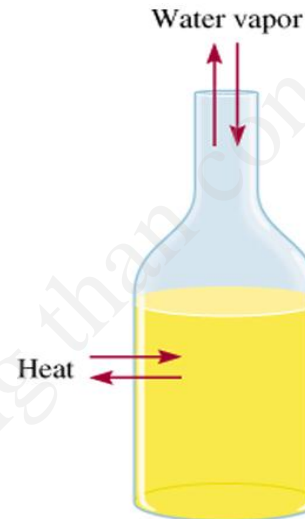
1.1. Khái niệm cơ bản của pha hơi

Hệ: là một tập hợp các thành phần tương tác lẫn nhau hoặc phụ thuộc lẫn nhau, cùng tạo thành một thể phức hợp.

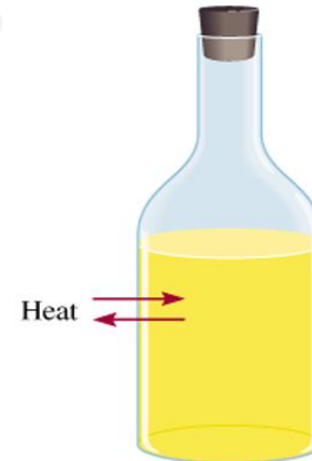


Môi trường

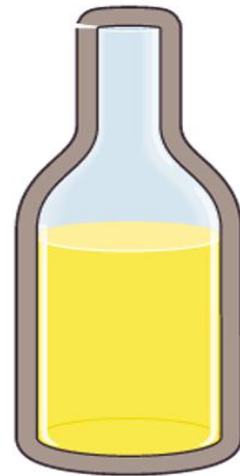
Hệ hoá học
khí H_2 và O_2



HỆ HỞ



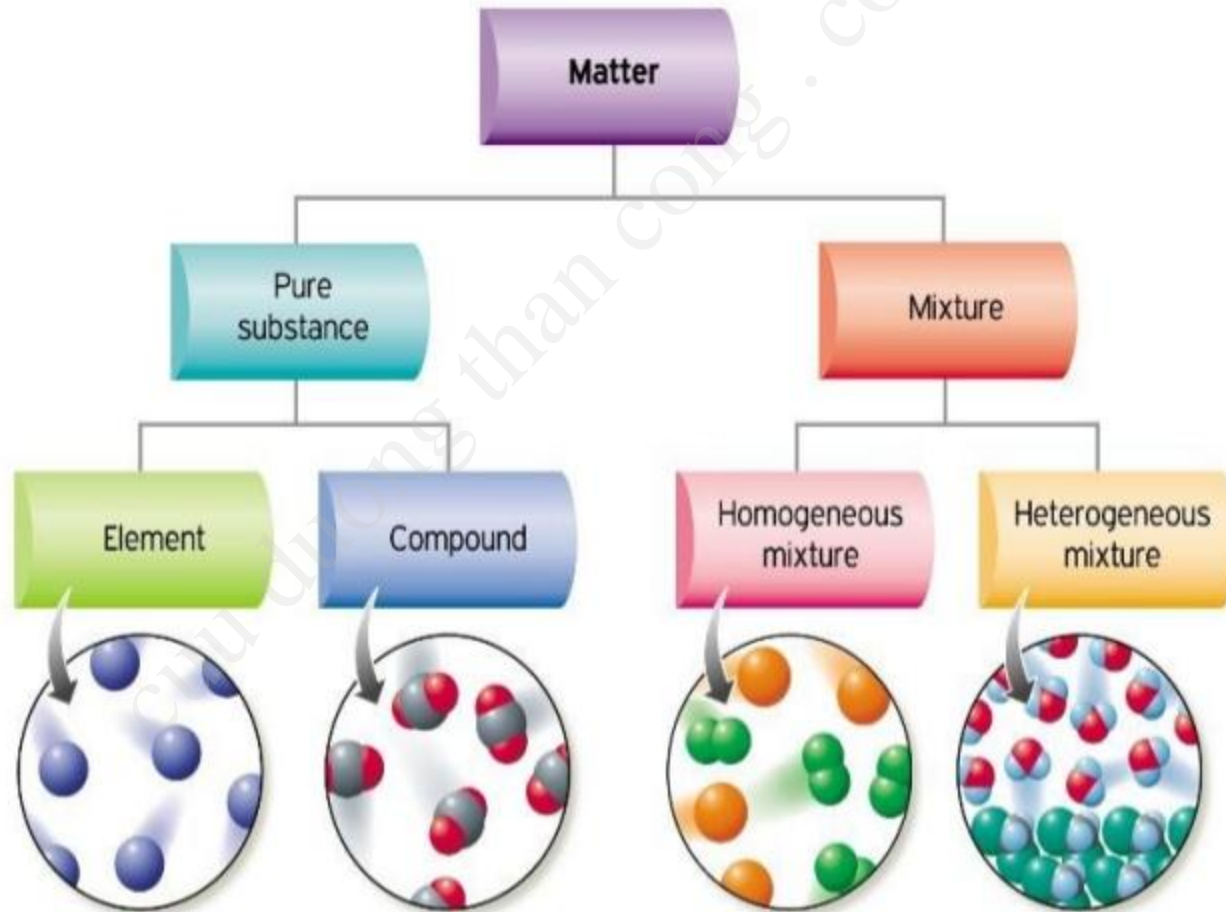
HỆ KÍN



HỆ CÔ LẬP

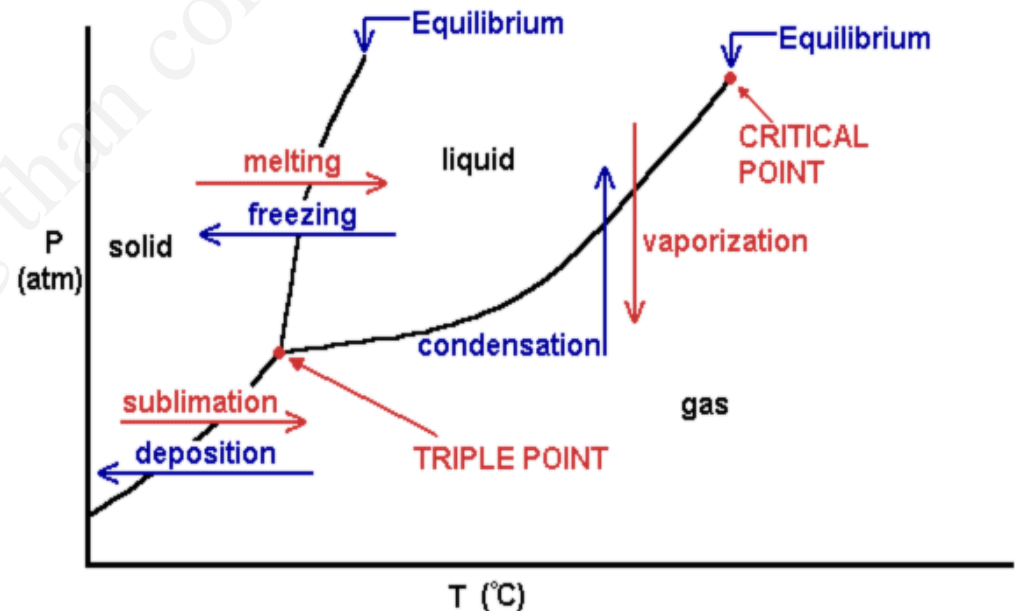
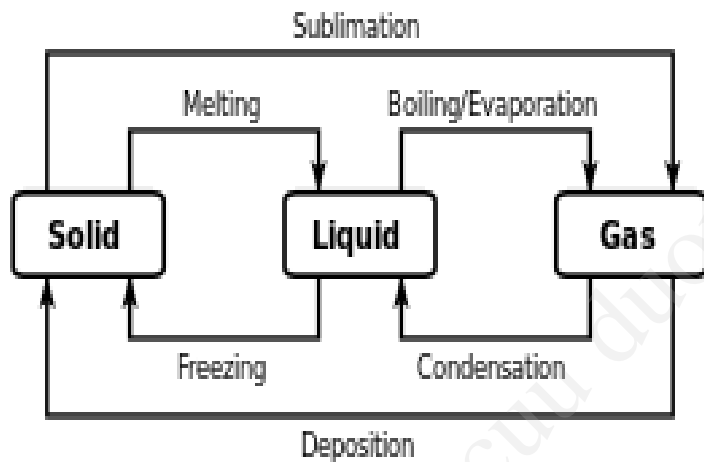
1.1. Khái niệm cơ bản của pha hơi

Thành phần: là hợp phần tạo thành hệ, mà hàm lượng của nó không phụ thuộc vào thành phần khác.



1.1. Khái niệm cơ bản của pha hơi

Pha: là tập hợp những phần đồng thể của hệ, giống nhau về thành phần hóa học và tính chất lý hóa. Các pha được phân cách với nhau bởi bề mặt phân chia pha.



1.1. Khái niệm cơ bản của pha hơi

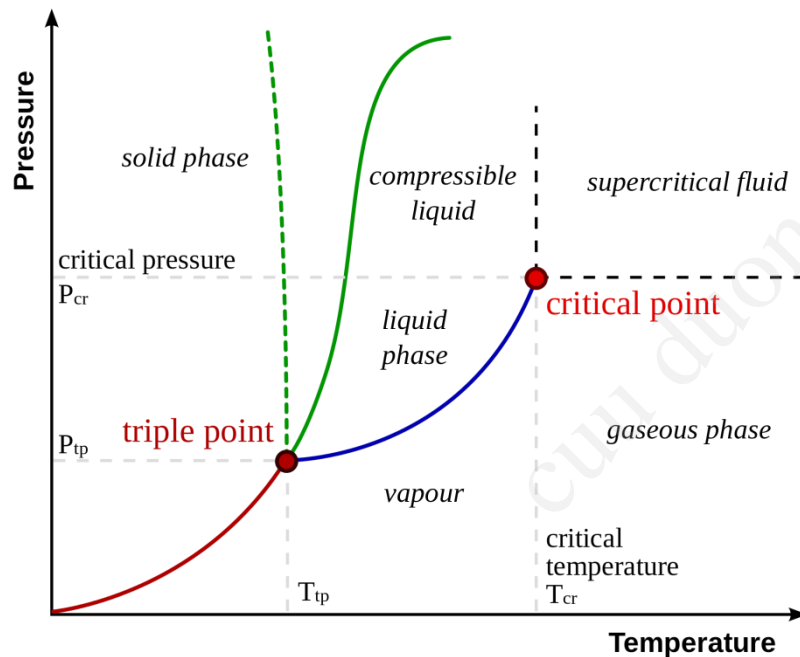
Khí: là trạng thái của vật chất mà ở đó quá trình bay hơi của chất lỏng đã diễn ra hoàn toàn.

Hơi: tên gọi của trạng thái khí trong điều kiện khi pha khí ở trạng thái cân bằng với pha lỏng hay pha rắn của cùng vật chất đó.

Để phân biệt khí hay hơi người ta căn cứ vào nhiệt độ tới hạn: nhiệt độ cao hơn nó thì vật chất chỉ có thể ở trạng thái khí và không có khả năng ngưng tụ.

Khi thay đổi nhiệt độ và áp suất, khí vẫn duy trì trạng thái khí (ngoại trừ trong điều kiện đặc biệt). Khi thay đổi nhiệt độ và áp suất, hơi có thể bị ngưng tụ hoặc bốc hơi.

Khí tuân theo các định luật khí còn hơi thì không.

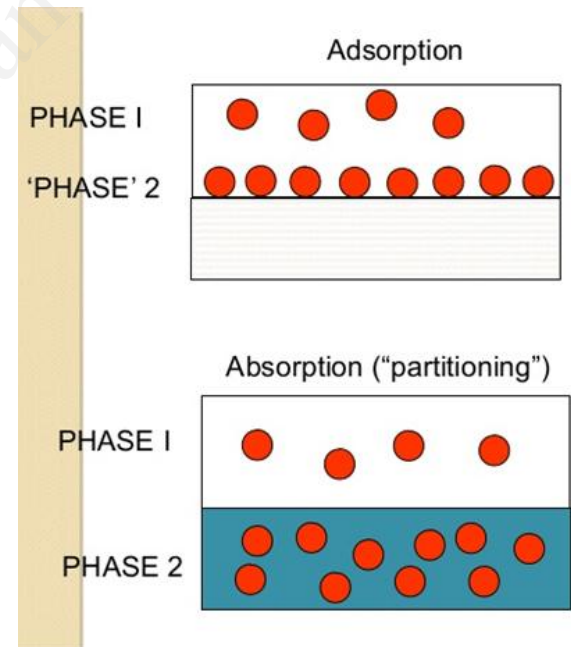
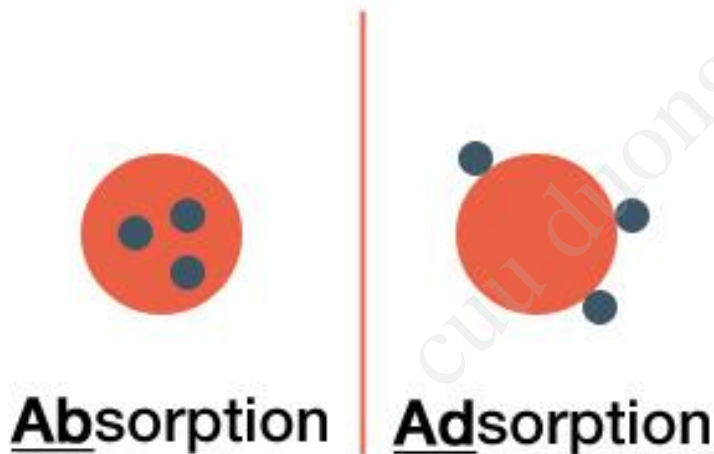


1.2. Hấp phụ, hấp thụ

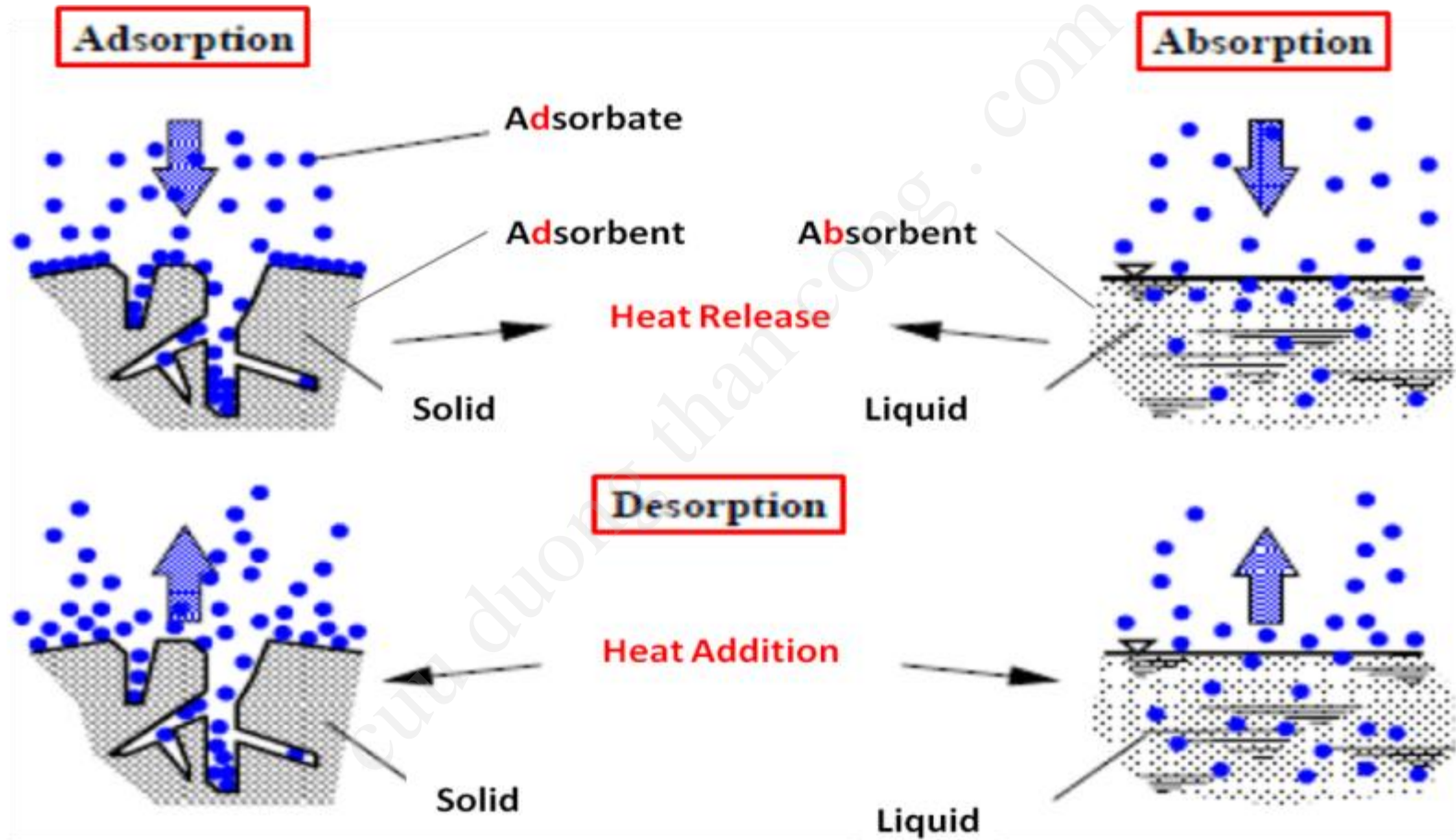
Hấp phụ: là quá trình liên kết của các nguyên tử, ion, hay phân tử từ pha khí, pha lỏng hay pha rắn lên trên một bề mặt nào đó. Quá trình này sẽ tạo một lớp màng mỏng của chất bị hấp phụ trên bề mặt hấp phụ.

Hấp phụ bao gồm: Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học (yếu/ mạnh)

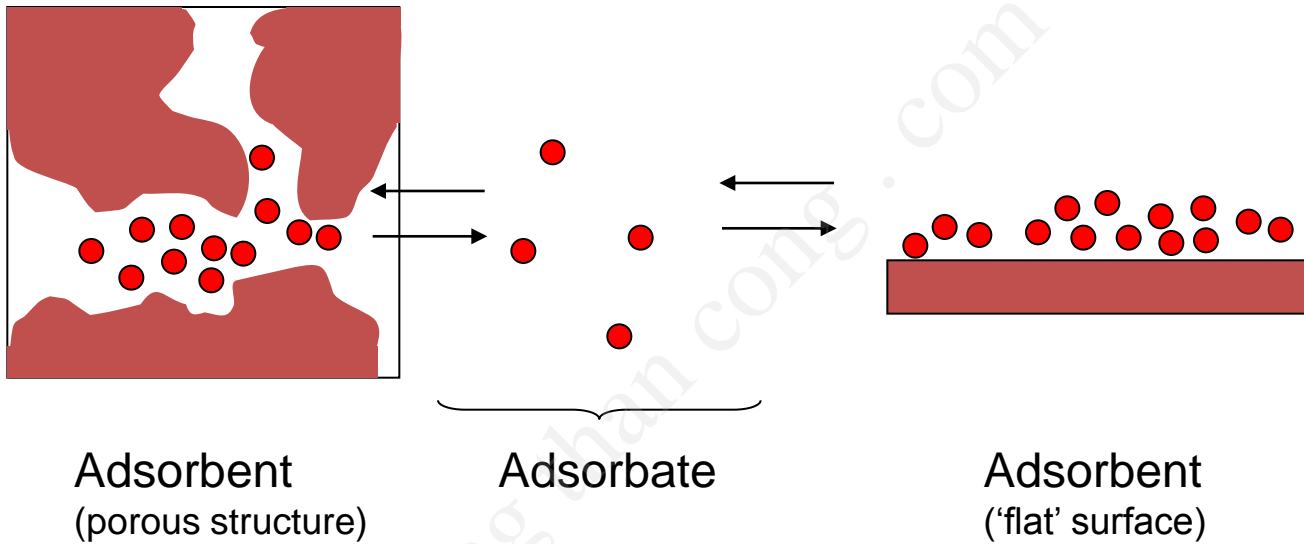
Hấp thụ: Trong hóa học, hấp thụ là một hiện tượng vật lý hay hóa học hoặc là một quá trình mà trong đó, nguyên tử, phân tử hoặc ion đi vào một pha vật liệu (rắn, lỏng, khí)



1.2. Hấp phụ, hấp thụ

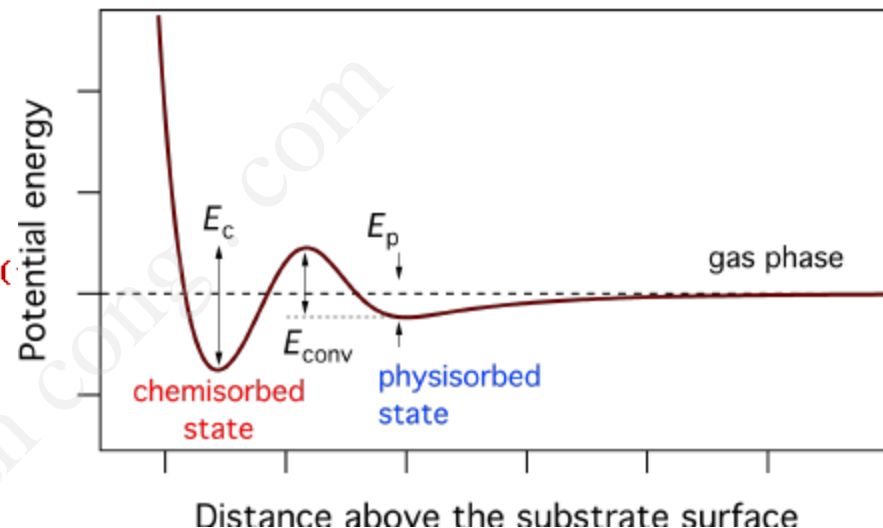
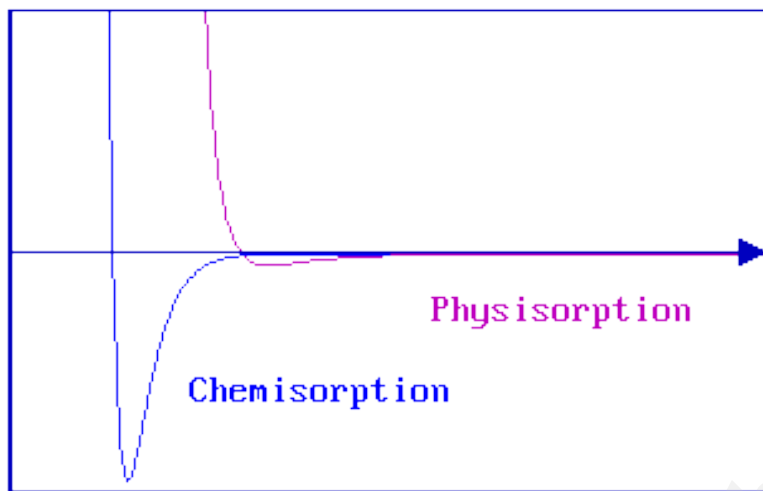


1.2. Hấp phụ, hấp thụ



1.2. Hấp phụ, hấp thụ

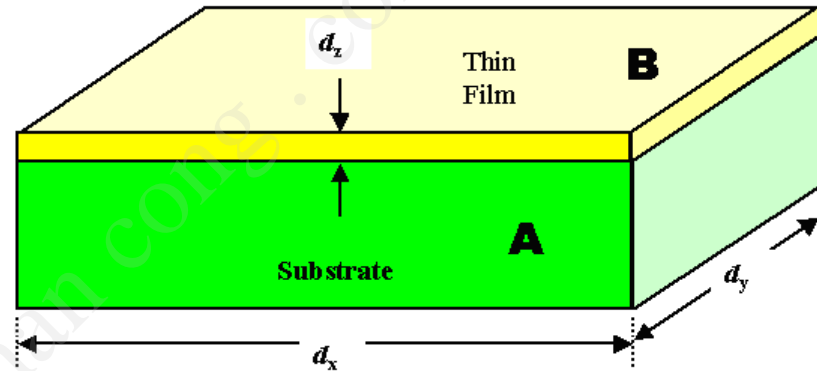
$E(d)$



Chemisorption	Physisorption
Electron exchange	Polarization
Chemical bond formation	Van der Waals attractions
Strong	Weak
$> 1\text{eV}$ (100 kJ mol^{-1})	$< 0.3\text{ eV}$ (30kJ mol^{-1})
Highly corrugated potential	Stable only at cryogenic temperatures (N_2 77K, He 4K)
Analogies with coordination chemistry	Less strongly directional
Second phase can form for suitable T and P	Multilayers can form

What is a "thin film" ?

- thin = less than about one micron (10,000 Angstroms, 1000 nm)
- film = layer of material on a substrate
(if no substrate, it is a "foil")



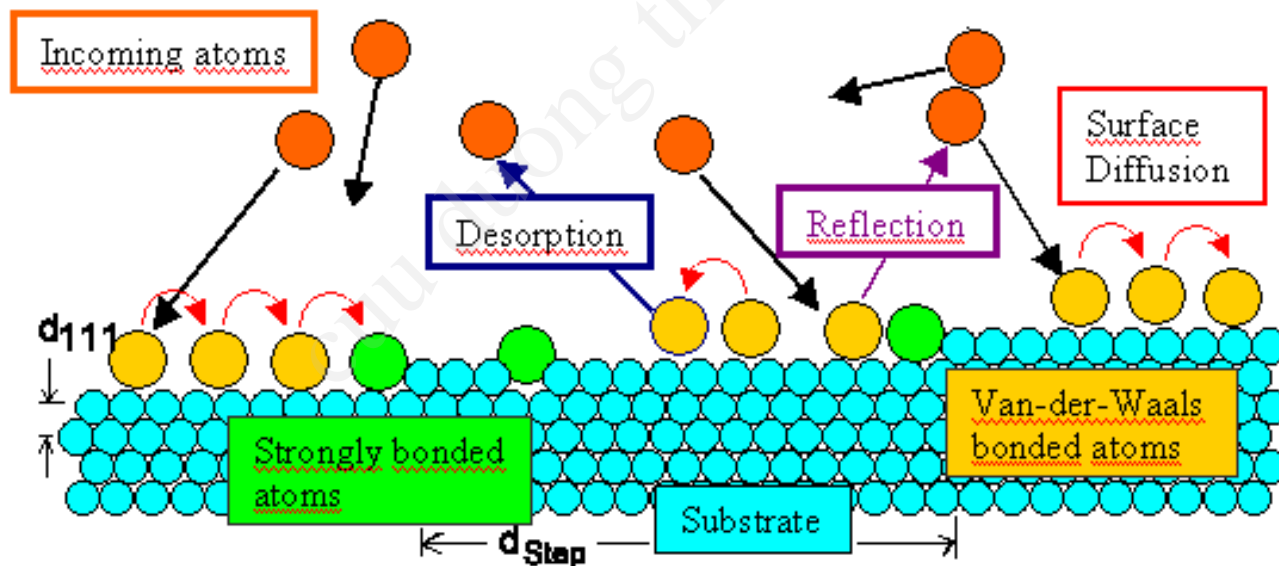
Applications:

- microelectronics - electrical conductors, electrical barriers, diffusion barriers . . .
- magnetic sensors - sense I, B or changes in them
- gas sensors, SAW devices
- tailored materials - layer very thin films to develop materials with new properties
- optics - anti-reflection coatings
- corrosion protection
- wear resistance

1.3. Sự hình thành màng

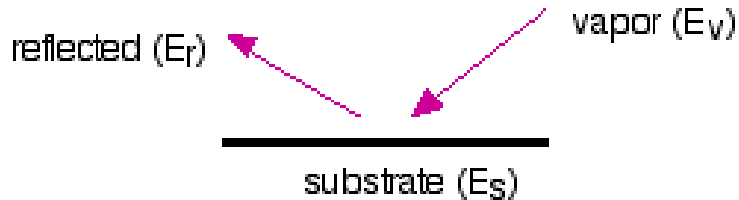
Các bước để hình thành màng:

1. Thermal accommodation
2. Binding
3. Surface diffusion
4. Nucleation
5. Island growth
6. Coalescence
7. Continued growth



1.3. Sự hình thành màng

Thermal accommodation



$$a_T = \frac{E_v - E_r}{E_v - E_s} = \frac{T_v - T_r}{T_v - T_s}$$

$$a_T = 0 \Rightarrow E_v = E_r \Rightarrow \text{elastic collision (no energy loss)}$$

$$a_T = 1 \Rightarrow E_r = E_s \Rightarrow \text{all excess energy lost}$$



RESULTS:

atom is trapped if $E_v < 25 E_{\text{desorb}}$

E_{desorb} is typically 1-4 eV

trapped if $E_v < 25 - 100 \text{ eV}$

equivalently $T_v < 2500 - 10,000 \text{ K}$

most deposition processes have $E_v < 10 \text{ eV}$

MOST ATOMS ARE TRAPPED

thermal accommodation is very fast
around 10^{-14} seconds

1.3. Sự hình thành màng

Binding

Hấp thụ vật lý – Hấp thụ hóa học

Tốc độ lắng đọng: R (nguyên tử/cm².s)

Tốc độ giải hấp: $v_d = v_0 \cdot \exp(-\Delta G/kT)$

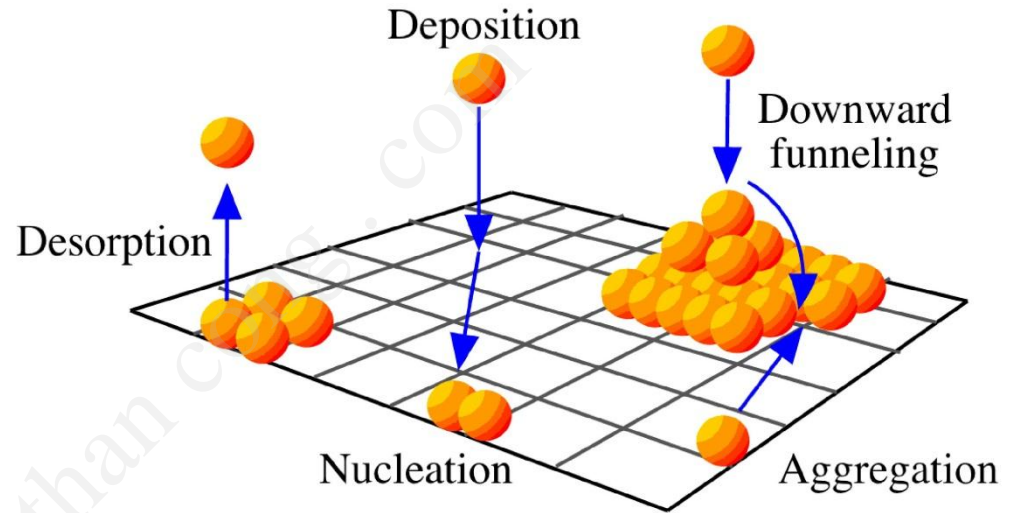
Trong đó: ΔG : năng lượng giải hấp

T : nhiệt độ đế

v_0 : tần số dao động mạng

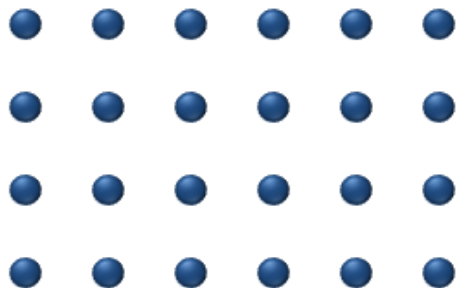
Thời gian tồn tại trung bình của nguyên tử trên bề mặt: $\tau = 1/v_d$

Độ bao phủ của các nguyên tử hấp phụ trên bề mặt: $n_1 = R \cdot \tau$



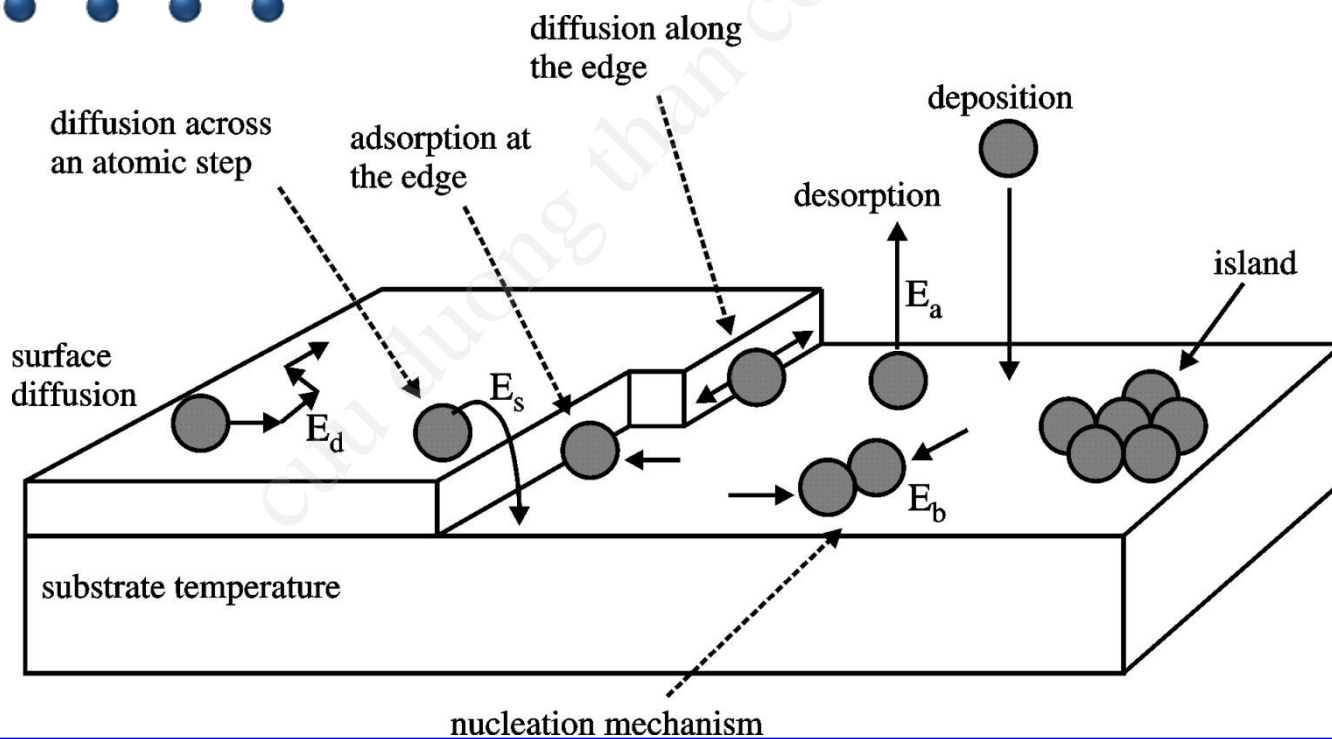
1.3. Sự hình thành màng

Surface Diffusion



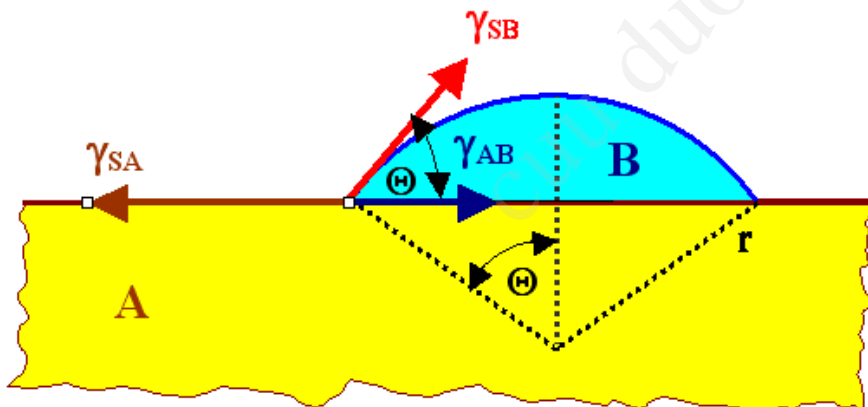
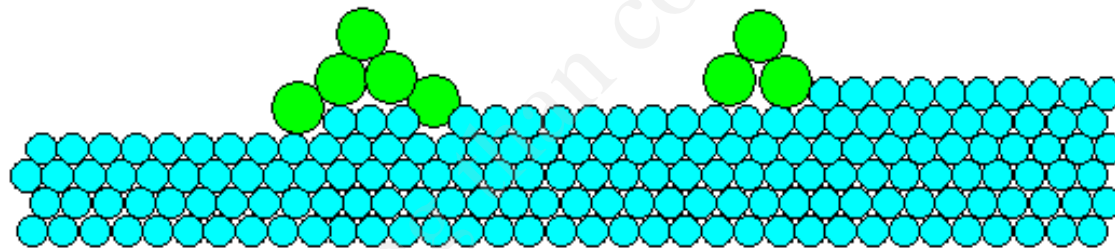
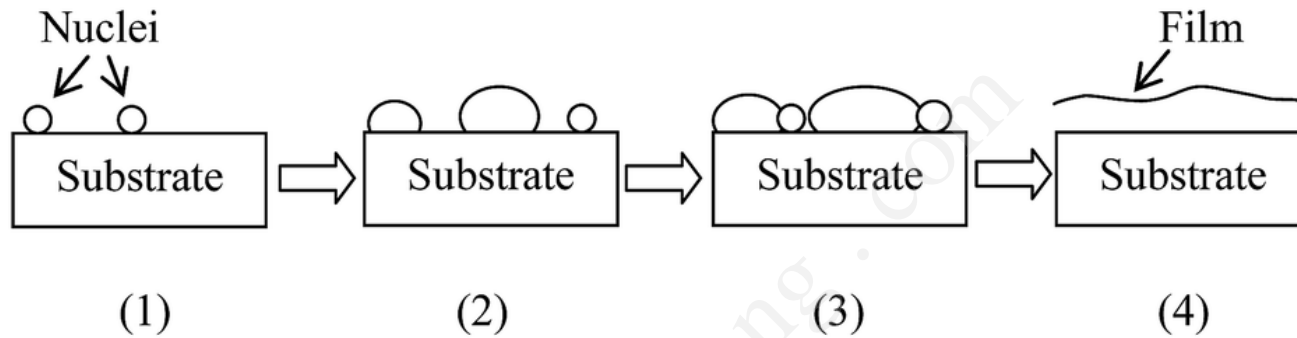
Hệ số khuếch tán: D

Độ dài khuếch tán: L



1.3. Sự hình thành màng

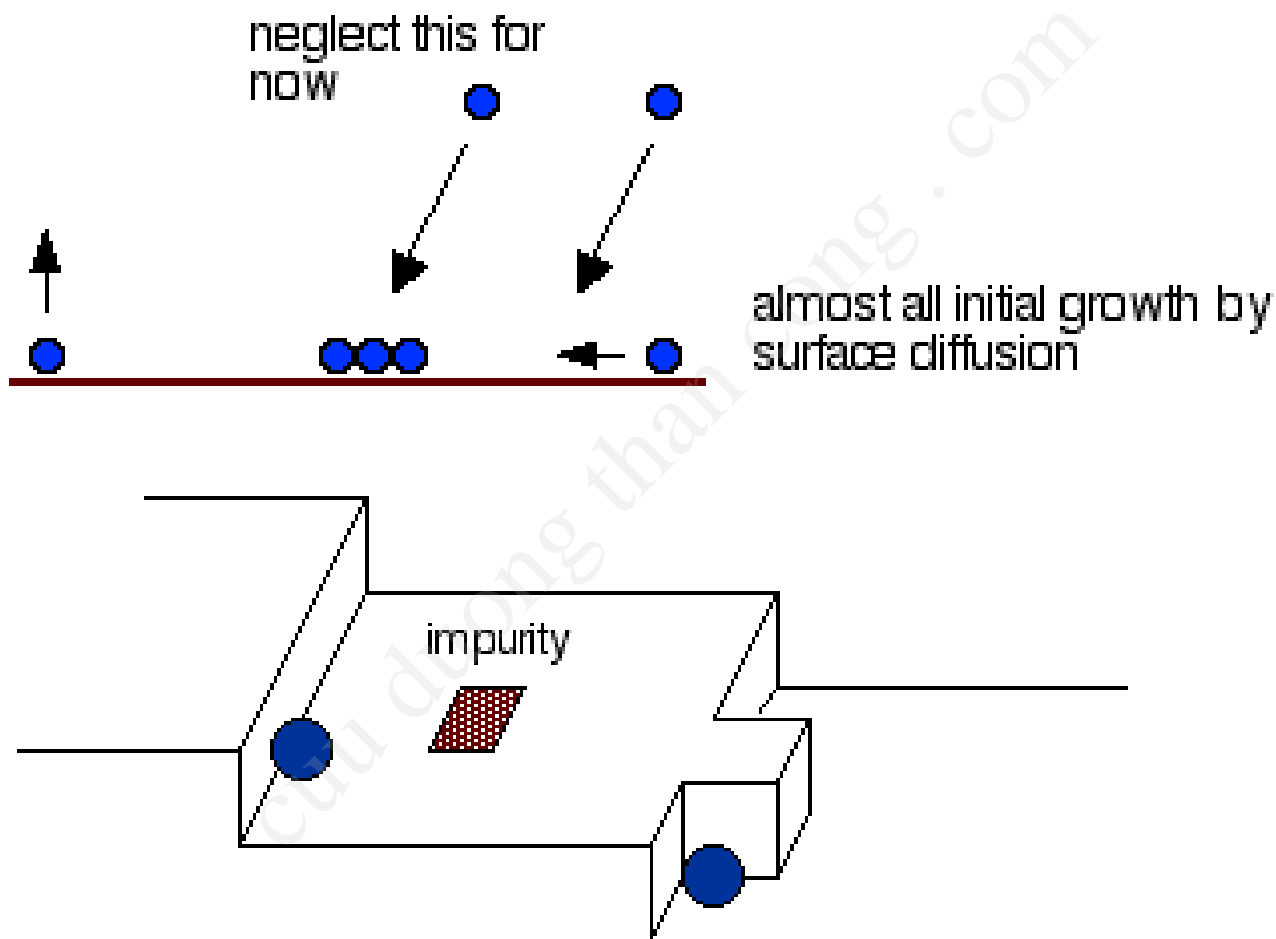
Nucleation



$$\cos \Theta = (\gamma_{SA} - \gamma_{AB}) / \gamma_{SB}$$

1.3. Sự hình thành màng

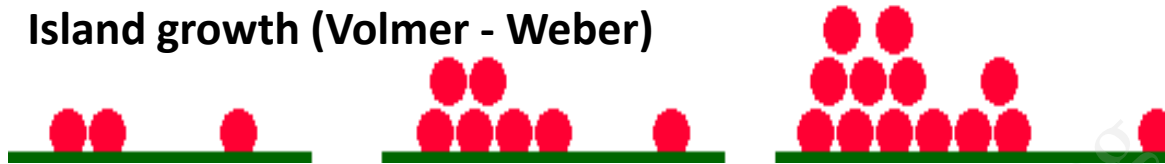
Nucleation



1.3. Sự hình thành màng

Island growth

Island growth (Volmer - Weber)



Layer by layer growth (Frank - van der Merwe)



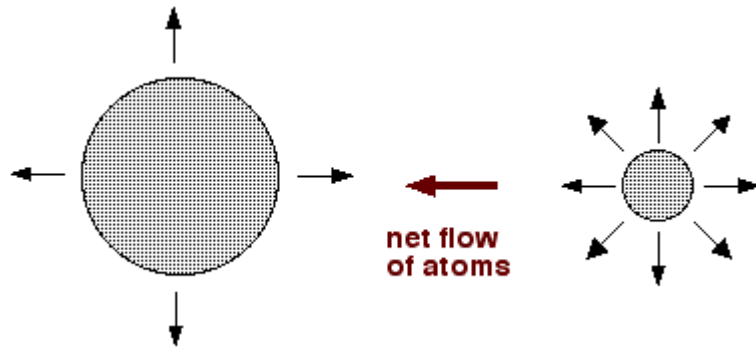
Mixed growth (Stranski - Krastanov)



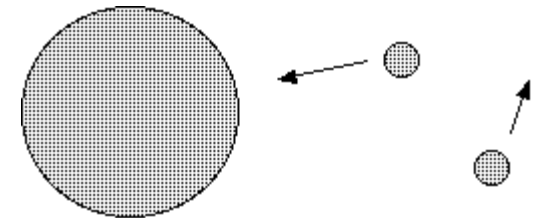
1.3. Sự hình thành màng

Island Coalescence

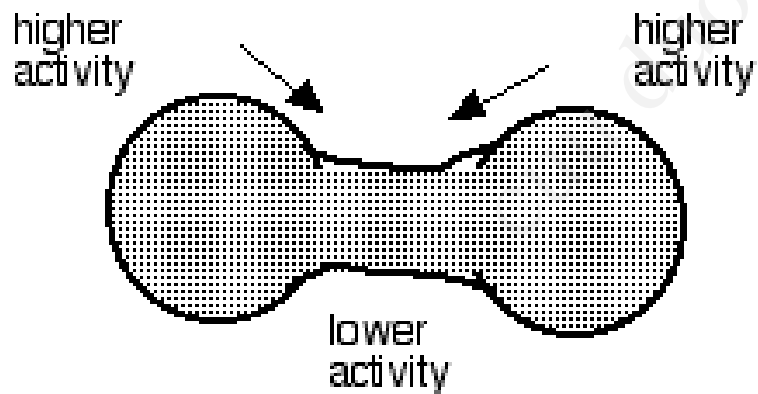
Ostwald ripening



Cluster migration



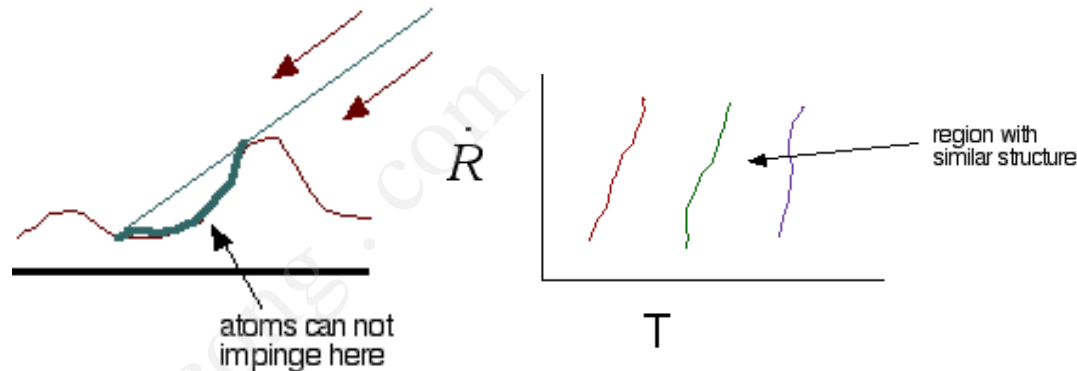
Sintering



1.3. Sự hình thành màng

Thick films - zone models

- Phụ thuộc vào: khuếch tán trong khối, khuếch tán trên bề mặt, quá trình giải hấp, địa hình bề mặt.
- Ảnh hưởng của nhiệt độ đế và tốc độ lắng đọng.

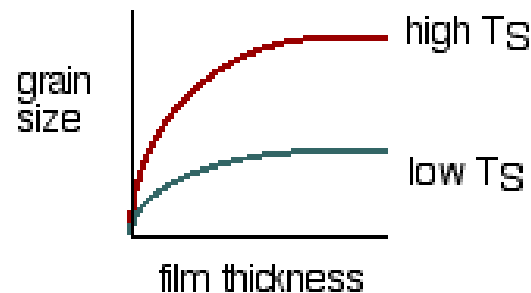
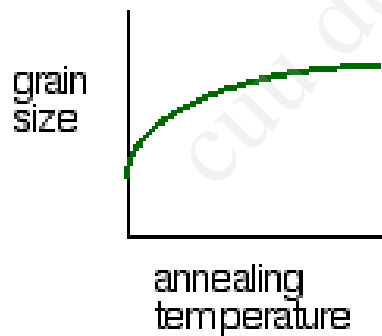
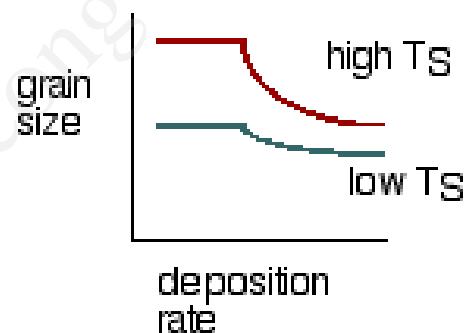
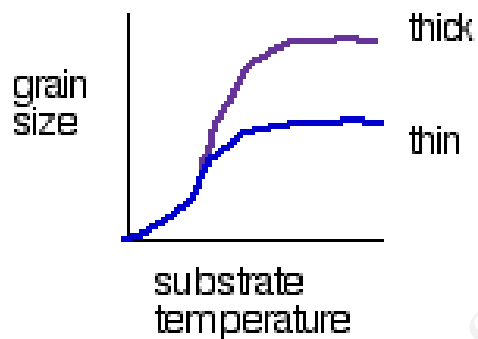


Zone	Temperature	Diffusion	Other Processes	Structure
1	$T < 0.2 - 0.3 T_M$	limited	.	small grains, many voids
T	$T < 0.2 - 0.5 T_M$	surface	renucleation during growth	mixed small and large grains, fewer voids
2	$T < 0.3 - 0.7 T_M$	surface	grain boundary migration	columnar grains
3	$T > 0.5 T_M$	bulk (dominates) + surface	grain boundary migration; recrystallization within grains	large grains (sometimes columnar)

1.3. Sự hình thành màng

Thick films - zone models

Kích thước hạt phụ thuộc vào tốc độ lắng đọng và nhiệt độ đế



1.3. Sự hình thành màng

Các yếu tố ảnh hưởng khác:

1. Đế

- Độ phẳng
- Cấu trúc trên bề mặt: (cấu trúc tinh thể của màng > < cấu trúc tinh thể của đế)
- Sai hỏng (các vị trí hình thành mầm)

2. Tạp chất

Từ áp suất nền, nguồn lắng đọng không tinh khiết, chất bẩn

Làm thay đổi năng lượng (năng lượng bề mặt/ giải hấp/ khuếch tán bề mặt)

poor background pressure

dirty surface



changes γ_{sv} and γ_{fs}

high background pressure



changes γ_{sv} and γ_{fv}

1.3. Sự hình thành màng

Các yếu tố ảnh hưởng khác:

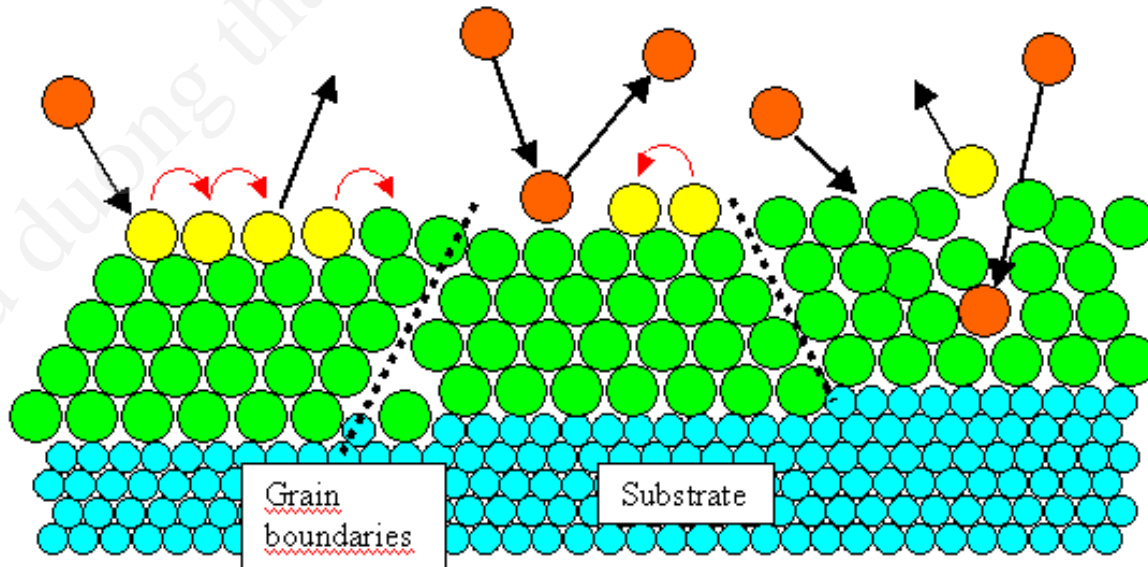
3. Năng lượng của các hạt tới đế

0.5 eV -----> 10 - 20 eV -----> 100-1000 eV

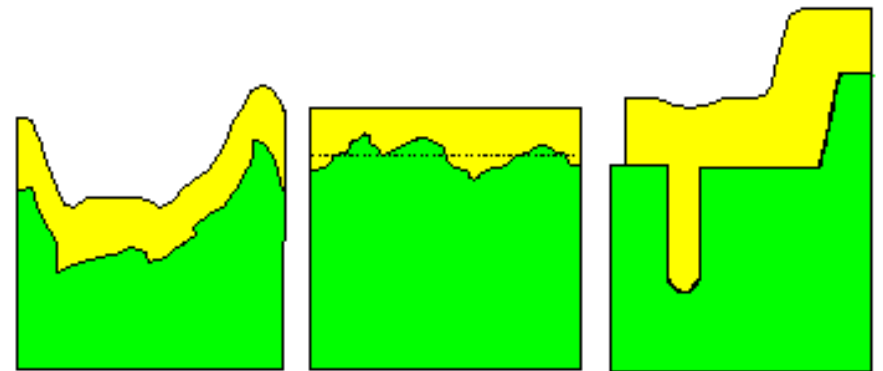
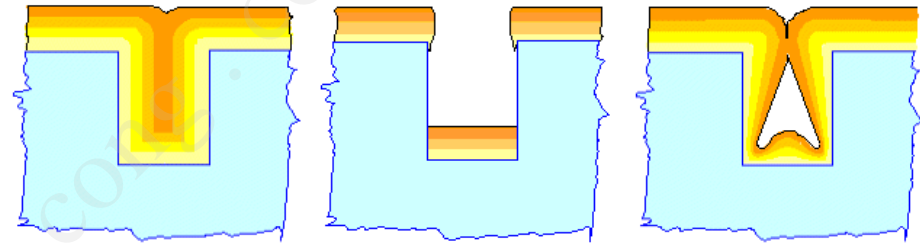
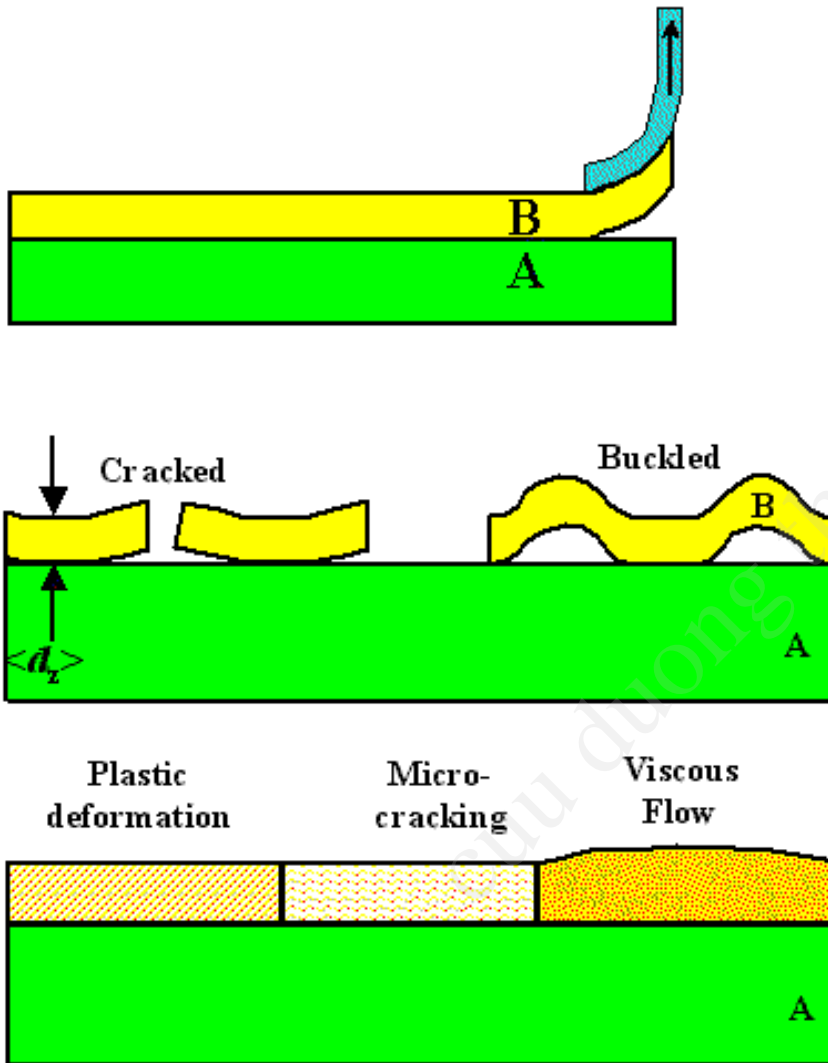
thermal evaporation ----- sputtering ----- accelerated (bias)

Quá trình tương tác của hạt tới với màng/ đế còn gây ra:

- Loại bỏ các nguyên tử trên đế
- Chèn các hạt vào trong màng/ đế
- Làm tăng nhiệt độ cục bộ
- Gây ra sai hỏng



1.3. Sự hình thành màng



Câu hỏi:

1. Phân biệt các khái niệm khí/ hơi, hấp phụ/ hấp thụ
2. Các quá trình hình thành màng mỏng?
3. Các yếu tố nào ảnh hưởng đến cấu trúc màng mỏng?

cuu duong than cong . com