

M ỤC L ỤC

L ời nói đầu	v
Ch ương 1. Nh ập môn vật lý và kỹ thuật màng mỏng	1
1.1. Gi ới thi ệu chung	1
1.1.1. Ph ương pháp lắng đọng pha hơi hoá học (CVD)	2
1.1.2. Ph ương pháp hoá, hoá lý kết hợp	3
1.2. Ph ương pháp bay hơi vật lý (PVD)	3
1.2.1. Các khái niệm và định nghĩa	3
1.2.2. Kỹ thuật chân không và công nghệ màng mỏng	15
1.2.3. Phún xạ	19
Ch ương 2. Động học chất khí	23
2.1. Ý nghĩa vật lý của áp suất và nhiệt độ chất khí	23
2.2. Các hàm phân bố của phân tử	25
2.3. Tính số và đặc tính của phân tử và bộ môn	29
2.4. Quãng đường tự do của phân tử khí	32
2.5. Một số tính chất	35
2.5.1. Nhiệt dung của khí hai nguyên tử	35
2.5.2. Khuếch tán	37
2.5.3. Độ nhớt	38
2.5.4. Độ dẫn nhiệt	42
2.6. Dòng khí	43
2.6.1. Chế độ dòng khí	43
2.6.2. Dòng khí trong chế độ nhớt	44
2.6.3. Dòng khí trong chế độ Kuden- Dòng phân tử	45
2.6.4. Độ dẫn của cấu trúc dòng khí	47
Ch ương 3. Hợp chất và ngưng tụ	49
3.1. Hợp chất khí	51
3.1.1. Vì sao khí hợp chất ?	51
3.1.2. Thời gian lưu trú	53

3.1.3. Ng nhi t h p ph Langmuir	54
3.1.4. Epitaxy l p nguyên t	57
3.2. Áp su t h i	62
3.2.1. Áp su t h i ho t tính nhi t	62
3.2.2. Áp su t h i c a các nguyên t	63
3.2.3. Áp su t h i c a h p kim và h p ch t	68
3.3. Ng ng t t pha h i	71
3.3.1. Ng ng t t pha h i n nh t	71
3.3.2. Ng ng t các h p ch t b o toàn h p th c	73
3.3.3. Hoá h i nhanh các h p ch t d phân ly	74
3.3.4. Ng bay h i – ph ng pháp “Ba nhi t ”	75
3.3.5. B c bay ph n ng	77
Ch ng 4. V t lý và k thu t chân không cao	79
4.1. M t s lo i b m chân không	79
4.1.1. B m c h c	80
4.1.2. B m khu ch tán	86
4.2. Nguyên lý chân không	89
4.2.1. T c b m	89
4.2.2. Dòng hút khí	93
4.2.3. d n c a h chân không	95
4.3. c tính chung c a h chân không	96
4.3.1. Các khái ni m ng h c c b n	96
4.3.2. Các hi n t ng kh h p ph , nh khí và th m th u	101
4.3.3. o chân không và n v áp su t	102
Ch ng 5. Lý thuy t b c bay chân không	107
5.1. T c b c bay	107
5.1.1. Ph ng trình Hertz-Knudsen	107
5.1.2. B c bay t do - s thoát phân t	109
5.1.3. Các c ch b c bay	111
5.2. Phân b phân t b c h i theo các h ng	116

5.2.1. Phân bố phân bố côsin	116
5.2.2. Phân bố phân bố bay t ngẫu nhiên	120
5.3. Phân bố màng mỏng theo chi u dày	122
5.3.1. Ngẫu nhiên tích nh và ngẫu nhiên	122
5.3.2. Ngẫu nhiên hình tròn và ngẫu nhiên a	124
Chương 6. Chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật chân không	131
6.1. Bay nhiệt	131
6.1.1. Giới thiệu chung	131
6.1.2. Ngẫu nhiên bay bằng dây và lá kim loại	134
6.1.3. Ngẫu nhiên bay cho vật liệu th ng hoa	138
6.1.4. Chế tạo bay và vật liệu chén	139
6.2. Bay chùm tia ion	144
6.2.1. Ưu điểm và nhược điểm	145
6.2.2. Cấu hình súng ion và vật liệu bay	145
6.3. Bay bằng laser xung	158
6.3.1. Nguyên lý hoạt động và quá trình vật lý	158
6.3.2. Chế tạo màng mỏng ứng dụng thực	160
6.4. Epitaxy chùm phân tử (MBE)	161
6.4.1. Mô tả thí nghiệm	161
6.4.2. Chế tạo màng mỏng tinh thể chất lỏng cao	164
Chương 7. Phương pháp phún xạ	167
7.1. Lý thuyết và phóng điện phún xạ	167
7.1.1. Thí nghiệm và các phương pháp phún xạ	167
7.1.2. Mô tả dòng và ion trong phún xạ	172
7.1.3. Phóng điện phún xạ	184
7.2. Chế tạo màng mỏng bằng phương pháp phún xạ	194
7.2.1. Ưu điểm và nhược điểm của phương pháp phún xạ	195
7.2.2. Chế tạo phún xạ	195
7.2.3. Hiệu suất phún xạ	197

	7.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng lên tốc độ lắng đọng	200
	7.2.5. Các loại bia phun x	203
Chương 8.	Các phương pháp phân tích cấu trúc màng mỏng	205
	8.1. Giới thiệu các phương pháp phân tích cấu trúc màng mỏng	205
	8.2. Các phương pháp xác định chiều dày màng mỏng	208
kim	8.2.1. Phương pháp đo biên độ nhiễu xạ nhiễu xạ	208
	8.2.2. Phương pháp đo dao động th ch anh	208
	8.2.3. Phương pháp nhiễu xạ giao thoa	210
	8.2.4. Màng mỏng quang học đa lớp	211
	8.3. Phân tích cấu trúc bề mặt bằng nhiễu xạ nhiễu xạ quét và nhiễu xạ nguyên tử	217
	8.4. Phân tích cấu trúc tinh thể	218
	8.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X	218
	8.4.2. Phương pháp phổ quang nhiễu xạ tia X (XPS)	221
	8.4.3. Vật liệu và linh kiện điện tử	222
	8.5. Phương pháp nghiên cứu tính chất quang	226
	8.5.1. Phổ truyền qua và phản xạ	226
	8.5.2. Ellipsomet	227
	8.5.3. Màng mỏng nhiễu xạ và chuyển đổi quang điện - quang	228
	8.6. Phương pháp nghiên cứu tính chất điện	232
	8.6.1. Phương pháp đo điện trở vuông	232
	8.6.2. Phương pháp đo điện trở tiếp xúc	234
	8.6.3. Điện trở phát quang huỳnh quang	235
	Tài liệu tham khảo	239

L i nói u

“V t lý và k thu t màng m ng” là môn h c c s c a ngành V t lý k thu t thu c Tr ng i h c Công ngh , i h c Qu c gia Hà N i. Giáo trình “V t lý và k thu t màng m ng” c biên so n nh m ph c v gi ng d y và h c t p trong Khoa V t lý k thu t và Công ngh nanô, Tr ng i h c Công ngh . Giáo trình giúp sinh viên c ng c và n m v ng các ki n th c c b n v k thu t chân không, công ngh ch t o màng m ng và các ph ng pháp phân tích c tr ng c a màng m ng. Giáo trình g m tám ch ng:

Ch ng 1. Nh p môn v t lý và k thu t màng m ng

Ch ng 2. ng h c ch t khí

Ch ng 3. H p ph và ng ng t

Ch ng 4. V t lý và k thu t chân không cao

Ch ng 5. Lý thuy t b c bay chân không

Ch ng 6. Ch t o màng m ng b ng k thu t chân không

Ch ng 7. Ph ng pháp phún x

Ch ng 8. Các ph ng pháp phân tích c tr ng màng m ng

Giáo trình còn nh m m c ích ph c v các i t ng h c t p và nghiên c u v v t lý chân không và công ngh v t li u trong các ngành k thu t thu c các tr ng i h c thu c khoa h c t nhiên, bách khoa, công ngh c a c n c. Trong giáo trình có nhi u d li u tin c y, c p nh t có th làm tài li u tra c u, tham kh o cho các h c viên cao h c, nghiên c u sinh hay các k s , k thu t viên làm vi c t i các c s s n xu t công nghi p có liên quan n k thu t chân không và công ngh nói chung, c bi t là công ngh v t li u và linh ki n d i d ng màng m ng.

M c dù sách và tài li u tham kh o v v t lý và công ngh màng m ng trên th gi i là vô cùng phong phú c v s l ng và ch t l ng, n c ta tài li u b ng tí ng Vì t v l nh v c này còn r t h n ch . Giáo trình này c biên so n trên c s úc k t kinh nghi m nghiên c u khoa h c và gi ng d y v v t lý và k thu t màng m ng c a b n thân tác gi . Hy v ng r ng nó s có tác d ng h u ích, góp ph n th c hi n ch tr ng xây d ng Tr ng i h c Công ngh tr thành m t tr ng i h c nghiên c u c tr ng công ngh n c ta.

Trong quá trình biên soạn, tác giả không tránh khỏi những thiếu sót hoặc khiếm khuyết. Tác giả rất biết ơn tất cả các đồng nghiệp đóng góp ý kiến nhận xét, giáo trình “V t lý và k thu t màng m ng” và đáp ứng yêu cầu về chất lượng và có hiệu quả sử dụng cao trong các trường đại học khoa học tự nhiên, đại học kỹ thuật và công nghệ, trong công tác nghiên cứu công nghệ năng động sản xuất ...

Hà Nội, tháng 8 năm 2005

Tác giả

Chương 1

Nhập môn vật lý và kỹ thuật màng mỏng

1.1. Giới thiệu chung

Khác với khái niệm về màng mỏng dân dưng, trong khoa học kỹ thuật, màng mỏng có nghĩa là lớp chất rắn mỏng trên bề mặt của vật rắn khác (vật rắn này gọi là đế) với chiều dày từ vài nanomet đến vài micromet. Nhìn chung, chiều dày của màng mỏng có thể nằm trong các công nghệ vật lý và linh kiện điện tử, quang điện tử, ... nằm trong khoảng $10 \div 1000 \text{ nm}$. Ngày nay, công nghệ chế tạo màng mỏng là vô cùng đa dạng và phong phú, bao gồm nhiều phương pháp khác nhau, tùy thuộc vào mục đích. Phân loại dựa vào cách chế tạo màng mỏng, người ta chia các phương pháp này thành ba nhóm chính:

- i) Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học
(Chemical vapor deposition - CVD)
- ii) Phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý
(Physical vapor deposition - PVD)
- iii) Phương pháp hóa và hóa lý kết hợp.

Chúng ta cần hiểu sự phân chia này có nghĩa là thế nào. Trong sách này, chúng tôi tập trung vào vật lý và kỹ thuật màng mỏng chế tạo bằng phương pháp pha hơi vật lý. Chúng ta sẽ phân biệt các phương pháp vật lý về hai nhóm phương pháp khác, dưới đây chúng ta xem xét một cách khái quát phương pháp CVD và phương pháp hóa lý kết hợp.

1.1.1. Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD)

Trong phương pháp CVD, pha hơi của các thành phần phản ứng được đưa vào buồng lắng đọng. Các thành phần này sẽ phản ứng với nhau để tạo thành các sản phẩm rắn, phân tử hoặc ion thông qua các phản ứng hóa học.

Phương pháp CVD có những ưu điểm chính sau đây:

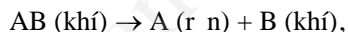
- Hiệu suất lắng đọng cao.
- Tốc độ lắng đọng cao (có thể đạt tới 1 µm/phút).
- Độ dày của lớp lắng đọng có thể kiểm soát được và dễ dàng thay đổi.
- Có thể lắng đọng các kim loại thành phần.
- Có thể tạo màng có cấu trúc hoàn thiện, sạch cao.
- Có thể lắng đọng ngay trên các bề mặt có hình dạng bất kỳ.
- Có thể lắng đọng các vật liệu có độ dẫn điện, nhiệt độ cao.

Những nhược điểm chính của phương pháp này là:

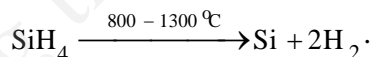
- Chi phí nguyên liệu cao.
- Cần có thiết bị chuyên dụng để lắng đọng.
- Cần có các điều kiện môi trường thích hợp để lắng đọng.
- Khó tạo hình linh kiện màng mỏng thông qua kỹ thuật này.

Cơ chế của phương pháp CVD là phân hủy các thành phần phản ứng trong quá trình lắng đọng. Có ba loại phản ứng chính, đó là:

1. Phản ứng phân hủy:



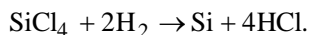
thí dụ:



2. Phản ứng khử:

Có thể xem như phản ứng phân hủy có sự tác động của chất khí khác,

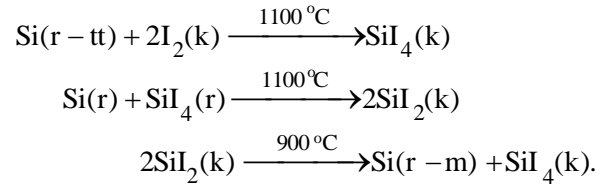
thí dụ:



Trong nhiều trường hợp, phản ứng có thể là phản ứng kim loại, như Zn khử đồng.

3. Phản ứng chuyển hóa:

Phương pháp này thường áp dụng cho các vật liệu khó tạo ra pha hơi, ví dụ:



trong đó:

$(r-tt)$ là ký hiệu trạng thái rắn-tinh thể;

k là ký hiệu trạng thái khí;

$(r-m)$ là ký hiệu rắn màng mỏng.

4. Phản ứng trùng hợp (polymerization):

Quá trình trùng hợp thường có thể chia thành:

- Phản ứng phân hủy ion.
- Chiếu xạ quang, tia X, tia γ .
- Phóng điện.
- Xúc tác bề mặt.

Phương pháp CVD có dùng cho tạo màng mỏng các chất bán dẫn như Si, $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$, $\text{A}_{\text{III}}\text{B}_{\text{V}}$, các màng mỏng ôxit dẫn điện trong suốt như SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), các màng mỏng điện môi như SiO_2 , Si_3N_4 , BN, Al_2O_3 , ... và các màng mỏng kim loại.

1.1.2. Phương pháp hóa, hóa lý kết hợp

Đây là các phương pháp lắng đọng dung dịch pha lỏng, phương pháp sol-gel, phương pháp phun lắng đọng, ... Nhóm phương pháp này có ưu điểm phong phú, có giá trị quan tâm có thể tham khảo các tài liệu hay giáo trình có trong nội dung hay nội dung ngoài.

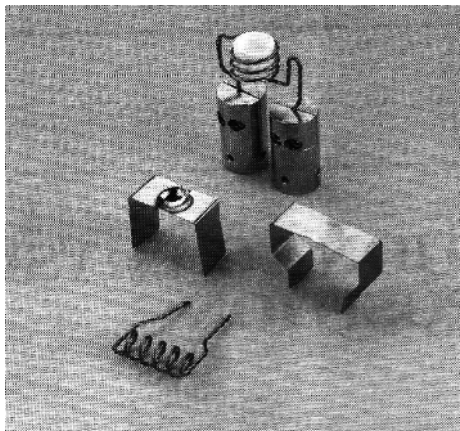
1.2. Phương pháp bay hơi vật lý (PVD)

1.2.1. Các khái niệm và định nghĩa

Lắng đọng pha hơi vật lý là sản phẩm của pha hơi ngưng tụ tạo ra bằng phương pháp vật lý, sau đó hình thành lên bề mặt tạo thành màng

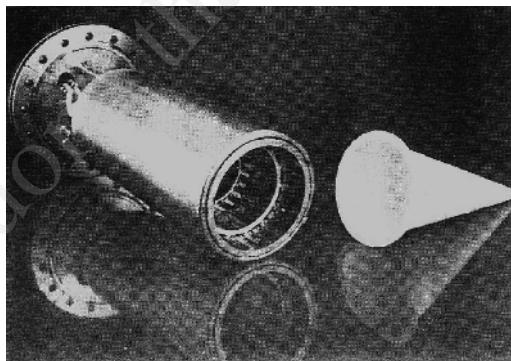
màng. Cách “vật lý” ưu tiên tỏ ra pha tạp là t nóng vật liệu cần bốc bay (hay còn gọi là vật liệu gốc) bằng thủy ngân lỏng hay chén bốc bay, như mô tả trên hình 1.1. Chúng

còn gọi là “nguồn nhiệt” hay nguồn bốc bay. Các kiểu nguồn có dạng các bình kín có thể là bình thoát hơi chính xác (hình 1.2.) hay chùm tia điện tử (súng điện tử, hình 1.3). Ngày nay đã có nhiều cách hoá học vật lý khác nhau hoá học bốc laser công nghệ chùm photon mạnh (laser xung; hình 1.4), bắn phá bia bằng nguồn ion có năng lượng cao (phấn xạ, hình 1.5). Các kỹ thuật trên đều có thể thực hiện trong chân cao (10^{-6} - 10^{-4} Torr) hoặc siêu cao (10^{-9} Torr). Phấn xạ thực hiện trong áp suất khí quyển vì chân không thấp hơn (cỡ 10^{-3} - 10^{-1} Torr), nhưng tránh khi đưa khí vào buồng phấn xạ, buồng này cũng sẽ hút chân không cao.

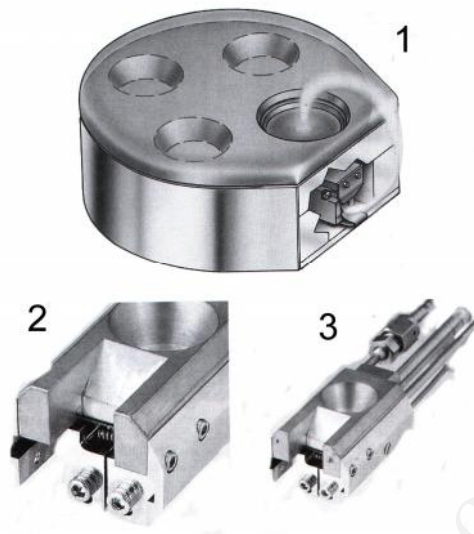


Hình 1.1.

nhóm các kiểu nguồn bốc bay
làm từ kim loại nóng chảy



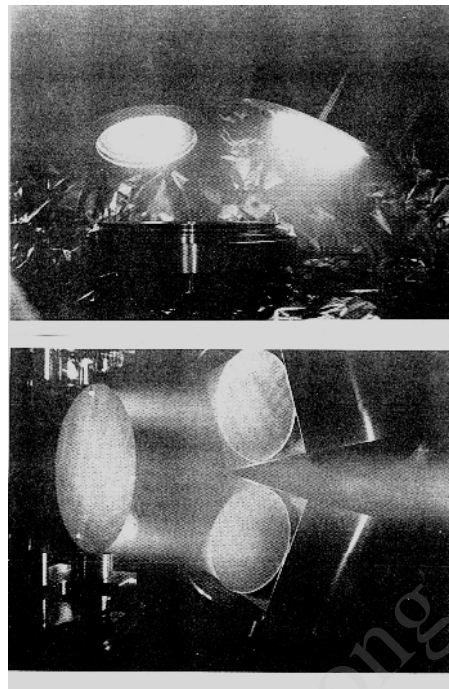
Hình 1.2. thủy ngân và chén dùng để bốc bay



Hình 1.3. *những nguyên tắc bay bằng chùm tia laser ở vị trí các cấu hình khác nhau.*



Hình 1.4. *Bay bằng laser.*

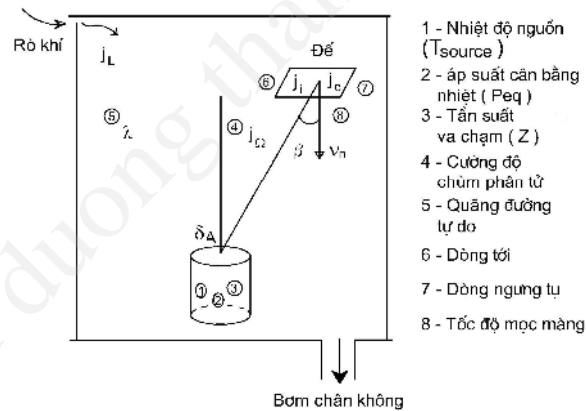


Hình 1.5. Phún xạ catốt

làm quen với các khái niệm và định lượng cơ bản trong kỹ thuật chân không và công nghệ màng mỏng, chúng ta cần thống nhất tên gọi các thuật ngữ chuyên môn. Trên hình 1.6 trình bày sơ đồ các thuật ngữ chân không với các ký hiệu tương ứng của các định lượng:

1. Nguồn hoá học là nơi cung cấp nhiệt cho vật liệu để tạo ra các phân tử khí (phân tử có chung cho các nguyên tử, các nguyên tử); T_{source} là nhiệt độ nguồn hoá học.
2. Áp suất cân bằng nhiệt (P_{eq}) của vật liệu trong bình.
3. Tốc độ và hàm lượng phân tử khí (z) là số lượng phân tử và khối lượng trong các thành bình trên đơn vị diện tích trong một giây, nó tương đương với P_{eq} .
4. Cường độ chùm tia của nguồn (J_{Ω}) là số phân tử phát xạ trên một đơn vị góc khối trong một giây, là định lượng cơ bản cho nguồn hoá học. Nếu kích thước lỗ hổng ($\sqrt{\delta A}$) rất nhỏ so với khoảng cách từ nguồn

- n thì phân bố góc phát xạ phân tử coi là phân bố theo hàm lu t cosin lý t ng. Phân bố lý t ng này ph thu c vào các y u t khác k c khi các phân tử phát xạ tr i qua va ch m trên ng t i .
- Quãng ng t do (λ) c a phân tử v t li u bay h i trong va ch m v i phân tử khí còn l i trong chuồng (khí d) ph thu c vào m c chân không trong chuồng. b c bay, quãng ng t do ph i l n h n r t nhi u kho ng cách t ngu n n (sau này g i t t là kho ng cách ngu n-).
 - Dòng t i (j_i) là m t dòng phân tử bay t i b m t c a hay là s phân tử va ch m trên m t n v đi n tích b m t c a trong th i gian m t giây, nó là hàm c a góc phát xạ θ , kho ng cách R và góc l ng ng β (góc t o b i ng bay c a phân tử v i pháp tuy n m t ph ng).
 - Dòng ng ng t (j_c) t l thu n v i j_i , ngoài ra nó còn ph thu c vào h s l ng ng c a màng và dòng tái hoá h i liên quan n nhi t b i l ng v t ch t l ng ng trên màng trong kho ng th i gian ó.



Hình 1.6. Các i l ng c b n trong b c bay chân không.

Chúng ta sẽ tiếp cận các nguyên lý và lý thuyết cơ bản tính toán học mô hình hoá tính bề mặt trong công nghệ màng mỏng. Công cụ chính mà chúng ta sử dụng là lý thuyết động học pha hơi và lý thuyết vận chuyển, nó bao gồm nhiều nội dung khác nhau trong khoa học vật lý nói chung.

Hệ thống vận chuyển vật chất khí (chương 2) cho phép chúng ta nắm vững và dự báo hành vi của chất khí và hơi. Hệ vận chuyển pha hơi và lý thuyết trong các khái niệm quan trọng nhất là *transpiration*. Đó là sự lún và bốc hơi trên bề mặt diện tích trong 1 giây mà chất khí đã tác động lên bề mặt vận chuyển, như thành chuồng hay ... *Transpiration* là tính toán vận chuyển vật chất, nó là chủ đề áp dụng:

$$z = \frac{P}{(2\pi m k T)^{1/2}}, \quad (1.1)$$

trong đó:

P là áp suất khí,
 m là khối lượng phân tử và khối lượng,
 k là hằng số Boltzmann,
 T là nhiệt độ K.

ứng dụng. Tính *transpiration* của phân tử khí còn lại trong chuồng chân không 10^{-6} Torr.

Cho rằng, chất khí duy nhất trong chuồng chủ yếu là phân tử nitơ. Trước hết, cần chuyển đổi đơn vị áp suất từ Torr sang Pa:

$$10^{-6} \text{ Torr} = 133 \times 10^{-6} \text{ Pa} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa}.$$

Nhiệt độ phòng là 300 K, *transpiration* của phân tử nitơ (28 đơn vị khối lượng nguyên tử) được tính theo công thức 1.1., chúng ta có:

$$\begin{aligned} z &= \frac{1,33 \times 10^{-4} \text{ Torr}}{\left(2\pi \times 28 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K}\right)^{1/2}} \\ &= 3,8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Từ khái niệm vận chuyển *transpiration*, chúng ta có thể đặt câu hỏi rằng “Mất bao lâu để chất trong chuồng chân không sẽ cạn kiệt sạch sẽ bao lâu?”. Vì vậy

có mặt của phân tử khí còn sót lại trong chuồng, thì diện tích bề mặt sẽ tính theo công thức:

$$t_{rg} = \frac{N_s}{\delta \cdot z_{rg}} \quad (1.2),$$

trong đó:

N_s là mật độ bề mặt của các vị trí hấp phụ,

δ là xác suất bề mặt vị trí phân tử khí va chạm (chứng 3).

ng d ng. Cho rằng silic đã xử lý sẵn đặt trong chuồng chân không có khí dư là nitơ, áp suất trong chuồng bằng 10^{-6} Torr. Xác định thời gian cần thiết để hành trình bay trở lại bề mặt silic bề mặt hấp phụ hoàn toàn bề mặt nguyên tử khí nitơ.

Mật độ nguyên tử trong silic tinh thể là $n_{sub} = 5 \times 10^{28} m^{-3}$. Mật độ bề mặt chính xác nút mạng trên bề mặt tinh thể phụ thuộc vào nhúng của mạng tinh thể silic, mặt cách gần đúng có thể cho rằng mật độ vị trí hấp phụ (nút mạng) bề mặt $N_s = n_{sub}^{2/3}$, cho nên $N_s \approx 1,4 \times 10^{19} m^{-2}$. Chúng ta giả thiết rằng, mật độ vị trí này có thể hấp phụ mật độ nguyên tử khí nitơ dư trong chuồng và cho rằng xác suất bề mặt bằng 1. Do đó thời gian hình thành mặt lớp màng của khí hấp phụ sẽ là (chúng ta đã thêm số 2 vào biểu thức tính t_{rg} là có tính đến phân ly của phân tử N_2):

$$t_{rg} = \frac{N_s}{2z_{rg}} = \frac{1,4 \times 10^{19} m^{-2}}{2 \times 3,8 \times 10^{18} m^{-2} s^{-1}} = 1,8s.$$

Đây là khoảng thời gian bề mặt sẽ chưa không bị nhúng bởi khí nitơ. Nếu như vậy cho thấy, trong chân không cao như trên mà chúng ta vẫn còn thấy khấn nhúng bởi nitơ do hấp phụ khí dư. Thuyết động học sẽ áp dụng tính toán cho nhiều mô hình khác nhau về các tính chất và hiện tượng xảy ra trong công nghệ pha hơi vật lý.

Hấp phụ và ngưng tụ. Trong công nghệ màng mỏng, hiện tượng hấp phụ và ngưng tụ (chứng 3) là sự tích tụ màng mỏng trên (nhiệt tác động là màng mỏng). Khoa học bề mặt và vật lý màng mỏng bao gồm tính toán áp suất hơi cân bằng nhiệt của vật chất và xác định điều kiện quá bão hòa trên.

Áp suất cân bằng nhiệt động của chất A có tính bằng công thức:

$$P_{\text{Aeq}} = P^0 \exp \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} S_A^0}{R} \right) \exp \frac{\Delta_{\text{vap}} H_A^0}{RT}, \quad (1.3)$$

trong đó:

P^0 là áp suất chuẩn (10^5 Pa),

$\Delta_{\text{vap}} S_A^0$ là entropi chuẩn của pha hơi,

$\Delta_{\text{vap}} H_A^0$ là enthalpi chuẩn của pha hơi,

R là hằng số khí,

T là nhiệt độ tuyệt đối.

Để kiểm tra đây là một thí dụ ứng dụng công thức (1.3). Chúng ta phân tích công trình của Esposito và cộng sự, họ cho rằng nanoparticle lớn có thể dùng làm nguên bẫy bay Mg một cách rất hiệu quả. Theo phân tích hóa học, nanoparticle của lon bia có thể làm thành hợp kim nhôm chứa 1% Mg và 1,3% Mn. Câu hỏi đặt ra là dòng hơi của chất nào trên bề mặt có thể hình thành hợp kim nhôm khi nó vào trong bình hóa học? Có thể là Mg sẽ không? Trong dòng hơi đó có chứa nhiều Mn hơn Mg không? Trả lời các câu hỏi này chúng ta cần hai công thức tiếp theo 5.

Công thức chùm phân tử của một bình thoát lý tưởng (bình Knudsen) có tính bằng công thức:

$$J_{\Omega} = \frac{z \delta A \cos \theta}{\pi}, \quad (1.4)$$

trong đó δA là diện tích bề mặt của bình thoát và θ là góc phát xạ.

Dòng phân tử bay ra từ (dòng tới):

$$j_i = \frac{J_{\Omega} \cos \beta}{R^2}. \quad (1.5)$$

Số liên quan này cho ta dòng phân tử trên một đơn vị diện tích, trên một đơn vị diện tích và đơn vị thời gian. Ở đây, β là góc lệch (hình 1.6) và R là khoảng cách từ nguên tử tới điểm quan sát trên.

ng độ. Tính nồng độ phân tử khí mêtan kim loại mô tả nh
trên mặt trong bình thoát (hình 1.6). Diện tích bề mặt là 1 cm^2 và khoảng
cách tới là 10 cm . Bình có áp suất nhiệt độ 900 K . Giả sử rằng
điều kiện xét trên mặt góc với bề mặt ($\theta = 0^\circ$).

Thứ hai, chúng ta tính áp suất cân bằng nhiệt độ của ba thành phần của
hỗn hợp kim loại trong bình. Cho rằng dung dịch là lý tưởng, áp suất của
mỗi thành phần bằng tích nồng độ và áp suất của vật lý của chất nhân với
hệ số nguyên tử trong hỗn hợp kim loại: $P_A(T_{\text{source}}) = X_A P_{\text{Aep}}(T_{\text{source}})$. Các
điều kiện entropi và enthalpi phân tử của pha hơi 3 thành phần (t
chính 3) và hàm lượng nguyên tử tổng cộng của hỗn hợp kim loại trong bình
đều là:

	$\Delta_{\text{vap}} S_A^0 (\text{J/K})$	$\Delta_{\text{vap}} H_A^0 (\text{kJ})$	X
Magiê (Mg)	99	134	0,01
Mangan (Mn)	106	247	0,013
Nhôm (Al)	118	314	0,977

Áp suất của Mg là:

$$P_{\text{Mg}}(900\text{K}) = 0,01 \times 10^5 \text{ Pa} \times \exp\left(\frac{99 \text{ J/K}}{8,31 \text{ J/K}}\right) \times \exp\left(\frac{-134 \text{ kJ}}{8,31 \text{ J/K} \times 900 \text{ K}}\right) = 2,47 \text{ Pa}.$$

Tương tự:

$$P_{\text{Mn}}(900\text{K}) = 2,05 \times 10^{-6} \text{ Pa},$$

$$P_{\text{Al}}(900\text{K}) = 8,38 \times 10^{-8} \text{ Pa}.$$

Thấy rằng $P_{\text{Mg}} \gg P_{\text{Mn}} \gg P_{\text{Al}}$, dù cho nồng độ của Mg và Mn gần bằng
nhau và nhỏ hơn rất nhiều so với Al trong hỗn hợp bay. Do vậy khi s
điều kiện hỗn hợp kim loại hay hỗn hợp chất của Mg làm cho hỗn hợp bay, chúng ta cần
lưu ý điều này.

Các áp suất này ứng với nhiệt độ và thành phần hỗn hợp kim loại bên trong bình
thoát. Điều kiện pha hơi Mg chúng ta có:

$$z_{\text{Mg}}(900\text{K}) = \frac{2,47\text{Pa}}{[2\pi \times 24,31 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{kg} \times (1,38 \times 10^{-23} \text{J/K}) \times 900\text{K}]^{1/2}}$$

$$= 4,4 \times 10^{22} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} = 4,4 \times 10^4 (\text{nm})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Bảng cách tính toán, như sau:

$$z_{\text{Mn}}(900\text{K}) = 2,43 \times 10^{-2} (\text{nm})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$z_{\text{Al}}(900\text{K}) = 1,42 \times 10^{-3} (\text{nm})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Các tính toán và hàm này quy định dòng phân tử riêng phần cho từng chất trong bình thoát Knudsen. Do đó, ngay trên bề mặt lợp, chúng ta sẽ có:

$$J_{\Omega \text{ Mg}}(0^\circ) = 4,4 \times 10^4 (\text{nm})^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times \cos(0^\circ) \times 1 \text{cm}^2/\pi$$

$$= 1,4 \times 10^{18} \text{s}^{-1}.$$

$$J_{\Omega \text{ Mn}}(0^\circ) = 7,72 \times 10^{11} \text{s}^{-1}.$$

$$J_{\Omega \text{ Al}}(0^\circ) = 4,51 \times 10^{10} \text{s}^{-1}.$$

Vì thế, chúng ta có dòng phân tử từ các Mg lợp phần 6 bậc so với các dòng của 2 thành phần còn lại. Thí dụ tiếp theo sẽ xét tỉ lệ của dòng phân tử trên bề mặt hình thành dòng phân tử.

ng d ng. Tính dòng phân tử trên từng ng v i dòng phân tử trong thí dụ trên. Cho r ng v trí ang xét trên n m th ng góc trên m t ph ng l thoát ($\beta = 0$).

S d ng các giá trị c ng dòng ã bi t, dòng các phân tử l ng ng trên v trí c a :

$$j_{\text{IMg}} = \frac{1,4 \times 10^{18} \text{s}^{-1} \cos(0^\circ)}{(10 \text{cm})^2} = 1,4 \times 10^2 (\text{nm})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$j_{\text{IMn}} = 7,72 \times 10^{-5} (\text{nm})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$j_{\text{iAl}} = 4,51 \times 10^{-6} (\text{nm})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Dòng ion của Mg có nồng độ phân bố so với dòng ion của hai thành phần còn lại. Như vậy chúng ta có sự phân bố mật độ các thành phần trong màng. Một cách gần đúng có thể thấy mangan và nhôm là những loại thành phần chủ yếu trong màng magiê với hàm lượng rất thấp, nồng độ là $5,5 \times 10^{-7}$ và $3,2 \times 10^{-8}$. Một điều lý thú là với hàm lượng nhôm và mangan trong màng tạo thành quá nhỏ như vậy, nên phần lớn bề mặt hoàn toàn có thể được dùng làm mặt ngưng tụ "sạch" bề mặt bay Mg. Tuy nhiên cần cần lưu ý là ngưng tụ vật liệu gốc không quá trình bề mặt bay đúng khi Mg đã bay hết thì trên bề mặt màng chủ yếu vẫn là Mn và Al. Vì vậy, trong thực tế bề mặt bay màng Mg, người ta vẫn chỉ dùng ngưng tụ kim loại Mg tinh khiết để tạo bề mặt bay màng chất lượng cao. ■

Nếu mặt lớp màng Mg được đặt trên đế, dòng phân tử Mg sẽ quá bão hòa, lúc đó sẽ xảy ra hiện tượng khuếch tán ngược của phân tử Mg. Thực tế này có thể rút ra từ phương trình Hertz-Knudsen-Langmuir (hình 1.7), chúng ta sẽ xem xét chương 5.

Phương trình Hertz-Knudsen-Langmuir mô tả dòng ngưng tụ trên bề mặt thu nhận với hiệu suất của dòng phân tử do va chạm ngưng tụ bề mặt bay và dòng tái hoá hơi (dòng khuếch tán ngược):

$$j_c = \alpha_c \left(j_i - z_{eq} \times T_{sub} \right), \quad (1.6)$$

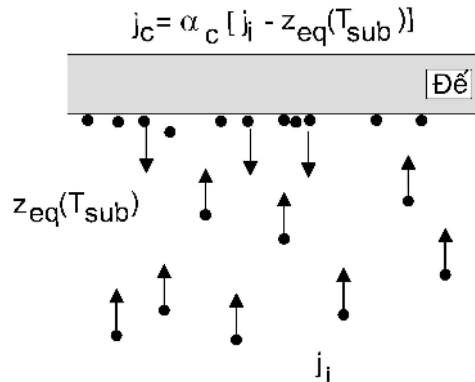
trong đó α_c là hiệu suất ngưng tụ cho biết tỉ lệ phần trăm các phân tử va chạm và ngưng tụ.

Quá bão hòa và điều kiện ngưng tụ màng (chương 3) được mô tả bằng phương trình:

$$S \equiv \frac{j_i}{z_{eq} \times T_{sub}} - 1 \geq 0. \quad (1.7)$$

Bắt đầu từ công thức này có nghĩa là j_i cần phải lớn hơn suất va chạm tối thiểu mà màng ngưng tụ trên đế. Điều này không có nghĩa là

giới hạn là chức năng nhiệt độ phần nhiệt độ nguồn là cho màng phát triển. Mật độ trên bề mặt nhiệt độ thành phần phần nhiệt độ nguồn bốc bay.



Hình 1.7. Dòng bốc bay trên và dòng tái hoá hơi.

ng d ng. Cho r ng i v i thí d trên khi dùng n p v lon bia làm ngu n Mg, c gi nhi t 580K. Câu h i t ra là li u chúng ta có nh n c l p màng m ng Mg trên t nóng ó không? Nh tính toán ph n trên, chúng ta ã nh n c giá tr dòng phân t magiê c b c bay trên b m t . Dòng này có giá tr là:

$$j_{iMg} = 1,4 \times 10^2 \text{ nm}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Bây gi c n ph i so sánh giá tr này v i t n su t va ch m cân b ng nhi t c a Mg t i nhi t . Tr c h t, tính áp su t h i cân b ng nhi t c a Mg t i nhi t ó:

$$P_{eqMg}(T_{sub}) = 10^{-5} \text{ Pa} \times \exp\left(\frac{99 \text{ J/K}}{8,31 \text{ J/K}}\right) \times \exp\left(\frac{-134 \text{ kJ}}{8,31 \text{ J/K} \times 580 \text{ K}}\right) = 1,26 \times 10^{-2} \text{ Pa}.$$

Tiếp theo, chúng ta tính tần suất va chạm:

$$Z_{eqMg}(T_{sub}) = \frac{1,26 \times 10^{-2}}{\left(2\pi \times 24,31 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}\right)^{1/2}} \times \frac{1}{\left(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 580 \text{ K}\right)^{1/2}} \\ = 279 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

quá bão hoà tính được:

$$\frac{140 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}{279 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}} - 1 \approx -0,5 < 0,.$$

Như vậy, màng Mg sẽ không có hình thành trên bề mặt, tuy nhiên thực nghiệm cho thấy ngược lại. Khi chúng ta hạ nhiệt độ xuống, sẽ hình thành lớp màng mỏng Mg. Với tính toán tương tự, thấy rằng nếu khi $S \geq 0$, chúng ta sẽ nhận được giá trị âm của nhiệt độ, thực nghiệm 570K.

1.2.2. Kỹ thuật chân không và công nghệ màng mỏng

Có thể nhận thấy rằng màng mỏng tinh khiết như mong muốn, thì bề mặt bay chân không hay lắng đọng pha hơi vật lý nói chung cần có thể tích lớn trong buồng chân không cao. Trong thí dụ trước, tần suất va chạm của khí nitơ tại áp suất này tính được bằng $3,8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nếu dòng va chạm của phân tử hóa hơi trên bề mặt có giá trị vào khoảng này thì màng mỏng hình thành có thể bị nhiễm tạp chất phân tử khí do vị trí lắng đọng phân tử chỉ chiếm khoảng 50% số phân tử khí còn lại trong buồng.

Chớ rờn, vì công nghệ màng mỏng cần có thể tích lớn trong buồng chân không có khe hở rỗng (hình 1.6). Cúi khe hở này có cấu trúc hình ống bán kính 1,5 μm , dài 50 μm . Tuy kích thước này rất nhỏ, tác hại của nó đối với chân không là không thể bỏ qua. Qua khe hở này, các phân tử khí từ môi trường (ngoài buồng) có thể xâm nhập vào buồng như thế nào? Phân tích tình trạng này, chúng ta cần nắm vững quy tắc tính toán của chương 2.

Công thức Poiseuille cho biết tốc độ dòng phân tử chảy qua ống hình trụ như sau:

$$J = \left(\frac{\pi a^4}{8\eta kT} \right) \cdot P_{av} \left(\frac{\Delta P}{L} \right), \quad (1.8)$$

trong đó:

a là bán kính của ống,

η là nhớt của khí,

P_{av} là áp suất trung bình trong ống,

ΔP là chênh lệch áp suất hai đầu ống.

Từ thuyết động học chất khí, nhớt có tính bằng công thức sau:

$$\eta = \frac{nv_{av}m\lambda}{4}, \quad (1.9)$$

trong đó:

n là mật độ khí,

v_{av} là tốc độ trung bình của phân tử,

m là khối lượng của phân tử khí và λ là quãng đường tự do.

Các công thức này có một biểu thức khác sau:

$$v_{av} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (1.10)$$

$$n = \frac{P}{kT}, \quad (1.11)$$

và

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}, \quad (1.12)$$

ví dụ là ống kính hiển vi của phân tử.

VD 1.1. Tính dòng tốc độ của phân tử chảy qua khe hở có cấu trúc ống như trên, cho rằng dòng phân tử trong ống là loại dòng tầng (mô hình có trục riêng: trục tâm ống có vận tốc lớn nhất, sát thành ống, tốc độ bằng 0) và công suất nhiệt phòng (298K) khí này chỉ giảm một lượng nhỏ.

Tốc độ trung bình của phân tử là:

$$v_{av} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298 \text{ K}}{\pi \times 28 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}} \right) = 475 \text{ m/s}.$$

Mật độ phân tử trong khí được tính theo định luật khí lý tưởng:

$$n = \frac{1,01 \times 10^5 \text{ Pa}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298 \text{ K}} = 2,46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}.$$

Chúng ta lấy giá trị bán kính hiệu dụng của phân tử nitơ là $0,375 \text{ nm}$ (xem chương 1), quãng đường do s là:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n d^2} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \left(3,75 \times 10^{-10} \text{ m} \right)^2 \times 2,46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}} = 6,5 \times 10^{-8} \text{ m}.$$

Vì giá trị này nhỏ hơn rất nhiều kích thước của lỗ thủng, cho nên giả thiết rằng chúng ta có dòng khí là lý tưởng là đúng.

Độ nhớt khí được tính như sau:

$$\eta = \frac{2,46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \times 475 \text{ m/s} \times 28 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 6,5 \times 10^{-8} \text{ m}}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \times \frac{5\pi}{8} = 1,73 \times 10^{-4} \text{ poise (P)}.$$

Dòng phân tử được tính như sau:

$$J = \left[\frac{\pi \times \left(1,5 \times 10^{-6} \text{ m} \right)^4}{8 \times 1,73 \times 10^{-4} \text{ P} \times \left(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \right) \times 298 \text{ K}} \right] \times \left(\frac{760 \text{ Torr}}{2} \right) \times \frac{760 \text{ Torr}}{50 \times 10^{-6} \text{ m}} = 2,87 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

■

Vấn đề tiếp theo khi nghiên cứu trên thì áp suất trong chuồng sẽ như thế nào? Trước khi phân tích tiếp, chúng ta cần các kết quả của chương 4. Mặc dù đã biết khi có khe hở thì sẽ có một lượng khí nhả ra hút vào trong chuồng, vì các phân tử mất cách nhau nên chúng sẽ đi lên chân không nên áp dụng mô hình ống hở hai đầu chân không ở hai đầu.

hàng (có coi như một cấu trúc đơn khí). Vì thế, khe hở có các cấu trúc bên dòng hút như thế, đó là:

$$Q_L \equiv kTJ_L, \quad (1.13)$$

trong đó:

J_L là tốc độ dòng phân tử qua khe hở,

Q_L là hút tổng.

Áp suất tĩnh của buồng chân không khi tồn tại một cấu trúc đơn khí (do khe hở tạo ra) là:

$$P_{ult} = \frac{Q_L}{S}, \quad (1.14)$$

trong đó: S là diện tích bề mặt của máy bơm chân không, (đây chúng ta thấy nguyên lý thứ là kích thước của buồng không ảnh hưởng gì đến áp suất tĩnh của nó).

ứng dụng. Cho rằng máy bơm chân không có tốc độ bơm 2500 lít/giây (vì tốc độ: l/s) của dòng hút chân không trong buồng vì khe hở có cấu trúc lồi nhô như mô tả trên. Câu hỏi đặt ra là: áp suất tĩnh của buồng chân không sẽ là bao nhiêu?

Chúng ta tính dòng hút của lồi nhô theo công thức (1.13) và nhận được:

$$\begin{aligned} Q &= \left(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \right) \times 298 \text{ K} \times 2,87 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \\ &= 8,85 \times 10^{-5} \text{ Torr.l/s.} \end{aligned}$$

Khi đó, áp suất tĩnh trong buồng bằng:

$$P_{ult} = \left(8,85 \times 10^{-5} \text{ Torr.l/s} \right) / (2500 \text{ l/s}) = 3,54 \times 10^{-8} \text{ Torr.}$$

Như vậy, dù là rất nhỏ, khe hở cũng sẽ ảnh hưởng đến sự sạch của màng mỏng khi bốc bay trong buồng. Đó cũng là nguyên nhân vì sao các màng mỏng có chất lượng chân không dưới 10^{-6} Torr thì vẫn còn tồn tại chất khí, trong đó phân tử cacbon có nhiều nhất. Điều này được phát hiện bằng việc phân tích liên kết điện tử trong cấu trúc chất rắn bằng phương pháp quang-điện tử tia X (X-ray photoelectron spectroscopy). ■

1.2.3. Phún xạ

Sơ mô tả chung phún xạ do va chạm được trình bày trên hình 1.8a, trong đó ion có năng lượng lớn bắn phá bề mặt của bia phún xạ. Sơ va chạm làm nhả các ion và nguyên tử của bia khi nguyên tử có thể thoát ra khỏi bề mặt bia. Các nguyên tử thoát khỏi bề mặt tạo ra dòng hạt. Mật độ hạt dòng hạt này sẽ tăng lên tạo thành màng mỏng. Trong phún xạ cao áp mặt chỉ của ion bắn ra tạo plasma khi, mà trạng thái plasma này sẽ hình thành bề mặt của cao áp mặt chỉ (hình 1.8b). Chuông chân không phún xạ thường có áp suất từ 0,01 đến 1 Torr (tuy nhiên chuông chân không có thể hút chân không cao nhất có thể, trừ khi đưa khí argon vào). Chúng ta sẽ thấy rằng 7, rằng dòng ion tăng cường trong lớp plasma vùng cathode có thể tính bằng công thức:

$$j_{\text{ion}} = qn^- \sqrt{\frac{k(T^+ + T^-)}{m^+}}, \quad (1.15)$$

trong đó:

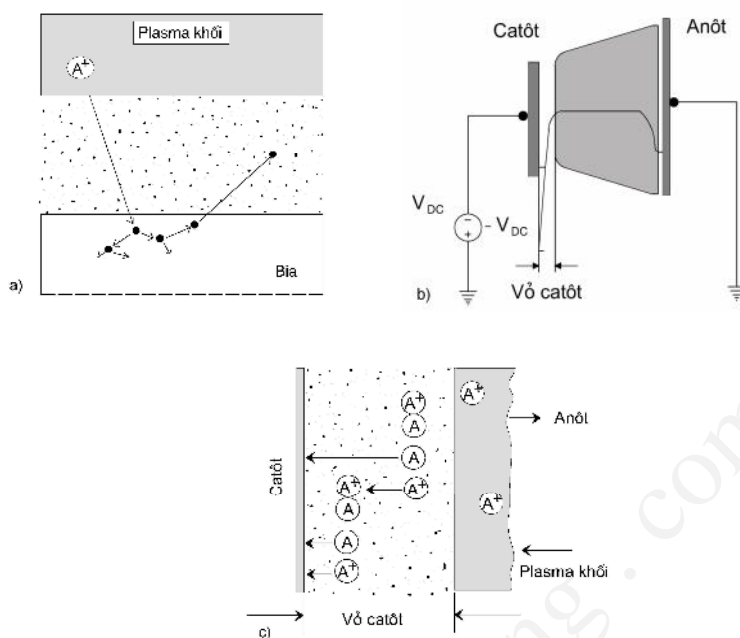
q là điện tích của ion,
 n^- là mật độ ion trong plasma,
 T^+ là nhiệt độ của ion, T^- là nhiệt độ của electron,
 m^+ là khối lượng của ion bắn phá.

Mật độ dòng ion này thường có giá trị từ 1 mA/cm².

Ion có thể thêm năng lượng khi nó chuyển động trong lớp cathode - vùng điện tích không gian gần cách điện (cathode phún xạ) và khi plasma (anode trong phún xạ trên hình 1.8 cũng chính là anode). Năng lượng của ion bắn vào bia quy định hiệu suất bắn phá - số nguyên tử thoát ra khỏi bề mặt của ion bắn phá (ion target). Giá trị năng lượng lớn nhất của mật độ ion có thể phụ thuộc vào điện trường trên cathode, mà trong kỹ thuật phóng điện phún xạ điện trường này còn lớn hơn nữa do áp suất chỉ của do nguồn cao áp cung cấp (điện trường này minh họa trên hình 1.8b).

Trong thực tế, năng lượng của các ion và va chạm bị mất đi quá trình tương tác trao đổi điện tích giữa ion và nguyên tử trong lớp cathode (hình 1.8c). Khi chuyển động va chạm, ion có thể bị trung hòa điện tích. Do đó, nó chỉ còn lại một phần năng lượng lớn nhất mà nó có thể có lúc đầu. Thông thường,

tác tạo ion tích ly để tạo nên một ion mới để hình thành, ion này có giá trị điện tích rất thấp. Kết quả cuối cùng là, trong tác tạo ion tích thì năng lượng biến phá của một hạt giảm đi, còn điện tích biến phá lại tăng lên (chúng ta dùng từ “hạt” để khái niệm chung cho electron và nguyên tử). Hình 1.8c mô tả hiện tượng này: một ion đi vào vật chất đã chuyển thành ba hạt biến phá, một là một ion và hai hạt trung tính. Trong trường hợp này một hạt biến phá catốt vi mô tăng năng lượng khoảng 1/3 giá trị năng lượng ban đầu. Biến chất của quá trình này và hiệu quả khác xảy ra trong phóng xạ để xem xét kỹ trong chương 7. Trong chương này chúng ta còn tiếp tục quá trình phóng xạ hạt mà nó xác định các thông số hiệu suất biến phá, xác suất tăng điện tích, các yếu tố như năng lượng tăng điện tích... Chương 8 tiếp tục phân tích và các tính chất của màng mỏng. Một số loại màng mỏng chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý, như bốc bay nhiệt, chùm tia ion, phóng xạ magnetron có thể minh họa. Qua đó, có thể nhìn nhận kỹ năng lắng đọng vào các tính chất của các loại màng mỏng này. Ví dụ, bằng phương pháp bốc bay nhiệt, hai màng mỏng lắng đọng trên lớp xen kẽ hai chất MgF_2 và ZnO đã chế tạo. Hai màng này có khả năng chuyển đổi ánh sáng trong vùng nhìn thấy như một “phân tử” ánh sáng. Như vậy, có thể “cắt” bức xạ hồng ngoại (bức xạ nóng) và chuyển đổi ánh sáng “lạnh” đi qua. Khi phôi màng này lắng đọng trên gương, sẽ có một tầng mỏng, nếu phủ lên kính làm cửa sổ có các tấm kính phản xạ nhiệt, hiện tượng nhiệt trong phòng vào mùa hè. Nếu lớp kính có lớp phủ vào phía trong, vào mùa đông sẽ không bị mất nhiệt ra ngoài. Một loại khác trong suốt (màng mỏng lắng đọng vào cho ánh sáng đi qua) trên các ôxyt dẫn điện pha tạp thiếc (ITO) chế tạo bằng phương pháp chùm tia ion. T ôxyt không dẫn điện pha tạp thiếc với hàm lượng thiếc 10% (nguyên tử) sẽ có lớp màng trong suốt dẫn điện tốt như màng kim loại. Chế tạo nhiệt- điện hay chuyển đổi nhiệt quang chế tạo trên các màng mỏng nhiệt độ VO_2 (bốc bay chùm tia ion hoặc phóng xạ magnetron hai phía).



Hình 1.8. *Phương pháp phún xạ:*

- a) *Cơ chế phún xạ và chùm plasma.*
- b) *Phân bố điện trường trong phún xạ cao áp một chiều.*
- c) *Quá trình trao đổi ion tích trong vỏ cathode – plasma.*

Nguyên lý hoạt động của loại linh kiện này dựa trên hiện tượng chuyển pha bán dẫn - kim loại xảy ra trong màng VO_2 khi nó bị đốt nóng nên nhiệt chuyển pha (τ_c). Hệ màng mỏng WO_3/ITO chế tạo bằng phương pháp chùm tia ion có khả năng gia nhiệt khi ánh sáng truyền qua bằng nguồn incandescent pin tiu ($1,5\text{V}$). Trong trạng thái trong suốt, hệ màng này chuyển sang xanh nhợt hoặc xanh xám, khi chúng được đặt trong trường điện áp $-300\text{mV} \div -1500\text{mV}$. Đó là linh kiện in-situ, một loại hiện tượng mới, khác với hiện tượng tinh thể lỏng hình thành không bền vững, dù nhìn dưới góc nào. Một khi có các chất điện ly rắn, thí dụ như màng mỏng Ta_2O_5 chúng ta có thể thiết kế chế tạo linh kiện hiện tượng toàn phần. Cùng loại linh kiện in-huỳnh quang huỳnh quang, chế tạo thiết kế chế tạo nhiều lớp màng mỏng huỳnh quang như PVK, PPV, Alq3... Chúng được chế tạo bằng

phương pháp chân không hay physisorption, công nghệ này gần như không thể áp dụng cho LED vô cực vì công nghệ chế tạo LED vô cực phải sử dụng các kỹ thuật nuôi cấy tinh thể, epitaxy. Lĩnh vực này còn có ưu điểm vượt trội so với LED phát quang vô cực, vì dễ tích hợp vào các thiết bị điện tử và có thể sử dụng làm hiển thị cho các ứng dụng di động hoặc tích hợp vào màn hình phẳng cho máy vô tuyến truyền hình.

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Phân biệt kỹ thuật chế tạo màng mỏng bằng lắng đọng pha hơi vật lý (PVD) và lắng đọng pha hơi hóa học (CVD)?
2. Nêu các phương pháp chính trong PVD?
3. Phân tích ưu điểm và hạn chế của kỹ thuật chế tạo màng mỏng bằng lắng đọng pha hơi vật lý?

Chương 2

Nguyên tắc chung của khí

Lý thuyết về quá trình bay hơi, một cách gần đúng có thể xem xét trên cơ sở thuyết nguyên tử của khí. Trong thuyết này, chất khí được coi là một tập hợp nhiều nguyên tử và phân tử (về sau chúng ta sẽ gọi chung là phân tử), chúng có cùng khối lượng và kích thước (bỏ qua các hiệu chỉnh về hình dạng và cấu trúc bên trong của chúng). Các phân tử được coi như những quả cầu cứng và va chạm một cách đàn hồi, chúng kính nhau và rất bé so với khoảng cách giữa chúng. Trong thí nghiệm này chúng ta coi là gồm các phân tử chuyển động hỗn loạn không ngừng, luôn va chạm nhau và va chạm với thành bình chứa chúng. Hơn nữa, ngoại trừ lúc va chạm nhau, không có lực tác động nào giữa chúng. Do vậy, áp suất của chất khí lên thành bình chứa chất là xung lượng mà các phân tử truyền cho thành bình khi chúng va chạm.

2.1. Ý nghĩa vật lý của áp suất và nhiệt độ của chất khí

Cho hình tam giác vuông góc với ba trục x , y và z biểu diễn thành phần các chuyển động (v) của các phân tử trong khí, chúng ta ký hiệu các thành phần là v_x, v_y, v_z . Vì tất cả các phân tử không như nhau, cho nên chúng ta cần đưa vào khái niệm về hai đại lượng trung bình theo mặt hướng nhất định (giới thiệu là tất cả các phân tử, ký hiệu là v_{rms}), ví dụ theo hướng x là $(\sqrt{v_x^2})$, và:

$$\overline{v_x^2} = \sum v_x^2 / N, \quad (2.1)$$

trong đó N là số phân tử trong h. khí.

Giá trị trung bình của bình phương tốc độ là:

$$\overline{v^2} = \sum v^2 / N = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}. \quad (2.2)$$

Các giá trị này phản ánh trạng thái của môi trường khí gồm N phân tử.

Biết rằng, các phân tử có thể chuyển thành phân tử v_x thì tạo nên thành bình vuông góc với hướng chuyển động này mà áp suất P với giá trị tính theo tốc độ là:

$$P = (N/V) \cdot \overline{mv_x^2}. \quad (2.3)$$

Do phân bố các giá trị vận tốc theo ba trục tọa độ, cho nên: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, do đó:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}. \quad (2.4)$$

Thay vào phương trình (1.3), chúng ta có:

$$P = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \cdot m \overline{v^2}. \quad (2.5)$$

Đây là biểu thức vận động áp suất, hay còn gọi là lực riêng mà khí va chạm phân tử tác động lên thành bình.

Mặt khác, nhận biết công thức tổng quát vận động nhiệt động học khí là, $P = N_A RT / V$ trong đó N_A là số phân tử gam. Theo định luật Avogadro, trong một phân tử gam của chất khí bất kỳ đều chứa cùng một số phân tử N_0 (s. Avogadro). Định nghĩa $N = N_A \times N_0$. Hơn nữa vì $R / N_0 = k$ (hằng số Boltzmann), cho nên chúng ta có biểu thức áp suất liên quan nhiệt độ là:

$$P = (N/V) \cdot kT = nkT, \quad (2.6)$$

trong đó n là mật độ phân tử (s. phân tử khí trong một mét khối). Sử dụng công thức (2.6) có thể tính số phân tử trong 1 cm^3 khí tại các áp suất và nhiệt độ khác nhau. Nếu áp suất là Torr thì mật độ phân tử sẽ là:

$$n = 9,565 \times 10^{18} \left(\frac{P}{T} \right) \text{cm}^{-3}.$$

So sánh (2.5) và

(2.6), ta có:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2},$$

Do đó, tốc độ căn quân phương bình ng:

$$v_{\text{rms}} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (2.7)$$

Như vậy, nhiệt độ của chất khí tỷ lệ thuận với năng lượng trung bình của phân tử khí.

Vì tốc độ bình phương trung bình bao gồm ba thành phần bình phương (là u^2, v^2, w^2), công thức trên còn cho thấy rằng năng lượng của các phân tử phân bố đều theo ba hướng vuông góc nhau và trên mỗi bậc tự do của chuyển động thì nó có năng lượng trung bình bằng $1/2 kT$.

2.2. Các hàm phân bố của phân tử

Trong môi trường khí, ngoài các đại lượng đặc trưng cho tốc độ của phân tử, thì khái niệm về phân bố các giá trị tốc độ và các phân tử có tốc độ trung bình đóng vai trò quan trọng. Cho rằng sự phân bố tốc độ trong không gian và $v + dv$ xác định thể tích phần tử của phân tử, do đó hàm phân bố sẽ là hàm phụ thuộc vào $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Số mẫu bậc 2 cho thấy sự phân bố có cùng tốc độ (về độ lớn) nhưng chuyển động ngẫu nhiên chỉ có thể khác nhau. Giả sử nếu điều này không đúng thì sẽ xảy ra trạng thái hỗn loạn mà khi đó mọi vị trí nào đó của thành bình sẽ có nhiều phân tử va chạm lẫn nhau, dẫn đến áp suất nội bộ lớn hơn. Điều này trái với kết quả thực nghiệm trong thực nghiệm thực nghiệm, đó là áp suất khí bất kỳ nào đó của thành bình đều như nhau.

Hơn nữa, hàm phân bố tốc độ tổng hợp có thể chia thành ba phần riêng biệt, chúng xác định hàm phân bố theo từng thành phần v_x, v_y và v_z , quy tắc nhân và liên tục. Vì vậy chúng ta có:

$$\begin{aligned} dN_{v_x} / N &= \phi(v_x^2) dv_x, \\ dN_{v_y} / N &= \phi(v_y^2) dv_y, \\ dN_{v_z} / N &= \phi(v_z^2) dv_z. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Và:

$$\begin{aligned} dN_{v_x, v_y, v_z} / N &= \Psi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z \\ &= \phi(v_x^2) \phi(v_y^2) \phi(v_z^2) dv_x dv_y dv_z. \end{aligned}$$

Đây dN_{v_x} / N là tỉ lệ phần trăm của các phân tử có tốc độ thành phần v_x nằm trong khoảng v_x và $v_x + dv_x$, $\phi(v_x^2)$ là hàm phân bố của các phân tử theo từng thành phần v_x . Các ký hiệu tương tự cho v_y và v_z cũng có ý nghĩa tương tự. Còn $dN_{v_x, v_y, v_z} / N$ là tỉ lệ phần trăm của các phân tử có tốc độ thành phần nằm giữa v_x và $v_x + dv_x$; v_y và $v_y + dv_y$; v_z và $v_z + dv_z$. Ψ là hàm phân bố tổng hợp.

Lưu ý rằng phương trình vi phân (2.8) có dạng đối xứng, trong đó có hai hằng số A và v_p (sẽ xác định sau):

$$\phi(v_x^2) = A \exp\left(-v_x^2 / v_p^2\right),$$

hoàn toàn tương tự có thể viết biểu thức trên cho $\phi(v_y^2)$ và $\phi(v_z^2)$. Do đó:

$$\Psi \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right) = A^3 \exp \left(-v^2 / v_p^2 \right).$$

Hãy xác định hằng số A:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} dN_{v_x} = \int_{-\infty}^{+\infty} N.A \exp \left(-v_x^2 / v_p^2 \right) dv_x.$$

Từ đó chúng ta tìm được: $A = \left(\pi.v_p^2 \right)^{-1/2}$.

Thay vào các biểu thức của A, nhận được các hàm phân bố có dạng:

$$\begin{aligned} \phi \left(v_y^2 \right) &= \left(\pi.v_p^2 \right)^{-1/2} \exp \left(-v_y^2 / v_p^2 \right), \\ \Psi \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right) &= \left(\pi.v_p^2 \right)^{-3/2} \exp \left(-v^2 / v_p^2 \right). \end{aligned}$$

Hàm $\Psi \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right)$ cho biết tổng phân bố các phân tử có tốc độ theo hướng nhúng nhúng $v = \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right)^{1/2}$ chỉ trong hướng nhúng. Tuy nhiên, có các phân

tử khác cũng có tốc độ nhúng nhúng v nhưng là các tốc độ thành phần

khác nhau do đó chúng chuyển động theo hướng khác. Vì vậy

chúng ta cần có một hàm phân bố khác mà nó đặc trưng cho các phân tử có

cùng tốc độ v, nhưng không phụ thuộc vào hướng của tốc độ, hàm đó ký

hiệu là $\Phi \left(v^2 \right)$.

Nhận biết biểu thức của hàm này chúng ta cần tính tổng mật độ không gian

ba chiều xen kẽ hai hình cầu có bán kính v và v+dv và, tích phân không

gian này bằng $4\pi.v^2 dv$, khi đó hàm phân bố có dạng:

$$\frac{dN_v}{N} = \Phi(v^2) dv = 4\pi \cdot v^2 \Psi \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right). \quad (2.9)$$

Thay giá trị của biểu thức $\Psi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ trên, chúng ta nhận được:

$$\Phi(v^2) = \frac{4}{v_p^3 \sqrt{\pi}} \times v^2 \exp \left(-v^2 / v_p^2 \right). \quad (2.10)$$

Từ (2.10) định nghĩa hàm phân bố này có các đặc tính giá trị nào đó của v_p . Bằng cách lấy đạo hàm $\Phi(v^2)$ theo v và cho nó bằng 0, chúng ta sẽ tìm được giá trị của v_p . Biểu thức liên hệ giữa v_p và $\overline{v^2}$ nhận được bằng cách biểu diễn $\overline{v^2}$ thông qua tích phân thay vì phép tính trung bình thông thường:

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v^2}{N} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 dN_v = \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 dN_v / N. \quad (2.11)$$

Thay dN_v / N từ (2.9) và (2.10) vào (2.11) rồi thực hiện phép tích phân, chúng ta sẽ nhận được:

$$v_p^2 = \frac{2}{3} \overline{v^2},$$

mà $\overline{v^2} = 3kT/m$, cho nên:

$$v_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}.$$

Đây là biểu thức cần thiết để xác suất cao nhất. Do đó v_p chính là tốc độ xác suất cao nhất. Thay giá trị của v_p vào các biểu thức trên, chúng ta nhận được biểu thức về phân bố có thể theo hình thức nhận được trong không gian v và $v + dv$, như sau:

$$\begin{aligned} dN_{v_x} / N &= \phi(v_x^2) dv_x \\ &= \left(m / 2\pi kT \right)^{1/2} \exp \left(-m v_x^2 / 2kT \right) dv_x. \end{aligned}$$

$$(2.12)$$

Tổng cộng, có thể viết:

$$\begin{aligned} dN_v/N &= \Phi(v^2) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-mv^2/2kT\right) dv. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Một đại lượng hay đặc trưng quan trọng là tốc độ trung bình cộng (\$v_{av}\$), nhờ vậy chúng ta có thể tính toán này theo tích phân:

$$v_{av} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN_v. \quad (2.14)$$

Thay giá trị của \$dN_v/N\$ từ biểu thức (2.13) rồi thực hiện phép tích phân, nhận được:

$$v_{av} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = 14,551 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \text{ (cm/s)}, \quad (2.15)$$

trong đó \$M\$ là phân tử gam. Như vậy chúng ta đã có ba biểu thức của ba đại lượng đặc trưng của phân tử:

- Tốc độ xác suất cao nhất, $v_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$,
- Tốc độ căn quân phương, $v_{rms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{3kT/m}$,
- Tốc độ trung bình, $v_{av} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$.

Hệ thức so sánh liên hệ của ba đại lượng trên là:

$$v_{rms} : v_{av} : v_p = \sqrt{3/2} : \sqrt{4/\pi} : 1 = 1,23 : 1,13 : 1.$$

Như vậy:

$$v_p < v_{av} < v_{rms}.$$

2.3. Tỉ số va chạm của phân tử với bề mặt

Tỉ số va chạm của phân tử khí trong một thể tích đơn vị trong một đơn vị thời gian. Khái niệm bề mặt này được hiểu theo nghĩa tổng quát, như là bề mặt của một ống dẫn khí trong hệ thống, nó có thể nằm ngay trong lòng chất khí. Một bề mặt này có thể là thành buồng chân không hay bình chứa chất khí, thì lúc này bề mặt mà chúng ta nói đến chính là thành bình. Tỉ số va chạm thực chất là số lần khi nghiên cứu các hiện tượng vi mô xảy ra trong chất khí.

Như biểu thức mô tả ở đây chúng ta xem xét tỉ số của các phân tử chuyển động theo phương pháp tùy ý với bề mặt.

Cho rằng trong thể tích V có N phân tử, số phân tử có tốc độ v_x được biểu thị bằng công thức đã biết (2.12):

$$dN_{v_x} = N \phi(v_x^2) dv_x.$$

Trong khoảng thời gian dt chỉ có một phần nào đó trong số phân tử k trên có thể va chạm với bề mặt. Đó là những phân tử trong khoảng cách $v_x dt$ tính từ bề mặt. Gọi A_w là diện tích bề mặt mà các phân tử va chạm, thì $(v_x dt A_w)/V$ là phần thể tích chứa các phân tử va chạm với bề mặt. Do vậy có thể viết biểu thức cho số phân tử có tốc độ trong khoảng v_x và $v_x + dv_x$ mà chúng ta cần va chạm với bề mặt trong thời gian dt , như sau:

$$d^2 N_{v_x} = (N/V) A_w v_x \Phi(v_x^2) dv_x dt. \quad (2.16)$$

Vì tỉ số của phân tử có các giá trị từ 0 đến ∞ cho nên trong (2.16) có phần liên quan đến tích phân lấy tích phân theo tất cả các giá trị. Gọi phần đó là N^* , chúng ta có:

$$N^* = \int_0^\infty v_x \Phi(v_x^2) dv_x = A \int_0^\infty v_x \cdot \exp\left(-\frac{v_x^2}{v_p^2}\right) dv_x = (kT/2\pi m)^{1/2}.$$

Khi đó công thức (2.16) trở thành:

$$dN_i = \frac{NA_w}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} dt,$$

Đây dN_i là tổng số phân tử tham gia va chạm trong khoảng thời gian dt . Ký hiệu vận tốc và khối lượng là z , theo định nghĩa vận tốc và khối lượng, chúng ta có:

$$z = \frac{dN_i}{A_w dt} = \frac{N}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Thay giá trị v_{av} từ biểu thức đã biết, nhận được:

$$z = \frac{1}{4} \frac{N}{V} v_{av} \quad (n \text{ tính là } m^{-2} \cdot s^{-1}).$$

Thay N/V bằng P/kT ta có biểu thức liên hệ giữa vận tốc và áp suất khí, như sau:

$$z = P \cdot (2\pi m k T)^{-1/2}. \quad (2.17)$$

Nếu vận tốc áp suất là Torr thì

$$z = 3,543 \times 10^{22} (MT)^{-1/2}, \text{ với } M \text{ là phân tử gam.}$$

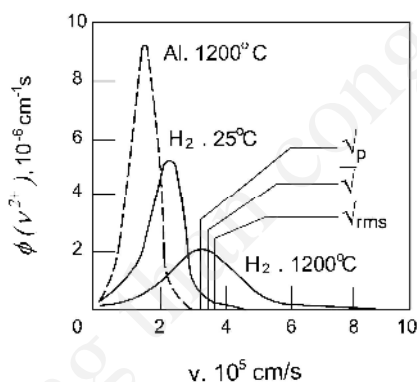
Thay n là mật độ phân tử vào biểu thức trên, vận tốc và khối lượng tính bằng công thức nhận được là:

$$z = \frac{nv_{av}}{4}. \quad (2.18)$$

Nếu trong hỗn hợp khí có hai hay nhiều nhóm phân tử khí khác nhau và thành phần hóa học (khối lượng và mật độ) thì các tích phân trên cần tách ra thành hai hay nhiều tích phân riêng biệt cho mỗi nhóm khí. Khi đó biểu thức vận tốc và khối lượng mỗi phân tử có mật độ n_1, n_2, \dots và

nhân số các giá trị trong (2.18) thay ký hiệu n bằng các ký hiệu từng loại n_1, n_2, \dots . Tổng suất và hàm mật độ trong trường hợp này chính là tổng các suất và hàm riêng biệt. Điều này phù hợp với các phân tử Dalton và thuyết động học: “Áp suất của hỗn hợp khí bằng tổng áp suất mà mỗi chất khí có nếu chúng cùng chiếm thể tích như nhau”.

Trên hình 2.1 là đồ thị phân bố các giá trị vận tốc tức thời của các phân tử nhôm tại 1200°C (áp suất 10^{-2} Torr) và phân tử khí hydro tại 25°C và 1200°C . Hình này cho thấy vận tốc phân tử có giá trị trong khoảng 10^5 m/s. Hơn nữa vì phân tử khí H_2 nhỏ hơn nguyên tử nhôm cho nên chúng có vận tốc cao hơn và khi nhiệt độ tăng thì vận tốc phân tử có vận tốc cao hơn nữa.



Hình 2.1. Phân bố phân tử H_2 và nhôm theo vận tốc.

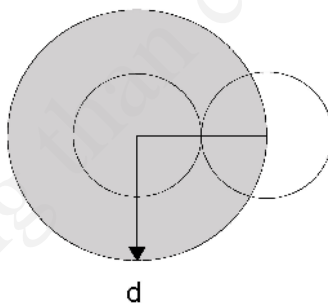
2.4. Quang học do các phân tử khí

Mặc dù phân tử khí có vận tốc chuyển động rất lớn, song vì do va chạm liên tục làm lệch hướng chuyển động, cho nên chúng không thể vận chuyển ánh sáng được. Khi xét hiện tượng truyền ánh sáng trong trạng thái khí, chúng

ta cần biết quãng đường mà các phân tử đi qua giữa các lần va chạm. Số va chạm là ngẫu nhiên, cho nên “quãng đường” ý c nói có những giá trị rất khác nhau và mang tính thống kê. Đánh giá về quãng đường này, người ta đưa vào khái niệm quãng đường đi do trung bình (λ), gọi tắt là quãng đường đi do (QTD) mà phân tử khí thể chỉ cần đi giữa hai lần va chạm liên tiếp.

Để tính toán, trước hết, cho rằng tất cả các phân tử đều chuyển động phân tử đang xem xét. Giả sử phân tử này có tốc độ trung bình là v_{av} , thì sau khoảng thời gian dt nó sẽ đi được quãng đường $v_{av}dt$. Cần cho rằng các phân tử có cùng mật độ kính độ, khi đó phân tử chuyển động sẽ va chạm với tất cả các phân tử trong thời gian πd^2 trên quãng đường $v_{av}dt$. (hình 2.2). Thể tích khí mà trong đó có chứa các va chạm là $\pi d^2 v_{av}dt$. Trong thể tích này có $\pi d^2 n v_{av}dt$ phân tử. Phân tử chuyển động sẽ va chạm với tất cả các phân tử này. Cho rằng số va chạm này chia đều quãng đường ($v_{av}dt$) mà phân tử đi qua ra các khoảng cách bằng nhau, thì khoảng cách đó chính là QTD (trung bình) của phân tử, bằng:

$$\lambda = \frac{v_{av}dt}{\pi d^2 n v_{av}dt} = \frac{1}{\pi d^2 n}.$$



Hình 2.2. Diện tích quét ra và va chạm bằng $\pi \cdot d^2$.

Nếu tính toán số chuyển động của tất cả các phân tử trong thể tích trên, thì vận tốc trung bình của các phân tử (theo thuyết động học) có giá trị là $\sqrt{2}v_{av}$, do đó, mật độ chính xác hơn, chúng ta có:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (2.19)$$

Biểu thức trên cho thấy, quãng đường do photon thu vào kích thước của phân tử và số phân tử trong đơn vị thể tích. Tuy trong biểu thức không chứa áp suất và nhiệt độ, nhưng quãng đường do photon chuyển động vào áp suất và nhiệt độ - các đại lượng nằm trong biểu thức tính n .

Trên thực tế, người ta tính QTD từ việc xác định nhiệt độ của chất khí. Giá trị QTD và nhiệt độ của chất khí có ý nghĩa thực tiễn trong việc xác định phân bố hình vùng gần nguỵ năng bay. Trong kỹ thuật chân không và màng mỏng chúng còn đóng vai trò quan trọng khác. QTD photon thu vào áp suất của môi trường chất khí được trình bày trên hình 2.3.

Bây giờ cho rằng trong môi trường chất khí có thể có chất khí khác với kích thước, vận tốc xác định n_2 và vận tốc n_1 (n_1 là môi trường chất khí chủ yếu). Khi đó có thể coi vận tốc tương đối v_{rel} của khí (2) đối với khí (1) là:

$$v_{rel} = \sqrt{(v_{2av})^2 + (v_{1av})^2}. \quad (2.20)$$

Chúng ta chọn trên tiết diện πd_{21}^2 với

$$d_{21} = \frac{d_2 + d_1}{2}, \quad (2.21)$$

do đó, QTD của khí (2) trong môi trường khí (1) tính bằng công thức:

$$\lambda_2 = \frac{1}{\pi d_{21}^2} \sqrt{\frac{1 + v_{1av}^2}{v_{2av}^2}}. \quad (2.22)$$

ứng dụng. Tính quãng đường do photon trong khí nitơ đối với áp suất khí quyển tại nhiệt độ phòng.

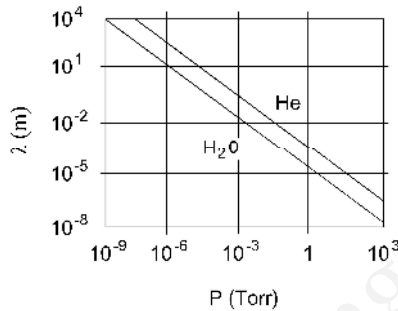
Mô tả của các phân tử khí nitơ theo thuyết động học chất khí lý tưởng là:

$$n = \frac{1,01 \times 10^5 \text{ Pa}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298 \text{ K}} = 2,46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}.$$

Vì bán kính của phân tử khí nitơ là $0,375 \text{ nm} = 3,75 \times 10^{-10} \text{ m}$, quãng đường đi là:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \times (3,75)^2 \times (10^{-10})^2 \times 2,46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}} = 65 \times 10^{-9} \text{ m} = 65 \text{ nm}$$

■



Hình 2.3. Quãng đường đi do va chạm thu được vào áp suất khí heli và hơi nước

2.5. Một số tính chất

2.5.1. Nhiệt dung của khí hai nguyên tử

Theo thuyết động học áp dụng cho khí hai nguyên tử thì nhiệt dung riêng (ở áp suất không đổi) của một phân tử khí là $5R/2$. Nhiệt dung của chất khí mà nó gồm các phân tử có từ hai hay ba nguyên tử có giá trị lớn hơn. Trong phần tiếp theo chúng ta xem xét khí nguyên tử.

Vì năng lượng trung bình của một nguyên tử là $3kT/2$, năng lượng trung bình của một phân tử gam (mol) sẽ là:

$$E_{av} = \frac{3RT}{2}. \quad (2.23)$$

Đây chính là nhiệt dung trung bình của 1 mol. Nhiệt dung này áp dụng cho các xác định:

$$c_p \equiv \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_p. \quad (2.24)$$

Sử dụng định luật thứ nhất trong nhiệt động học ($dU = \delta Q - dW$, trong đó dU là giá trị thay đổi nội năng trên 1 mol và δQ là nhiệt lượng) và cho rằng $U = E_{av}$ khi PV (công sinh ra) bằng dW , chúng ta có:

$$c_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{P \partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{3R}{2} + R = \frac{5R}{2}. \quad (2.25)$$

Tùy thuộc vào nhiệt độ, nhiệt dung c_p của 1 mol khí nguyên tử kép, thí dụ H_2 có giá trị lần lượt 1,5 và 2 lần giá trị trong công thức (2.25). Nguyên nhân chính là do phân tử (chứa 2 nguyên tử) có bậc tự do khác nguyên tử đơn. Các nguyên tử dao động dọc theo trục của phân tử và có thể quay quanh hai trục khác. Ngoài ra, phân tử cũng có đóng góp nhiệt trong nhiệt dung của khí này, tuy nhiên đóng góp đó vào nội năng thì không đáng kể, nhiệt độ của khí có nhiệt độ cao hơn trong trường hợp này, khi mà đóng góp của phân tử khí càng trở nên quy tắc hơn.

Nguyên lý bảo toàn năng lượng cho thấy mức độ đóng góp vào nội năng trung bình là $RT/2$. Vì thế nó có ba bậc tự do (thuộc chuyển động tịnh tiến) sẽ đóng góp $3RT/2$, hai bậc tự do (chuyển động quay) khác đóng góp thêm RT , vì thế đối với khí nguyên tử kép chúng ta có nhiệt dung riêng bằng $5RT/2$. Còn mức độ đóng góp dao động trong phân tử khí hai nguyên tử đóng góp làm thay đổi giá trị E_{av} .

Lưu ý rằng đây là dao động nhiệt học của các phân tử và nguyên tử, mà khi nhiệt độ tăng, phân tử đóng góp của nguyên tử tăng nhanh. Giá trị đóng góp này nằm trong khoảng từ 0 đến RT , tăng với nhiệt độ thì phần cao.

Tóm lại, E_{av} của 1 mol khí nguyên tử kép thay đổi theo nhiệt độ từ $5RT/2$ tới nhiệt độ thì phần $7RT/2$ tới nhiệt độ cao. Nhiệt độ nhiệt dung riêng

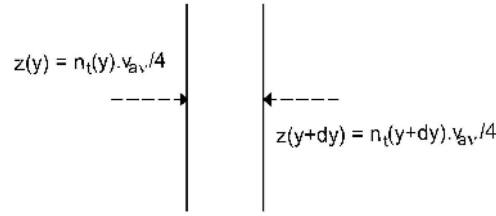
của khí này thay là $7R/2$ (tức $29,100\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) và $9R/2$ (tức $37,415\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) tùy theo vùng nhiệt độ. Các giá trị này được tính cho mô hình khí lý tưởng, tuy nhiên trên thực tế vì mô hình khí thực chúng ta cần nhận được giá trị thấp hơn. Ví dụ, thực nghiệm mô phỏng riêng của khí H_2 đã cho kết quả là nhiệt độ phòng riêng có giá trị bằng $28,836\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, tại 3000K bằng $37,086\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2.5.2. Khuếch tán

Chúng ta xem xét tính chất khuếch tán của một hỗn hợp khí, trong đó chúng ta đưa vào một chất khí đang xem xét (khí ch) một loại phân tử (hạt) mà khối lượng và kích thước của chúng hoàn toàn giống với khí ch. Vì có gradient nồng độ, cho nên sẽ xảy ra sự chuyển động của phân tử khí (khí t) vào trong hỗn hợp khí ch. Theo quan niệm của thuyết động học phân tử, quá trình di chuyển của các phân tử khí có cùng khối lượng và kích thước với phân tử khí ch (về mặt chất chúng ta coi là phân tử khí ch) cũng là quá trình *thay thế khuếch tán*. Trong các dòng khuếch tán (j) rõ ràng là tất cả đều phụ thuộc vào gradient nồng độ, do đó có thể viết:

$$j = -D \nabla(n_i) \quad (2.26)$$

trong đó D là hệ số khuếch tán, n_i - nồng độ phân tử khuếch tán. Như vậy, khi xác định D chúng ta xét hiện tượng khuếch tán theo tọa độ không gian. Trong thực tế, tính số dòng chuyển của các phân tử khuếch tán đi kèm theo phản ứng như trên hình 2.4.



Hình 2.4. Dòng phân tử khuếch tán trong lớp giữa y và $y + dy$

Có thể thấy, số va chạm trên một đơn vị diện tích phía trái là $n_t(y)v_{av}/4$. Số va chạm trên một đơn vị diện tích phía phải là $n_t(y+dy)v_{av}/4$, vì thế dòng khuếch tán tổng hợp đi qua lớp có bề dày dy sẽ là: $-(n_y/4)[n_t(y+dy) - n_t(y)]$. Cho rằng nồng độ phân tử khuếch tán trong phạm vi không gian mà kích thước của nó nhỏ hơn nhiều so với λ là hằng số không thay đổi. Biểu thức toán học mô tả điều này là $dy \ll \lambda$. Do đó, số thay đổi trong $n_t(y+dy) - n_t(y)$ không nên hiểu là $(dn_t/dy)dy$, mà ứng dụng của định luật là $(dn_t/dy)\lambda$. Như vậy, chúng ta sẽ có $j_y = -(v_{av}/4)(dn_t/dy)\lambda$. Từ đó:

$$D = \frac{v_{av}\lambda}{4} = \frac{(kT/\pi^3 m)^{1/2}}{2d^2 n}. \quad (2.27)$$

Trong trường hợp khí loãng - trung bình thì những gì trên thực tế của kỹ thuật chân không, thì:

$$D = \frac{v_{av}\lambda_2}{4}, \quad (2.28)$$

hay một cách chính xác hơn:

$$D = \frac{3\pi}{4\sqrt{2}} \frac{(kT/\pi^3 m)^{1/2}}{2d^2 n}.$$

2.5.3. nhớt

Nếu như chúng ta có dòng khí chảy qua một bình ngưng tụ (do bị hút chân không) thì thành bình là tác nhân nhớt chuyển động của chất khí. Dòng chảy này, lớp khí sát với thành bình chuyển động chậm nhất, tiếp theo là tốc độ của các lớp bên cạnh tăng dần lên. Phân tử chính giữa có tốc độ lớn nhất. Hình 2.5 mô tả hình ảnh này.

Do chuyển động nhớt trên, trong bình xuất hiện gradient tốc độ, cho nên xuất hiện lực tác động lên hướng chuyển động của dòng khí (thành phần vuông góc). Lực này tính trên đơn vị diện tích (giống như áp suất) xuất hiện là do sự trao đổi xung lượng và có truyền đi do va chạm của các phân tử khí từ các lớp khí lân cận. Nếu ký hiệu lực này là F_{tg} , chúng ta sẽ có:

$$F_{tg} = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (2.29)$$

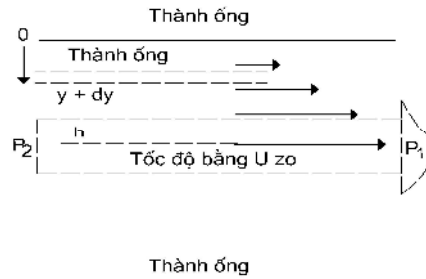
trong đó η là hệ số nhớt hay là nhớt của chất khí. Nó có tính chất ma sát nội của khí chuyển động. η là đại lượng đặc trưng cho tính chất, đơn vị của nó là P (poise).

1P là nhớt có độ lớn của gradient tốc độ khí $1 \text{ cm.s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sinh ra một lực vuông góc 1 din.cm^{-2} .

Đơn vị này là rất nhỏ, trên thực tế nhớt của các chất khí chỉ vào khoảng 10^{-4} P .

Để tính nhớt chúng ta cần xem xét đại lượng đặc trưng tốc độ truyền xung lượng theo hướng chảy của dòng khí, xuyên qua lớp y (hình 2.5). Tốc độ truyền xung lượng qua tiết diện y từ phía trái chính là vận tốc va chạm nhân với xung lượng của phân tử, nghĩa là $b_{ng} (nv_{av}/4) \mu(y)$. Tương tự, tốc độ truyền xung lượng qua tiết diện $y + dy$ từ phía phải là $(nv_{av}/4) \mu(y + dy)$. Do đó, tốc độ net hợp truyền xung lượng (chính là F_{tg}) sẽ bằng hiệu của hai tốc độ này:

$$F_{tg} = \frac{nv_{av}}{4} m [u(y + dy) - u(y)].$$



Hình 2.5. Mô tả chuyển động của khí trong ống dài tính nh t.

Công suất động cơ khí ni m v hi u s c a hai t c trong t ng quan v i Q TD gi ng nh tr ng h p xét quá trình khu ch tán trên, chúng ta có:

$$[u(y + dy) - u(y)] = (du / dy) \lambda,$$

do đó:

$$F_{tg} = \frac{nv_{av}m\lambda}{4} \times \frac{du}{dy} = \frac{(nkT/\pi^3)^{1/2}}{2d^2} \times \frac{du}{dy}. \quad \text{Vì thế:}$$

$$\eta = \frac{(mKT/\pi^3)^{1/2}}{2d^2}. \quad (2.30)$$

Vì Q TD t l ng ch v i n ng , cho nên nh t không còn ph thu c vào c n ng và áp su t. K t qu tính toán này ã c th c nghi m ki m ch ng là hoàn toàn úng, tuy nhiên khi tính toán chúng ta ã b qua h s $5\pi/8$, do đó công th c cu i cùng c n hi u ch nh là:

$$\eta = \frac{5\pi}{8} \times \frac{(mKT/\pi^3)^{1/2}}{2d^2}.$$

ng d ng. Tính nh t c a khí nit t i nh t phòng.

Coi nhiệt độ là 298 K, áp dụng công thức trên, chúng ta có:

$$\eta = \frac{\left[28 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \times 298 \text{ K} \right]}{2 \times (0,375 \text{ nm})^2} \times \frac{5\pi}{8}$$

$$= 1,73 \times 10^{-5} \text{ kg/(m.s)} = 1,73 \times 10^{-4} \text{ poise (P)}.$$

■

Trong biểu thức (2.30) không có áp suất và chỉ có T là thay đổi. Nghĩa là, nhiệt độ của chất khí không phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ khi nhiệt độ thay đổi. Thực nghiệm cho thấy các giá trị khác nhau trong môi trường khác nhau, nhiệt độ hoàn toàn có thể xác định được, do đó nhiệt độ kính hiển vi của các phân tử khí cũng có thể xác định được. Giá trị của các chất khí tiêu biểu được liệt kê trong Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Nhiệt độ kính hiển vi của các phân tử khí.

Phân tử, nguyên tố	Nhiệt độ kính (nm)
<i>He</i>	<i>0,218</i>
<i>H₂</i>	<i>0,274</i>
<i>O₂</i>	<i>0,361</i>
<i>Ar</i>	<i>0,364</i>
<i>Không khí</i>	<i>0,372</i>
<i>N₂</i>	<i>0,375</i>
<i>CO₂</i>	<i>0,459</i>
<i>H₂O</i>	<i>0,460</i>

Nhiệt độ kính hiển vi của các phân tử khí cũng nằm trong khoảng kích thước nhiệt độ kính của các nguyên tố. Chúng có giá trị phổ biến từ 0,2 đến 0,5 nm (Bảng 2).

Bảng 2. Kích thước của các nguyên tố phổ biến.

Nguyên tố	Nhiệt độ kính nguyên tố (nm)	Nguyên tố	Nhiệt độ kính nguyên tố (nm)
-----------	------------------------------	-----------	------------------------------

Na	0,372	Te	0,279
Mg	0,320	I	0,271
Al	0,285	Xe	0,426
Si	0,232	Cs	0,525
P	0,216	Ba	0,442
S	0,211	La	0,375
Ca	0,392	Ce	0,365
Ti	0,296	Pr	0,363
V	0,268	Nd	0,361
Cr	0,252	Eu	0,408
Mn	0,254	Gd	0,348
Fe	0,252	Tb	0,354
Co	0,252	Ho	0,351
Ni	0,248	Er	0,350
Cu	0,254	Yb	0,387
Zn	0,271	Lu	0,343
Ga	0,270	Ta	0,289
Ge	0,276	W	0,276
As	0,241	Pt	0,275
Se	0,229	Au	0,288
Br	0,234	Hg	0,305
Sr	0,421	Bi	0,378
Ru	0,264	Cd	0,300
Rh	0,269	In	0,308
Pd	0,274	Sn	0,312
Ag	0,285	Ru	0,264

2.5.4. Dẫn nhiệt

Vì các tính toán dẫn nhiệt có thể thực hiện hoàn toàn bằng tay vì các tính chất của dòng nhiệt (j_h) tuân theo định luật gradient nhiệt:

$$j_h = -k' \nabla T, \quad (2.31)$$

trong đó k' là hệ số dẫn nhiệt hay là *dẫn nhiệt*. Dòng nhiệt truyền qua mặt thì diện tích hiệu dụng là tích của diện tích và chiều dài của phân tử. Trong trường hợp này, ta cần truyền năng lượng qua mặt vuông góc với gradient nhiệt là:

$$\begin{aligned} j &= -[z_r E_r - z_l E_l] \approx -z(c_p / N_0) \cdot \frac{3}{5} (T_r - T_l) \\ &= -z(c_p / N_0) \cdot \frac{3}{5} (dT/dy) \lambda, \end{aligned}$$

trong đó các ký hiệu “r” và “l” tương ứng với phía “phải” và “trái” của phân tử và nhiệt độ so với mặt phẳng trung tâm.

Vì thế dẫn nhiệt bằng:

$$k' = z \times \frac{3}{5} \times \frac{c_p}{N_0} \lambda = \sqrt{\frac{k^3 T}{\pi^3 m}} \times \frac{3}{4d^2}. \quad (2.32)$$

Kết quả này ứng cho khí nguyên tử. Khí hai nguyên tử hoặc phân tử có nhiệt dung riêng lớn hơn, cho nên dẫn nhiệt cao hơn. Trong trường hợp này, chúng ta cần bổ sung thêm hệ số $25\pi/16$ vào vế phải của (2.32), nghĩa là:

$$k' = \frac{25\pi}{16} \times \sqrt{\frac{k^3 T}{\pi^3 m}} \times \frac{3}{4d^2}.$$

ng d ng. Tính dẫn nhiệt của không khí tại nhiệt độ phòng.

Không khí là hỗn hợp khí gồm phân tử nguyên tử và phân tử. Tuy nhiên, nitơ trong không khí chỉ chiếm trên 70%, cho nên mặt cách gần đúng, chúng ta áp dụng công thức tính dẫn nhiệt cho phân tử nguyên tử, trong đó kích thước

trung bình của các phân tử có giá trị ($d = 0,372 \text{ nm}$), gần bằng kích thước của phân tử khí nitơ ($d = 0,375 \text{ nm}$). Chúng ta có:

$$\begin{aligned} k' &= \frac{25\pi}{16} \sqrt{\frac{k^3 T}{\pi^3 m}} \times \frac{3}{4d^2} \\ &\approx \frac{25\pi}{16} \times \frac{3}{4 \times (0,372 \text{ nm})^2} \times \frac{(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})^{1/2}}{\pi^3 \times 28 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}} \\ &\approx 1,9 \times 10^{-2} \text{ W.m}^{-1} \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

■

2.6. Dòng khí

2.6.1. Chế độ dòng khí

Dòng khí chảy qua ống tròn hình trụ (giới hạn) hoặc ống (chỉ có đầu và cuối ống) thay đổi theo kích thước ống và các cấu trúc ống so với quãng đường do vận tốc dòng khí. Điều kiện cần cho chế độ dòng khí là hệ số Knudsen. Hệ số này là tỉ số giữa quãng đường do vận tốc kính (l) của dòng khí (kích thước này quy định bởi cấu trúc của ống, nó bằng vận tốc kính trong cấu trúc).

$$K_n \equiv \frac{\lambda}{l}. \quad (2.33)$$

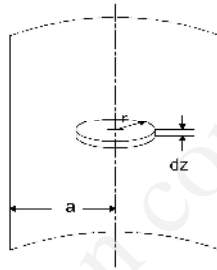
Chúng ta phân biệt hai trường hợp chính của chế độ dòng:

- $K_n \ll 1$, đây là trường hợp áp suất khí còn tương đối cao (nghĩa là chân không còn thấp), cho nên quãng đường do vận tốc của dòng khí cũng nhỏ. Chuyển động của dòng khí mang vận tốc dòng nhiệt. Lúc này và chúng ta gọi các phân tử khí quy định bởi vận tốc dòng.
- $K_n \gg 1$, đây là trường hợp chân không cao, cho nên quãng đường do vận tốc nhớt của khí có kích thước của chuồng chân không. Trường hợp này gọi là chế độ dòng phân tử hay còn gọi là chế độ Knudsen. Lúc này và chúng ta gọi các phân tử như không

còn nữa, dòng khí bị kiểm soát bởi va chạm của phân tử khí với thành bình.

2.6.2. Dòng khí trong ống nhớt

Xét trường hợp dòng khí chảy qua một ống dài, cấu trúc một chiều như trên hình 2.6. Tốc độ dòng khí $u(r)$ là hàm của bán kính (r) - khoảng cách tính từ tâm của ống. Tốc độ này rõ ràng là tâm và giảm dần về 0 thành ống ($r = a$). Giả sử, có một thể tích khí hình đĩa (do dòng khí chảy tạo ra) với bề dày rất nhỏ dz . Trong điều kiện cân bằng, lực tác động lên đĩa này sẽ bằng 0. Áp suất chuyển động về phía bên phải có áp suất thẩm thấu (chuyển động của khí là do chênh lệch áp suất giữa hai



Hình 2.6. Minh họa dòng chảy lamination trong ống nhớt dài có bán kính a

của nó).

Lực do chênh lệch áp suất gây nên có thể là:

$$\pi \cdot r^2 \times \frac{dP}{dz} dz.$$

Tác động ngược chiều với lực trên là lực ma sát của chất khí với thành ống có thể là:

$$\eta \cdot \frac{du}{dr} \cdot 2\pi \cdot r dz.$$

trạng thái cân bằng, chúng ta có:

$$\eta \cdot (du/dr) 2\pi r dz + \pi r^2 (dP/dz) dz = 0,$$

do đó:

$$du/dr = -(r/2\eta) \times \frac{dP}{dz}.$$

Vì phân bố tốc độ u trong ống có dạng parabol, cho nên hàm u phụ thuộc r có nghiệm là hàm bậc hai với điều kiện biên:

$$u(r) = \left[(a^2 - r^2) / 4\eta \right] \times \frac{dP}{dz}.$$

Như vậy, dòng tổng (J) của các phân tử trên mặt giây s là:

$$\begin{aligned} J &= \int_0^a u(r) 2\pi r dr = \frac{n\pi}{2\eta} \times \frac{dP}{dz} \int_0^a (a^2 - r^2) r dr \\ &= \frac{n\pi a^4}{8\eta} \times \frac{dP}{dz} = \frac{\pi a^4}{8\eta kT} \times P \times \frac{dP}{dz} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Vì J không phụ thuộc vào tọa độ z , cho nên nhuông có dài L và chênh lệch áp suất giữa hai đầu ống là ΔP thì chúng ta có thể lấy giá trị trung bình sau:

$$P \left(\frac{dP}{dz} \right) = P_{av} \times \frac{\Delta P}{L}$$

Khi đó:

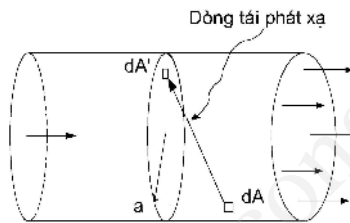
$$J = \frac{\pi a^4}{8\eta kT} \times P_{av} \times \frac{\Delta P}{L}. \quad (2.35)$$

Biểu thức (2.35) chính là công thức Poiseuille, nó mô tả dòng khí chảy qua ống dài L có đường kính d .

2.6.3. Dòng khí trong chế độ Knudsen - Dòng phân tử

Như đã nêu trên, chế độ dòng phân tử (hay dòng Knudsen) xảy ra khi $K_a \gg 1$. Do lòng ống khí còn lại trong ống là rất ít, các phân tử còn lại hầu như không va chạm nhau. Chúng chỉ còn va chạm với thành ống. Trong va chạm này phân tử khí có thể “nghảy” trên bề mặt của thành ống với một khoảng thời gian nhất định. Khi chúng tái phát xạ (bị “kéo” ra khỏi thành ống) sẽ có phân bố xác suất theo hướng chuyển động mới của chúng tuân theo phân bố cosin. Vì vậy, sự va chạm với thành ống gây nên một dòng khuếch tán hỗn loạn và chiếm ưu thế giữa các phân tử.

Để thiết lập biểu thức cho dòng khí trong chế độ Knudsen, chúng ta cần phân tích dòng tổng hợp chảy qua tiết diện của ống (như mô tả trên hình 2.7).



Hình 2.7. Dòng phân tử trong ống dài bán kính bằng a .

Trong trường hợp trên, chúng ta có gradient mật độ dòng khí theo hướng y . Dòng tái phát xạ của phân tử khí đi qua một diện tích nhỏ dA trên tiết diện của ống tính từ vị trí các diện tích dA ở hai phía của tiết diện. Chúng ta không đi sâu vào cách tính toán khá phức tạp này mà chỉ viết ra kết quả cuối cùng:

$$J = -\pi \cdot a^2 \times (2v_{av}a/3) \times (dn/dy).$$

Có thể coi $dn/dy = \Delta n/L$, khi đó dòng tổng hợp là:

$$J = -\pi \cdot a^2 \times \frac{8\Delta z \cdot a}{3L}, \quad (2.36)$$

trong đó Δz là chênh lệch áp suất và a là bán kính của ống.

đối với dòng khí chảy qua ống chân không Knudsen, vì các tính toán trên nên không cần. Lúc này, dòng khí J chính bằng tích của chênh lệch áp suất và diện tích A của ống dẫn:

$$J = A \Delta p = A (2\pi m k T)^{-1/2} \Delta p. \quad (2.37)$$

Biểu thức này chính là phương trình Hertz-Knudsen.

2.6.4. Dòng khí qua ống dẫn khí

Các vật dùng để chứa và dẫn khí bây giờ gọi chung là cấu trúc dẫn khí.

Dòng khí qua cấu trúc có thể chia thành hai loại: dòng chảy tầng và dòng chảy rối. Ở đây ta chỉ xét dòng chảy tầng.

$$C = \frac{J}{\Delta p}.$$

Gọi η là độ nhớt trong ống dẫn, đây là đại lượng đặc trưng cho độ nhớt của chất khí. Trong ống dẫn, dòng khí chảy tầng, còn dòng khí chảy rối.

Với ống dẫn có thể chia thành hai loại: ống dẫn có tiết diện thay đổi và ống dẫn có tiết diện không đổi. Ở đây ta chỉ xét ống dẫn có tiết diện không đổi.

- Đối với dòng chảy tầng trong ống dẫn, độ nhớt $C_{v,tub}$ có thể xác định bằng phương trình Poiseuille và bằng:

$$C_{v,tube} = \frac{\pi a^4 k T}{8 \eta L} \times n_{av}. \quad (2.38)$$

Biểu thức này cho thấy, độ nhớt trong ống dẫn không phụ thuộc vào độ dài của ống, mà chỉ phụ thuộc vào độ nhớt của chất khí trung bình trong ống. Với ống dẫn có tiết diện thay đổi, thì độ nhớt không thể xác định được một cách chính xác, nó là giá trị của độ nhớt qua ống dẫn và cùng một tiết diện πa^2 trong ống dẫn. Giá trị này có thể biểu diễn bằng phương trình sau:

$$C_{v,orif} = \pi a^4 \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right)^{1/2} \times \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \times \frac{P_{lo}}{P_{hi}} \times \left[1 - \left(\frac{P_{lo}}{P_{hi}} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right]^{1/2} \quad (2.39)$$

trong đó γ là hệ số phụ thuộc cấu trúc ống, P_{lo} và P_{hi} tương ứng là áp suất thấp và áp suất cao hai mặt bên của ống.

– Trong chế độ Knudsen, công thức tính dòng các u trúc hình ống có chiều dài L như sau:

$$C_{v,tube} = \pi a^4 \times \frac{2v_{av}}{3L} = \frac{2\pi a^3 v_{av}}{3L}. \quad (2.40)$$

và công thức tính dòng các u trúc ống trong chế độ phân tử là:

$$C_{v,oriff} = \frac{A \cdot v_{av}}{4}. \quad (2.41)$$

ng d ng. So sánh dòng các u ống và các u trong chế độ dòng phân tử để biết chế độ. Bán kính các u hai đầu là 0,5 cm, chiều dài các u là 10 cm. Cho rằng, chất khí chủ yếu là nitơ.

Tốc độ trung bình của phân tử khí nitơ là 475m/s. Do vậy dòng các u ống là:

$$C_{m,oriff} = \pi \times (0,5\text{cm})^2 \times \frac{(475\text{m/s})}{4} = 9,32 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{s} = 9,32\text{l/s}.$$

và dòng các u ống là:

$$C_{m,tub} = \frac{\pi \times (0,5\text{cm})^2 \times 2 \times (475\text{m/s}) \times 0,5\text{cm}}{3 \times 10\text{cm}} = 1,24\text{l/s}.$$

Như vậy, dòng các u ống nhỏ hơn đáng kể so với dòng các u ống có cùng bán kính. ■

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Định nghĩa cách nhận công thức tính vận tốc và chiều dài (z) và quãng đường đi (λ), nêu mối quan hệ giữa chúng liên quan đến bán kính chân không?
2. Các tính chất của chất khí khi áp suất thấp?
3. Dòng phân tử là gì, nêu định nghĩa dòng phân tử trong kỹ thuật chân không cao?

Chương 3

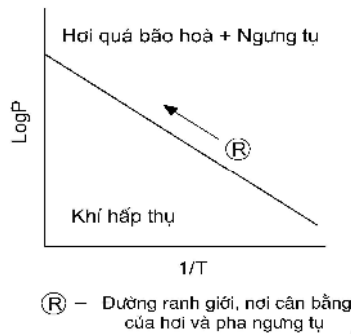
Hấp phụ và ngưng tụ

Trong lĩnh vực công nghệ vật lý có hai nhân tố đóng vai trò chủ chốt là nhiệt và khí. Thứ tự, như đã biết về cơ bản khi thực hiện công nghệ lắng đọng là phân tích ra nguyên cung cấp pha hơi vật lý (tức là vật lý bán dẫn, có thể là dây hay viên kim loại, bột ôxyt, viên gốm, bột phun, ...). Hấp phụ ngưng tụ trên bề mặt. Thứ hai trong quá trình ngưng tụ, hấp phụ phân tử của chất khí còn lại trong buồng (gọi là *khí dư*) có thể gây nhiễu bẩn bề mặt. Hấp phụ trong trường hợp này là không mong muốn. Mặt khác, hấp phụ tích cực chính là cơ chế màng mỏng kỹ thuật lắng đọng pha hơi vật lý, ví dụ epitaxy lớp nguyên tử. Hơn nữa, cả hấp phụ và ngưng tụ đều là các yếu tố quan trọng cần được xem xét trong kỹ thuật chế tạo các bề mặt chân không, nhất là bề mặt chân không cao cấp.

Chúng ta cần phân biệt hai trạng thái hơi và khí, không ít người coi chúng là một. Thực ra giữa chúng có sự khác biệt về bản chất và tính chất, đó là áp suất của chúng. Áp suất của hơi liên quan đến giá trị của áp suất pha hơi cân bằng nhiệt động học của pha ngưng tụ - một trạng thái nhiệt động học cân bằng. Thực tế mà nói, chỉ có một vài trường hợp có khả năng thay đổi từ hơi thành chất lỏng hoặc rắn. Còn áp suất của khí thì không cân bằng, hơi tồn tại trong trạng thái cân bằng với pha ngưng tụ, còn khí thì vẫn là khí.

Trên hình 3.1. là giản đồ pha của các trạng thái, cho thấy chỉ có áp suất nhiệt động trong đó “các khí” và “các hơi” tồn tại. Do áp suất hơi có các trạng thái tính nhiệt động, như vậy mà hình thành ra “ranh giới” của các trạng thái. Vì thế, để mô tả liên hệ giữa các trạng thái một cách đầy đủ, chúng ta sử dụng phương trình Arrhenius. Như một quy luật chung, áp suất của vật chất khi tồn tại ở dạng khí luôn nhỏ hơn p_{eq} , khi ở dạng hơi thì bằng p_{eq} . Ngoài ra còn

có trạng thái *quá bão hòa* của hơi. Trong trạng thái này, áp suất hơi lớn hơn p_{eq} (áp suất cân bằng nhiệt). Thí dụ, pha hơi sinh ra từ bình thoát lý tưởng (nguồn hơi) là một trạng thái gần với vật lý ugc trong bình thoát (*quasiequilibrium*) - một trạng thái rất gần với cân bằng. Tuy nhiên, nó là quá bão hòa so với nó, nên có nhiệt độ phân nhiệt của bình thoát và là nguyên nhân xảy ra ngưng tụ.



Hình 3.1. Giới hạn pha trong lý thuyết ngưng nhiệt Langmuir

Một khi ở cân bằng nhiệt động học thì nhiệt độ của khí, đó là trạng thái cân bằng với các phân tử hấp phụ mà các phân tử này có thể che phủ một phần bề mặt của chất rắn trong lớp trên bề mặt vật rắn. Đây có sự ngưng tụ “mặt-trên-mặt” giữa áp suất khí và phân tử ngưng tụ; mối liên hệ nhiệt độ này gọi là *ngưng nhiệt hấp phụ*.

Sự hình thành hơi, như ngưng tụ ở ra nó là pha lỏng, cũng gọi là *bay hơi*, ngưng tụ ngưng tụ là chất rắn (tinh thể), thì gọi là *thăng hoa*. Cả hai quá trình đều là sự hóa hơi, còn quá trình ngưng tụ gọi là ngưng tụ (kể cả trạng thái hấp phụ tinh thể hóa). Như vậy, ở vật lý khí, chúng ta gặp một trạng thái đặc biệt, đó là trạng thái hấp phụ khí - tinh thể của các phân tử hấp phụ trên bề mặt. Trạng thái tinh thể của vật chất này khác hẳn ba trạng thái là rắn, lỏng và khí. Cho nên, có thể gọi nó là trạng thái thứ năm của vật chất (plasma cũng gọi là trạng thái thứ tư). Các phân tử hấp phụ gọi là *tiền nguyên tử*, mà không gọi là *adatom* hoặc *admolecula*.

3.1. Hợp chất khí

3.1.1. Vì sao khí hợp chất ?

Nói một cách ngắn gọn, phân tử (hay nguyên tử) khí hợp chất, bởi vì trên bề mặt vật rắn có những vị trí thích hợp để hình thành nên cho chúng “lổ” (xem hình trên hình 3.2).

Trong hợp chất ngắn gọn như thế nêu ra trên hình này là hợp chất phân tử hai nguyên tử mà chúng không bị phân ly. Năng lượng hợp chất (E_{dA_2}) là sâu của hố thế năng so với năng lượng của phân tử khoảng cách vô hạn tính toán được. Công thức năng lượng của A_2 khi nó tiến đến một phân tử phân tử công nghệ công nghệ vì $2A$ ảnh hưởng đến phép tính phân tử Lennard-Jones. Nó có định nghĩa về thế năng nguyên tử của Lennard-Jones “6-12” là:

$$\left(4 E_d \left[\left(r_0 / x \right)^{12} - \left(r_0 / x \right)^6 \right] \right).$$

Bằng cách tích phân bán vô hạn theo thế tích của nguyên tử để tính toán, hàm thế năng ngắn gọn có dạng như sau:

$$E(x) = 4\pi E_d n r_0^3 \times \frac{1}{45} \times \left(\frac{r_0}{x} \right)^9 - \frac{1}{6} \times \left(\frac{r_0}{x} \right)^3, \quad (3.1)$$

trong đó:

n là mật độ nguyên tử trong chất rắn,

r_0 là thông số đặc trưng (ví dụ, vị trí xảy ra cực tiểu của công thế năng tính theo vị trí $1,16 r_0$),

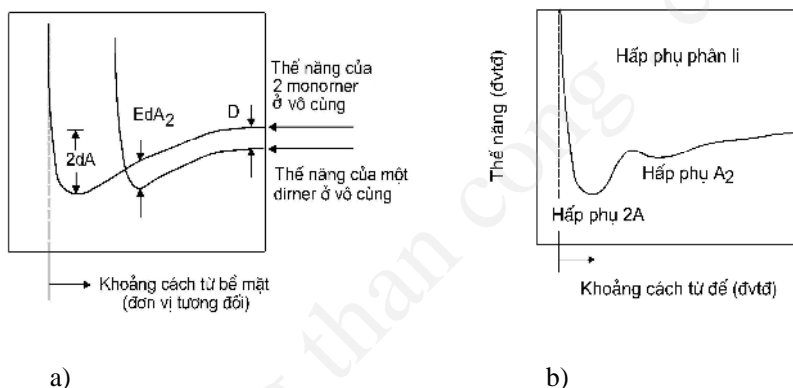
x là khoảng cách tính toán và E_d là sâu của hố thế năng.

Nếu $E_d < 0,4 eV$ (tương đương 10 kcal/mol) mà xảy ra hợp chất thì hợp chất bao gồm phân tử hai nguyên tử hay các nguyên tử nên gọi là hợp chất vật lý. Đó là năng lượng trung bình của liên kết Van-de-Waals. Các chất khí quý hiếm có thể hợp chất vật lý trên tất cả các bề mặt. Bởi vì các chất khí này không bao giờ bị phân ly. Còn đối với kim loại phân tử, nếu kim loại phân tử có thể hợp chất vật lý là khi hợp chất nó không bị phân ly.

Nếu $E_d > 1,0 eV$ hợp chất phân tử gọi là hợp chất hóa học. Đó là năng lượng trung bình của liên kết hóa học mạnh. Các nguyên tử ôxy hợp chất hóa

trên tất cả bề mặt chất rắn; enthalpy trên mỗi nguyên tử oxy hình thành SiO_2 tính toán vào khoảng 4 eV.

Ôxy là một trường hợp lý thú, bởi vì khí oxy tồn tại ở trạng thái phân tử hai nguyên tử, mà không phải là các nguyên tử đơn lẻ. Nhưng oxy hấp phụ trên bề mặt là nguyên tử đơn lẻ và nó có vai trò phản hóa học mạnh. Chính vì vậy nó rất dễ bị tách ra khỏi bề mặt, trên bề mặt các bề mặt kim loại (ví dụ Al, Cu, Fe,...) nó hình thành một lớp oxit mỏng, ngăn chặn quá trình oxy hóa tiếp diễn. Khi phân ly xảy ra ngược lại, làm thế nào có thể ngăn chặn nó cho một phân tử oxy tiềm ẩn trong bề mặt? Như minh họa trên hình 3.2, nếu hai monomer oxy có hình thành trong pha khí bằng cách phân ly một phân tử O_2 , thì chúng có thể năng cao hơn so với năng lượng phân tử.



Hình 3.2. a) Sơ đồ minh họa năng lượng hấp phụ của các phân tử là hai monomer và một dimer
b) Hình phân ly.

Sơ đồ minh họa về thế năng này có ký hiệu là D. Nếu chúng ta phá phân tử thành hai nguyên tử vào sát bề mặt (tức là mỗi nguyên tử tách riêng, nhưng chúng tiềm ẩn bề mặt thì vẫn giữ nguyên một phân tử), lúc này thế năng của chúng có minh họa gì không? Nó có dạng 2A trên hình vẽ. B tách ra, hai nguyên tử oxy có thể nằm trên bề mặt thì phải so với O_2 hấp phụ (năng lượng đòi hỏi để hấp phụ monomer riêng biệt là E_{dA}).

Quá trình hấp phụ đòi hỏi sự tích tụ một lượng nhất định của phân tử khí hấp phụ. Vì thế, các phân tử hấp phụ có thể coi như “bẫy” trong hố thế năng, phân tử dao động tiêu tán do dao động của mạng tinh thể.

3.1.2. Thời gian lưu trú

Một phân tử hấp phụ sẽ “lì” trên bề mặt hấp phụ bao lâu? Thời gian lưu trú đó có gì là thời gian lưu trú. Xác định khoảng thời gian này, chúng ta có thể tính năng lượng trung bình của phân tử đó:

$$\tau = \frac{1}{\gamma \cdot \exp(-E_d/kT)}, \quad (3.2)$$

trong đó γ là tần số dao động vuông góc với bề mặt, giá trị của nó trong hố thế các trạng thái hấp phụ đưa vào khoảng:

$$\gamma \approx 10^{13} \text{ Hz}. \quad (3.3)$$

Giá trị này có nguồn gốc từ công thức kT/h liên quan đến dao động nhiệt độ, h là hằng số Planck (tức là năng lượng photon $kT/h = 1,6 \times 10^{12} \text{ Hz}$). Hàm số là hàm Boltzmann, cho ta biết xác suất mà phân tử dao động có năng lượng thoát khỏi hố thế năng mà nhốt nó ở “lưu trú” trên bề mặt.

Ví dụ. Một phân tử hấp phụ vật lý trên bề mặt phòng có năng lượng hấp phụ bằng 0,4 eV. Tính thời gian lưu trú của nó.

Áp dụng công thức (3.2), ta có:

$$\tau = \frac{1}{10^{13} \text{ Hz} \times \exp\left\{-0,4 \text{ eV} / \left[\left(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}\right) \times 298 \text{ K}\right]\right\}} = 0,58 \mu \text{ s}.$$

Nếu năng lượng hấp phụ bằng 1,2 eV sẽ cho ta thời gian lưu trú trên bề mặt phòng cao hơn $\tau = 1,9 \times 10^7 \text{ s}$. Như vậy ở 500 K thì τ gần như vô hạn còn 0,12 giây! Do đó, nếu bề mặt không cao, nhiệt độ không cao thì chu kỳ và các linh kiện bên trong chu kỳ của các lý thuyết này có thể hấp phụ hoàn toàn.

■

3.1.3. Nguyên lý hấp phụ Langmuir

Một bề mặt chất rắn tiếp xúc với chất khí bất kỳ sẽ nhanh chóng bị phủ một lớp phân tử của các phân tử khí hấp phụ. Nếu áp suất môi trường là P_{eq} , thì sự phủ sẽ trở nên ổn định và không thay đổi, do đó không có pha nào còn lại hay lớp hình thành. Tuy nhiên, sự cân bằng giữa pha khí và lớp phủ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì vậy, đây là một bài toán hấp phụ (phản ứng trên bề mặt) cho lớp khí hấp phụ như một hàm phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ (xác định).

Trong lý thuyết nhiệt động học phân tử thì nguyên lý hấp phụ Langmuir là một trong các nguyên lý cơ bản. Hình thức của nó trong mô hình Langmuir có thể xem xét bằng cách sử dụng các thông số sau:

N_s : Một bề mặt có các nút hấp phụ,

N : Một bề mặt có các nguyên tử,

$\theta \equiv N/N_s$: độ phủ.

Hệ thức nguyên lý nhiệt động học cân bằng giữa pha khí và pha hấp phụ. Với các giả thiết phản ứng thuận nghịch và cân bằng, ta có thể viết phương trình cân bằng:

$$\delta \cdot z \cdot (1 - \theta) = \frac{N}{\tau}, \quad (3.4)$$

trong đó:

δ là xác suất bật,

z là tần suất va chạm của phân tử khí,

δ là xác suất mà các phân tử va chạm nhả ra ngoài môi trường và rơi vào trong hệ thống cân bằng.

Cần thấy rằng, các phân tử va chạm không phải lúc nào cũng tích tụ trên bề mặt, chúng có thể phản xạ lại rất nhanh trước khi bị bẫy mà chưa hình thành nên lớp phân tử. Giá trị của δ đã được xác định bằng thực nghiệm, giá trị này nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,09 và phụ thuộc vào các chất khí trên các loại vật liệu.

Trong mô hình Langmuir còn có một điều kiện nữa là các phân tử bị bắt giữ trên bề mặt mà phân tử va chạm nhả ra ngoài không rơi vào lại mà nó hình thành nên lớp phân tử có thể coi là xác suất mà phân tử va chạm bị bắt giữ vào nút khuếch tán của bề mặt chất rắn, được xác định bởi:

$$\alpha_s \equiv \delta(1 - \theta). \quad (3.5)$$

Sau khi thay thế các công thức đã biết, phương trình (3.4) có dạng:

$$\delta \cdot (1 - \theta) \cdot P (2\pi mkT)^{-1/2} = N_s \theta \cdot v \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right). \quad (3.6)$$

Phương trình trên có thể sắp xếp lại thành:

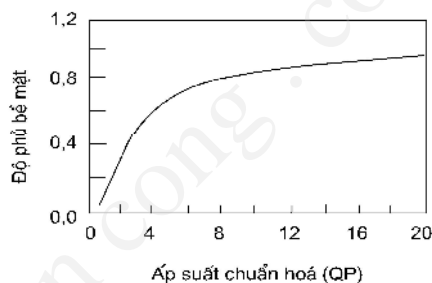
$$\theta = \frac{QP}{1 + QP}, \quad (3.7)$$

trong đó Q là tham số xác định bởi:

$$Q = \frac{\delta (2\pi mkT)^{-1/2}}{N_s v \exp(-E_d/kT)}. \quad (3.8)$$

Như minh họa trên hình 3.3, phương trình lý thuyết tính toán trong vùng $P \ll 1/Q$ và bão hòa tại giá trị bằng 1 trong giới hạn nhiệt độ cao của áp suất. Tuy nhiên, khi P đạt giá

trở lại P_{eq} thì nhiệt độ không diễn ra nữa và phương trình giá trị bằng 100% (phần kín bên trong), ngược lại trong hình thành các pha ngưng tụ. Tại áp suất cao, phần khí khi nhiệt độ tăng, tốc độ hấp phụ tăng theo nhiệt độ, yếu tố quan trọng trong thực tiễn khi cần khí hấp phụ có chân không cao.



Hình 3.3. Đồ thị nghiệm phương trình Langmuir tính theo nhiệt độ.

ng độ. Số lượng máy bơm hấp phụ dùng bình nitơ lỏng hút chân không trong buồng 5 lít và chất hấp phụ có bề mặt là vật liệu phân tử có diện tích bằng 300 acres (1 acres = 4047 m²); 300 acres là diện tích trung bình của máy bơm trong mỏ hiện nay. Hãy phân biệt các chất hấp phụ đó là bao nhiêu khí cho máy bơm? Áp suất trong buồng là bao nhiêu khi buồng chân không được hút? Cho rằng, mật độ phân tử hấp phụ sạch và tất cả phân tử khí đều được hấp phụ, mật độ nút hấp phụ của chất này là 10¹⁹ m⁻².

Số phân tử khí được hút ra khỏi buồng tính theo định luật khí lý tưởng là:

$$\Delta N = \left[\frac{1,01 \times 10^5 \text{ Pa}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298 \text{ K}} \right] \times 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,23 \times 10^{23}.$$

phân bố các hạt là:

$$\Delta \theta = \frac{\Delta N}{N_s \times 300 \text{ acres}} = \frac{1,23 \times 10^{23}}{10^{19} \text{ m}^{-2} \times 300 \text{ acres} \times 4047 \text{ m}^2 / \text{acres}} = 0,010.$$

Chúng ta lấy giá trị xác suất bằng 1, năng lượng phân bố bằng 0,01 eV và khối lượng trung bình của phân tử khí là 28 vnt. Từ các dữ kiện chúng ta tính giá trị của tham số Q:

$$Q = \frac{1}{\left[2\pi \times 28 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times \left(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \right) \right]^{1/2}} \times \frac{1}{10^{19} \text{ m}^{-2} \times 10^{13} \text{ Hz} \times \exp \left[-0,1 \text{ eV} / \left(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \right) \times 77 \text{ K} \right]} = 0,262 \text{ Torr}^{-1}.$$

Vì năng lượng nhiệt trong vùng thay đổi tùy tính, cho nên mặt cách ga ứng, áp suất trong buồng có thể tính bằng công thức:

$$P \approx \frac{\Delta \theta}{Q} = 0,010 / 0,262 \text{ Torr}^{-1} = 3,9 \times 10^{-2} \text{ Torr}. \quad \blacksquare$$

Bây giờ chúng ta xem xét năng lượng Langmuir cho trường hợp phân tử phân ly. Dùng giá trị công thức năng lượng, chúng ta cần đưa ra hai giá trị. Thứ nhất, nếu phân tử dimer (các hạt kép) chuyển động và chạm vào bề mặt nút khuyết trên bề mặt thì có nút khuyết bên cạnh tác động làm phân ly dimer. Cho rằng bề mặt tinh thể là mặt phẳng các nguyên tử xếp chặt, thì mỗi nguyên tử có 6 nút lân cận có khả năng hấp phụ. Do đó tổng số vị trí hấp phụ là $\delta \cdot z \cdot (1 - \theta) \cdot 6(1 - \theta)$. Thứ hai, cho rằng mặt adsorbát (nguyên tử bề mặt) có một nút bề mặt liên kết nó, vì thế nó có thể hấp phụ thành phân tử dimer. Do đó tổng số vị trí hấp phụ là $N_s \cdot 0,6\theta / \tau$. Sau đó sẽ phép tính để thu được, chúng ta nhận được giá trị năng lượng trong trường hợp phân ly như sau:

$$\theta = \frac{\sqrt{QP}}{1 + \sqrt{QP}}, \quad (3.9)$$

trong đó z là tần số va chạm của dimer và τ là thời gian lưu trữ của các p-atom. Các tính toán bằng cách này cho thấy hình 3.2. Cho nên Q trong trường hợp này là:

$$Q = \frac{\delta(2\pi mkT)^{-1/2}}{N_s \nu \exp(-E_{dA}/kT)}. \quad (3.10)$$

Trong thực hành chân không cao, chúng ta biết rõ tác động của áp suất hơi nước trên bề mặt bên trong buồng khi nó bị tiếp xúc với khí quyển (lúc x khí vào buồng lý thuyết). Quá trình hấp thụ hơi nước oxy và các phân tử khác khác nhau. Các phân tử khác nhau có thể hấp thụ trên bề mặt thành buồng và, đó là N_2 , CO, CO_2 và O_2 . Các phân tử hơi nước và khí ra (tức là khí hấp thụ) chúng ta cần sấy nóng thành buồng và giữ ở 200°C trong chân không.

3.1.4. Epitaxy lớp nguyên tử

Từ “epitaxy” có nguồn gốc từ tiếng Hy Lạp, nghĩa là trồng. Trong công nghệ vật liệu linh kiện bán dẫn, epitaxy là phương pháp mọc màng mỏng. Chúng ta đã quen với khái niệm này, thí dụ khi chế tạo đèn phát quang (LED) với GaP, GaAs, các lớp giàu hạt tải điện hay polyme bán dẫn bằng phương pháp epitaxy. Đó là kỹ thuật epitaxy epitaxial, mật độ lớn “trồng”, chỉ dày cỡ từ vài nanomet đến vài chục micro-met. Trong kỹ thuật lắng đọng pha hơi vật lý, epitaxy có nghĩa là mọc màng, nhưng quá trình mọc các hạt nhỏ chính xác đến từng nguyên tử. Vì vậy chúng ta có kỹ thuật epitaxy lớp nguyên tử (Atomic Layer Epitaxy, viết tắt là ALE). Kỹ thuật ALE dùng để chế tạo màng mỏng hợp chất. Kỹ thuật này lần đầu tiên xuất hiện trong mô hình phát minh của người Nhật-Lan vì việc chế tạo các lớp màng ZnS và ứng dụng công nghệ này sản xuất màng hình ảnh in huỳnh quang sử dụng chất bán dẫn. Nội dung của kỹ thuật ALE chế tạo ZnS mô tả như sau:

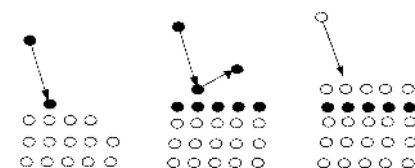
“Bằng kỹ thuật chân không, hơi kẽm (Zn) sẽ hình thành, nó va chạm trên bề mặt nóng. Nếu bạn tắt đèn có nhiệt độ cao chúng ta sẽ thấy nó có màu trắng mà trong đó có lớp phản xạ hóa học còn dính lại trên bề mặt. Bằng kỹ thuật lắng đọng Zn bằng phản ứng vật lý sẽ hình thành do dòng va chạm thì nó sẽ tái hóa hơi (tắt đèn bay ra). Quá trình lắng đọng này sẽ lặp lại cho đến khi huỳnh quang (S), lớp S sẽ tiến hành phản xạ hóa học lên lớp Zn trước đó, các phân tử S sẽ phản ứng vật lý để tái hóa hơi khi dòng lắng đọng bay. Như vậy, trên bề mặt còn hai lớp nguyên tử (lớp kép): một lớp Zn và một lớp S, chúng tạo thành ZnS”.

Công nghệ này sẽ minh họa trên hình 3.4. Phương pháp ALE sẽ lắng đọng chủ yếu các màng tinh thể bán dẫn hợp chất A_2B_6 . Ngoài ra, kỹ thuật ALE lắng đọng các hợp chất áp dụng cho ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe và CdTe.

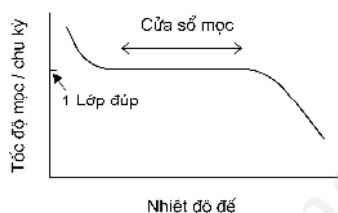
Tuy nhiên, công nghệ ALE có thể gợi ý thích một cách tốt hơn nếu chúng ta dựa trên sự khác biệt giữa phản xạ hóa học và lắng đọng. Nhìn chung, có thể đưa ra nguyên lý sau đây: ALE có thể áp dụng cho hợp chất AB nếu thỏa mãn điều kiện là A trên B và B trên A là phản xạ hóa học, còn khi hơi A trên bề mặt A và hơi B trên bề mặt B là duy trì bảo hòa. Hơn nữa, nhiệt độ cần phải chọn sao cho thời gian lưu trữ của các phản xạ hóa học $\gg 1s$, nghĩa là thực hiện các thao tác đóng mở nguồn lắng đọng một cách hợp lý vì vậy các giai đoạn lắng đọng cho từng chất.

Như vậy, chúng ta có quy trình chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật ALE như sau:

1. Sử dụng hai bể chứa nguồn lắng đọng (gọi tắt là “che thủy ngân”) cho phép các dòng hơi bay lên từng nguồn vật liệu thành phần A và B.
2. Thời kỳ thời gian hợp lý trong khi mở che thủy ngân, sao cho mỗi lần va chạm hoàn thành một lớp phản xạ hóa học.
3. Sau khi đóng mở che thủy ngân và trở lại khi mở cái khác, thời kỳ thời gian cần thiết các phân tử phản ứng vật lý biến đổi hoàn toàn, như ngưng tụ ngưng tụ che thủy ngân trở lại khi phản xạ hóa học biến đổi.



a)



b)

Hình 3.4. Mô hình lắng đọng màng mỏng ALE (a) và “cửa sổ” nhiệt cho phép lắng đọng màng (b).

Tốc độ mọc cần được điều chỉnh chính xác sao cho chiều dày lớp kép (AB) hình thành trong chu kỳ cần thiết. Nhiệt độ cần được chọn sao cho phù hợp. Nếu nhiệt độ quá thấp, quá trình kết dính phân tử sẽ không xảy ra mà chỉ có ngưng tụ; nếu nhiệt độ quá cao sẽ không gì xảy ra ngoài quá trình phân hủy. Đây là một thí dụ về công nghệ ALE. Như vậy, chúng ta có quy trình chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật ALE như sau:

Sử dụng hai bước che phủ tuần hoàn (gọi tắt là “che thủy ngân”) cho phép các dòng hơi bay vào từng vùng vị trí thành phần A và B.

Tính toán thời gian hợp lý trong khi mở che thủy ngân, sao cho mỗi lần vảy kết hợp hoàn thành một lớp phân phối hóa học.

Sau khi óng m t che thuy n và tr c khi m cái khác, t kho ng th i gian c n thi t các phân t h p ph v t lý b kh hoàn toàn, nh ng c ng c n m che thuy n tr c khi l p h p ph hóa h c b kh .

T c m c c i u ch nh chính xác sao cho ch m t l p kép (AB) hình thành trong chu k k trên. Nhi t c ng c n c kh ng ch phù h p. N u nhi t quá th p, quá trình kh h p ph v t lý s không x y ra mà l i có ng ng t ; n u nhi t quá cao s không gi c l p h p ph hóa h c. D i đây là m t thí d v công ngh ALE.

Xác nh nhi t ch t o ZnS b ng ph ng pháp ALE khi bình thoát t o ra h i c n thi t trên (h i l u hu nh ch a nguyên t kép S₂), có h p ph phân ly $P_{Zn}=P_{S_2}=10^{-5}\text{Torr}$ (bình thoát t o ra dòng t i j_i trên). Cho r ng $\delta=1$ và n ng l ng kh h p ph i v i các ch t nh sau:

$$\text{Zn trên b b t S c a ZnS} \quad E_{dZn} = 2,27\text{eV}$$

$$\text{S trên b m t Zn c a ZnS} \quad 2E_{dS} = 3,31\text{eV}$$

Cho r ng m t nút h p ph b m t b ng 10^{19}cm^{-2} .

- Chúng ta nh c l i các i u ki n mà nhi t ph i th a mãn: (1) ph cân b ng c a Zn trên ZnS và S trên ZnS ph i là 100%; (2) H i k m và l u hu nh ph i tr ng thái d i bão hòa so v i k m và l u hu nh tinh khi t; (3) Th i gian hình thành n l p cho m i lo i h i là 0,1s t i áp su t nêu trên. Do ó th i gian l u trú c a ZnS có giá tr vài giây, i u này cho phép thao tác óng m che thuy n m t cách h p lý. Gi s nhi t c ch n là 550K (~280°C). Tr c h t, chúng ta tính tham s Q trong ng nhi t Langmuir i v i h i Zn và S trên ZnS:

$$Q_{Zn} = \frac{1}{\left[2\pi \times 65,4 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{kg} \times \left(1,38 \times 10^{-23} \text{J/K} \times 550\text{K} \right) \right]^{1/2}} \times \frac{1}{10^{19} \text{m}^{-2} \times 10^{13} \text{Hz} \times \exp \left[-2,27\text{eV} / \left(8,62 \times 10^{-5} \text{eV/K} \right) \times 550\text{K} \right]}$$

$$= 1,15 \times 10^{13} \text{Torr}^{-1}.$$

$$Q_{S_2} = \frac{1}{\left[2\pi \times 2 \pm 32,1 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times \left(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 550 \text{ K} \right) \right]^{1/2}} \\ \times \frac{1}{10^{19} \text{ m}^{-2} \times 10^{13} \text{ Hz} \times \exp \left[-3,31 \text{ eV} / \left(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \right) \times 550 \text{ K} \right]} \\ = 3,91 \times 10^{22} \text{ Torr}^{-1}.$$

phần trăm monomer Zn và S trên ZnS tại áp suất và nhiệt độ trên là:

$$\theta_{\text{Zn}} = \frac{1,15 \times 10^{13} \text{ Torr}^{-1} \times 10^{-5} \text{ Torr}}{1 + 1,15 \times 10^{23} \text{ Torr}^{-1} \times 10^{-5} \text{ Torr}} = 0,9999...$$

$$\theta_{\text{S}} = \frac{\left(3,91 \times 10^{22} \text{ Torr}^{-1} \times 10^{-5} \text{ Torr} \right)^{1/2}}{1 + \left(3,91 \times 10^{22} \text{ Torr}^{-1} \times 10^{-5} \text{ Torr} \right)} = 0,9999...$$

Như vậy, phần trăm trạng thái tinh thể $\sim 100\%$ (tức là pha rắn).

2. Áp suất hơi cân bằng nhiệt độ của Zn và S tại nhiệt độ trên là

$P_{\text{Zn}} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ và $P_{\text{S}_2} = 6,4 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ (các số liệu thực nghiệm đã biết). Tại áp suất này sẽ không xảy ra ngưng tụ trên chất rắn và lắng đọng. Thời gian lắng đọng của Zn trên ZnS tại nhiệt độ:

$$\tau_{\text{Zn}} = \frac{1}{10^3 \text{ Hz} \times \exp \left[-2,27 \text{ eV} / \left(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \right) \times 550 \text{ K} \right]} \\ = 6,20 \times 10^7 \text{ s}.$$

Cho rằng adatom của lắng đọng sẽ kết hợp thành dimer, thời gian lắng đọng của S trên ZnS là:

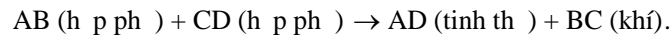
$$\tau_{\text{S}_2} = \frac{1}{10^3 \text{ Hz} \times \exp \left[-3,31 \text{ eV} / \left(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \right) \times 550 \text{ K} \right]} \\ = 2,09 \times 10^{17} \text{ s}.$$

Như vậy, có thể tránh được hiện tượng kết hợp pha trong khoảng vài giây mà chế tạo được.

■

Trong kỹ thuật màng mỏng có phương pháp ALE khác mà trong đó sử dụng dòng xung của khí nguội làm phương tiện hóa học (gọi là ALE-CVD). Cách của phương pháp này phức tạp hơn vì nó đòi hỏi có phản ứng trao đổi thay vì phản ứng kết hợp như trong ALE chân không (ALE-PVD). Để so sánh hai cách khác nhau của các phương pháp này, chúng ta tham khảo các quá trình xảy ra trong phương pháp ALE-CVD:

- Hợp phân lỏng phân thành chất, ví dụ AB.
- Hợp phân phân thành hai (ví dụ CD) và các phản ứng trao đổi liên tiếp trên bề mặt.



Trong phương pháp này, tốc độ màng tăng dần vì đầy của lớp hình thành trong một chu kỳ. Phương pháp ALE-CVD có sử dụng chất của các màng mỏng chất lượng cao như ôxít, nitrua, hợp chất A_3-B_5 , A_2-B_6 .

3.2. Áp suất hơi

Trong mục này chúng ta sẽ đánh giá áp suất hơi cân bằng nhiệt của các silicua hóa nhiệt trong bộ trao đổi nhiệt (thí dụ trên bảng 3.1 và 3.2). Vì tính toán các chất sẽ chỉ ra vị trí hợp Si, cụ thể cùng là mô hình lý thuyết áp suất hơi cho hợp kim, hợp chất và áp dụng mô hình này cho trường hợp chất bán dẫn GaAs.

3.2.1. Áp suất hơi nhiệt tính

Chúng ta xét sự cân bằng của nguyên tố A: $A_l \leftrightarrow A_v$. Trong cân bằng, vì năng lượng do Gibbs của pha lỏng (l) và pha hơi (v) bằng nhau, cho nên:

$$\Delta_f G_l^0 = \Delta_{fv} G_v^0 + RT \ln \left(\frac{P_{Aeq}}{P^0} \right), \quad (3.11)$$

trong đó $\Delta_f G^0$ – năng lượng do Gibbs (chuẩn phân tử) của sự hình thành pha hơi hay pha lỏng. Chúng ta chuyển phương trình trên về dạng tính áp suất, nên năng suất áp suất hơi A trong cân bằng với pha ngưng tụ là hàm phụ thuộc vào nhiệt độ thay vì cân năng lượng do Gibbs chuẩn:

$$P_{\text{Aeq}} = P^0 \exp \frac{-\Delta_{\text{evap}} G_A^0}{RT}, \quad (3.12)$$

trong đó:

$$\Delta_{\text{evap}} G_A^0 = \Delta_f G_{A,v}^0 - \Delta_f G_{A,l}^0. \quad (3.13)$$

Để dễ dàng thay thế các hằng số nhiệt động này bằng các hằng số nhiệt động do Gibbs chu trình của hóa học. Bây giờ chúng ta triển khai công thức (3.12) để dễ dàng enthalpy và entropy hóa học:

$$\begin{aligned} P_{\text{Aeq}} &= P^0 \exp \frac{(-\Delta_{\text{evap}} H_A^0 + T \Delta_{\text{evap}} S_A^0)}{RT} \\ &= P^0 \exp \frac{\Delta_{\text{evap}} S_A^0}{R} \exp \frac{-\Delta_{\text{evap}} H_A^0}{RT}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

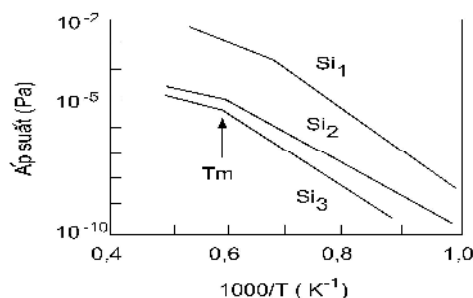
Như vậy, phương trình trên cho thấy P_{Aeq} là một hàm nhiệt tính nhiệt. Nhiệt độ kích hoạt nhiệt chính là enthalpy chu trình của bay và hấp thụ ngược hàm mũ là $P^0 \exp(\Delta_{\text{evap}} S_A^0 / R)$.

Ở nhiệt độ nhất định, hàm $\log P_{\text{Aeq}} \sim 1/T$ là một đường thẳng trong đồ thị nhiệt độ nghịch đảo, phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ nghịch đảo. Tuy nhiên, hằng số tuyến tính trong phương trình Arrhenius thay đổi là do sự khác biệt giữa các hằng số enthalpy của trạng thái bay và phản ứng hóa học.

3.2.2. Áp suất hơi của các nguyên tố

Tổng lượng áp suất hơi cân bằng của Si phụ thuộc nhiệt độ, có thể được mô tả bằng phương trình Arrhenius (hình 3.5). Từ thực nghiệm cho thấy, mức độ phân hủy của silic là nguyên tố, trong trạng thái cân bằng chúng ta vẫn thấy một lượng đáng kể các phân tử Si gồm hai hoặc ba nguyên tử (Si_2 , Si_3).

Bảng 3.1. Các hằng số nhiệt hóa của Silic ở trạng thái cân bằng.



Hình 3.5. Áp suất cân bằng nhiệt độ phụ thuộc vào nhiệt độ của silic.

T(K)	Pha lỏng			Pha hơi nguyên tử		
	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$\log K_f$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$\log K_f$
1500	50.51	5.53	-0.193	444.8	228.8	-7.97
1600	50.35	2.53	-0.083	444.0	214.5	-7.01
1685		Tinh thể				
		↓↑				
		Lỏng				
1700	0		0	393.1	200.6	-6.16
1800	0		0	392.5	189.3	-5.49

Bảng 3.2. Các giá trị enthalpy chuẩn và entropi hóa hơi của nguyên tử.

Nguyên tử	Điểm nóng chảy	$\Delta_{vap} H^0$ (298)	$\Delta_{vap} H^0$ (T_m)	$\Delta_{vap} S^0$ (298)	$\Delta_{vap} S^0$ (T_m)
Li	454	159	158	109.8	97.6
Be	1560	324	303	126.9	111.4
Bo	2350	560	500	147.6	122.3
C	-	717	-	152.4	-
Na	371	107	104	148.0	93.3
Mg	923	147	134	115.9	98.8

Al	933	330	314	136.2	117.8
Si	1685	450	393	149.2	113.2
P ₂	317	144	142	135.9	129.5
S ₂	388	129	123	164.0	147.5
K	336	89	86	95.6	86.4
Ca	1115	178	158	113.3	90.6
Ti	1939	474	438	149.5	124.6
V	2190	516	477	153.4	131.5
Cl	2130	398	349	150.7	118.8
Mn	1519	283	247	141.7	106.2
Fe	1809	416	377	153.2	123.4
Co	1768	427	395	149.4	125.8
Ni	1728	430	401	152.3	129.2
Cu	1358	338	317	133.2	113.9
Zn	693	130	120	119.3	103.3
Ga	303	272	266	128.2	109.7
Ru	313	81	78	93.3	85..2

Nb	2750	733	693	157.7	135.4
Mo	2896	659	589	153.4	119.7
Ba	1000	179	166	107.7	78.8
Ta	3258	782	744	143.7	129.1
W	3680	851	807	141.3	129.7
Hg	234	61	62	99.0	99.0
Pb	601	195	188	110.6	97.6

ng d ng. T s li u tra c u, l p các bi u th c tính áp su t ph thu c nhi t , mà t bi u th c ó ng i ta ã d ng c th trên hình 3.5.

Chúng ta s ph i l p hai bi u th c cho hai tr ng thái: m t cho th ng hoa v à m t cho b c bay. i v i th ng hoa, chúng ta c n l y s li u nhi t hóa t i nhi t th p h n nhi t nóng ch y c a Si (1685K), cho r ng i l ng này không thay i trong kho ng nhi t ó.

	S^0	$\Delta_{sub} S^0$	$\Delta_{sub} H^0$
$Si_1 crystal$	$204 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$142 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$444 kJ.mol^{-1}$

Thay vào công th c (3.14) chúng ta có:

$$P_{sub}(T) = 10^5 Pa \times \exp \frac{142 J.mol^{-1}.K^{-1}}{8,31 J.mol^{-1}K^{-1}} \times \exp \frac{-444 kJ/mol}{8,31.T.J.mol^{-1}K^{-1}}.$$

i v i b c bay, chúng ta l y s li u trên nhi t nóng ch y và c ng cho r ng i l ng ó không ph thu c nhi t :

S^0	$\Delta_{evap} S^0$	$\Delta_{evap} H^0$
-------	---------------------	---------------------

Si_{liquid}	$205J.mol^{-1}.K^{-1}$	$113J.mol^{-1}.K^{-1}$	$393kJ.mol^{-1}$
---------------	------------------------	------------------------	------------------

$$P_{evap}(T) = 10^5 Pa \times \exp \frac{113J.mol^{-1}.K^{-1}}{8,31J.mol^{-1}K^{-1}} \times \exp \frac{-393kJ/mol}{8,31.TJ.mol^{-1}K^{-1}}.$$

Trong trường hợp pha hơi gồm các phân tử nguyên tử thì khi tính enthalpi của nó, chúng ta cần lấy nhân số các nguyên tử của một phân tử, ví dụ với Si_3 :

$$\Delta_{vap} S_{Si_3}^0 = S_{vap}^0 - 3S_{liq}^0.$$

■

Hệ cân bằng tại áp suất cân bằng ở pha hơi (K_p) có biểu thức áp suất khi cân bằng nhiệt chuyển hóa theo áp suất như:

$$K_p = \frac{P_{Aeq}}{P^0}. \quad (3.15)$$

Trong các bảng tra cứu, hệ số này đưa vào một cột để dễ dàng “log K_f”. Thí dụ trong bảng 3.1 có 4 giá trị của log K_f gần nhiệt nóng chảy của Si (hai giá trị dưới và hai giá trị trên).

Trong tài liệu tra cứu hiện nay, chúng ta có các biểu thức bán thực nghiệm về áp suất hơi của 65 nguyên tố kim loại. Phương trình bán thực nghiệm đó có dạng:

$$\log [P_{eq}(Pa)] = 5,006 + A + \frac{B}{T} + C \log T + \frac{D}{T^3}. \quad (3.16)$$

ứng dụng. Tính áp suất hơi nhôm tại 1500K, sử dụng hệ cân bằng trong bảng tra cứu quốc tế và công thức trên.

Từ bảng tra cứu ta có log K_f = -4,872 (của nhôm) như sau:

$$P_{Al}(1500K) = 10^{-4,872} At = 1,343 \times 10^{-5} At = 1,361 Pa.$$

Tính theo phương trình (3.16), với các hệ số là:

$$A = 5,911, B = -16211, C = 0, D = 0$$

chúng ta có:

$$P_{Al}(1500K) = 10^{5,006 + 5,911 - 16211/1500} Pa = 1,287 Pa.$$

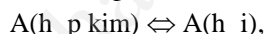
Hai giá trị nh nhau chênh nhau 0,074 Pa (khoảng 5.10^{-4} Torr).

3.2.3. Áp suất hơi áp suất kim và hơi áp suất

Áp suất hơi cân bằng của một nguyên tố mà pha ngưng tụ là hơi áp suất hay hơi áp suất khác với áp suất hơi cân bằng nhiệt của các hợp chất trên (trong đó pha ngưng tụ là rắn). Nhìn chung, áp suất bay hơi giảm vì hàm lượng của các nguyên tố có trong pha ngưng tụ thấp hơn. Ví dụ minh họa là trong hợp chất áp suất của Si và Ge trên pha ngưng tụ là hợp kim Si-Ge. Thông thường, trong môi trường ngưng tụ, sự liên kết hóa học giữa các nguyên tố trong pha ngưng tụ rất yếu thì áp suất hơi tăng lên. Chúng ta xét một ví dụ, trong hợp chất áp suất của Ga và As trên GaAs. Trường hợp cho rằng hơi áp suất AB (hợp chất hai thành phần) là một dung dịch lý tưởng, tác động của thành phần A có thể nhìn qua hàm lượng nguyên tố (%n.t.) của nó trong dung dịch. Nếu lượng do Gibbs của thành phần y trong dung dịch lý tưởng sẽ giảm đi so với giá trị nồng độ do chu trình của nó (vì $X_A < 1$, nên $\ln X_A < 0$):

$$G_{A,\text{ideal}} = G_A^0 + RT \ln X_A. \quad (3.17)$$

Áp suất hơi của thành phần A có hình thành trên dung dịch lý tưởng ngưng tụ ngưng tụ ở quá trình cân bằng sau:



trong đó v trái là $(P_A/P_0)/X_A$, v phải là hằng số cân bằng $\exp(-\Delta_{\text{vap}} G^0/RT)$.

Thế chúng ta nhận được:

$$P_{A,\text{ideal}}(T) = X_A P^0 \exp \frac{-\Delta_{\text{vap}} G^0}{RT} = X_A P_{\text{Aeq}}, \quad (3.18)$$

nó bằng tích của X_A so với áp suất cân bằng P_{Aeq} .

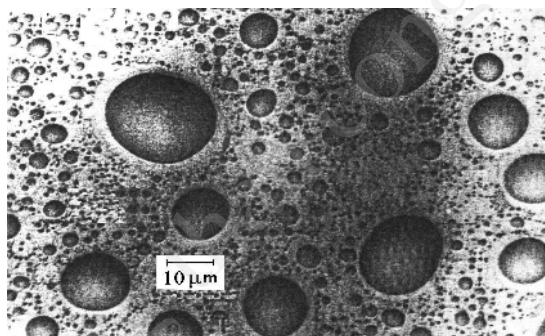
Vì thành phần của pha hơi cân bằng nhiệt $(X_A P_{\text{Aeq}}/X_B P_{\text{Beq}})$ nói chung là không bằng thành phần của pha hơi ngưng tụ (X_A/X_B) , cho nên chúng ta có thể sử dụng mô tả này làm sạch hợp kim hoặc làm giàu thành phần lỏng nào đó trong hợp kim, tùy thuộc vào áp suất bay hơi ngưng tụ.

của chúng. Mặt khác, quá trình bốc bay không cạnh tranh nhiều khi là rất bất lợi cho công nghệ chế tạo màng. Khi bốc bay hợp chất hóa học thường bị phá hủy rất nhanh, cho nên rất khó hình thành màng với hợp chất hóa học mong muốn. Ví dụ, khi thăng hoa GaAs, hơi As có áp suất phân hơi cao hơn nó bốc bay trước và nhanh hơn Ga, do đó kết quả là trên GaAs có rất nhiều giọt Ga ngưng tụ (hình 3.6).

Nếu chúng ta có hợp chất thể hiện hành vi của một “dung dịch” không lý tưởng thì trong mô hình tính toán, thay vì tác động nhận được của hàm lượng thành phần của nó vào hàm phân bố thu được của nó:

$$P_{A,\text{nonideal}}(T) \equiv a_A P_{A,\text{Aeq}}, \quad (3.19)$$

trong đó a_A là hàm $a_A(X_A)$. GaAs là một chất bán dẫn mà khi hóa hơi sẽ thể hiện hành vi của một “dung dịch” không lý tưởng. Thực nghiệm cho thấy pha hơi Ga nói chung bao gồm các nguyên tử Ga, trong khi ở pha hơi As bao gồm các As_2 và As_4 .



Hình 3.6. Ảnh SEM của màng mỏng GaAs

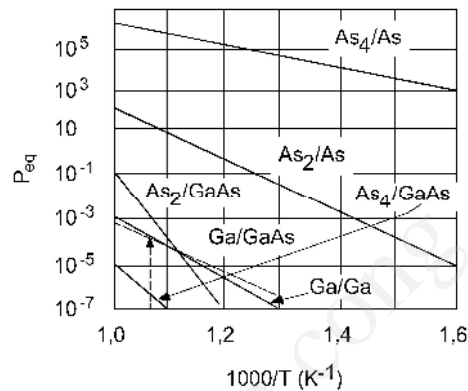
Vì thế áp suất hơi của các thành phần của hợp chất bốc bay (thăng hoa) tính theo định luật Raoult của Ga trên Ga lỏng (hình 3.7). Ngược lại, áp suất hơi của As_2 và As_4 trên GaAs lại giảm xuống vài bậc so với trạng thái chúng trên As rắn (hình 3.8). Điều này là do sự khác biệt giữa các liên kết trong GaAs và trong các thành phần. Tuy nhiên, để chế tạo màng mỏng hợp chất hóa học, ví dụ GaAs hay các hợp chất bán dẫn nhiều thành phần khác nhau

GaP, InP, CdTe, ... chúng ta không thể áp dụng phương pháp bốc bay chân không mà sử dụng vật liệu gốc chính là các tinh thể nguyên. Trong trường hợp này, phương pháp bốc bay chân không cũng có thể áp dụng, nhưng đó là phương pháp bốc bay hai nguyên tố bốc bay có nhiệt độ hóa hơi cho từng thành phần (nguyên tố bốc bay) vì sự khác biệt chính xác nhiệt độ của từng nguyên tố. Ví dụ, trong màng GaAs, chúng ta sử dụng hai thuyết phân tử, một thuyết là một nguyên tố bốc bay Ga và As phân tách. Chi tiết hơn về công nghệ này sẽ được trình bày sau.

3.3. Nguyên lý

Mục đích của nguyên lý là quá trình lắng đọng vào bề mặt chất nền.

chính sau đây **Hình 3.7.** Áp suất cân bằng nhiệt độ của Ga và As trên GaAs và trên phân tử Ga, As.



mặc các yếu tố như nhiệt độ, áp suất, và các thành phần khác.

3.3.1. Nguyên tắc pha hơi phân tử

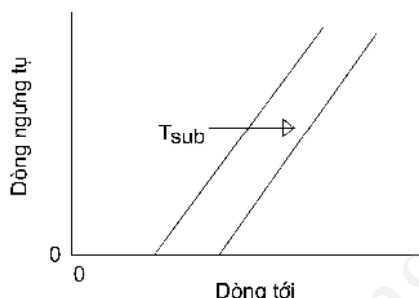
Màng mỏng lắng đọng trên chất nền khi tiến hành quá trình hòa tan. Trên hình 3.8 minh họa trình tự lắng đọng lý tưởng, có hai khái niệm: dòng lắng đọng và dòng phân tử. Dòng lắng đọng (là dòng thực tế của lắng đọng trên chất nền) là hàm phụ thuộc dòng phân tử (dòng mà chất nền thu nhận có tác động lên chất nền). Có hai nguyên lý cơ bản minh họa như sau:

- Nhiệt độ xác định, dòng phân tử có một giá trị giới hạn gọi là dòng giới hạn. Khi dòng phân tử lớn hơn dòng giới hạn thì màng sẽ hình thành và nhiệt độ nó thì không phụ thuộc vào nhiệt độ.
- Nhiệt độ càng cao thì dòng giới hạn càng lớn.

Dòng ngưng tụ có tính bằng công thức:

$$j_c = \alpha_c j_i - \alpha_v \frac{P_{eq}(T_{sub})}{\sqrt{2\pi mkT_{sub}}}, \quad (3.20)$$

Nếu không tính đến chính xác, thì phương trình này gần trùng với phương trình Hertz-Knudsen, trong đó j_i là dòng tới của các phân tử hơi và chạm lên .



Hình 3.8. Nhiệt độ và sự thay đổi liên quan giữa dòng ngưng tụ và dòng tới.

Trong (3.20) α_c là hệ số ngưng tụ, nó cho biết tỉ lệ phần trăm của dòng phân tử bay tới bề mặt ngưng tụ thực sự. Hệ số này chủ yếu phụ thuộc vào các yếu tố như phân tử (đặc biệt là phân tử khuếch tán ngược) và khả năng hấp phụ của các adatom trên bề mặt khi chúng “bám” vào cấu trúc nền. Trong trường hợp thành mặt bên của màng đang mọc, nguyên tử của dòng tới trên bề mặt màng trước khi hấp phụ, sau đó nó đi qua bề mặt hấp phụ và liên kết với nguyên tử hay một nhóm nguyên tử trong màng. Trong khi khuếch tán qua bề mặt, nó có thể bị hấp phụ (xác suất khuếch tán hấp phụ có tính đến các hiệu ứng thời gian khuếch tán trung bình nên thời gian lưu trú trung bình của adatom). Hệ số ngưng tụ trong hình thức các trường hợp trên chỉ có giá trị gần bằng 1.

Tỷ lệ ngưng tụ hiệu dụng thường nhỏ hơn $\alpha_c j_i$ bởi vì trên thực tế luôn tồn tại sự hóa hơi của các phân tử ngưng tụ. Theo thuyết động học thì nó có thể coi là một nguồn nhiệt, nhiệt suất va chạm của các phân tử trên

là $z(T_{sub})$, do đó tốc độ tái bốc bay sẽ là $\alpha_v z(T_{sub})$, trong đó α_v là hệ số chênh lệch giữa tốc độ hóa hơi thực tế và giá trị tính theo lý thuyết Glang. Vật liệu có α_v thấp gọi là vật liệu “bốc bay trể”.

Đối với bộ phận trong trạng thái cân bằng với môi trường thì $\alpha_v = \alpha_c$. Tuy nhiên hai hệ số này luôn khác nhau vì linh kiện của nguyên tử trong pha ngưng tụ và trong pha hơi là không đồng nhất.

Một điều hiển nhiên là nếu màng thì cần phải có trạng thái quá bão hòa của pha hơi. Đó là trạng thái mà trong đó áp suất hơi lớn hơn áp suất cân bằng nhiệt động lực học. Quá bão hòa được biểu thị qua thừa số đồng thời và dòng tái bốc bay (xem ví dụ 1):

$$S \equiv \frac{\alpha_c j_i}{\alpha_v z(T_{sub})} - 1. \quad (3.21)$$

Phương trình Hertz-Knudsen cho thấy lượng ngưng màng xảy ra khi có quá bão hòa, nghĩa là khi $S > 0$.

3.3.2. Nguyên tắc các hợp chất bán dẫn toàn hợp chất

Trong các hợp chất hai thành phần hoặc tinh thể phân tử có những chất mà hệ số của chúng luôn bao gồm các phân tử ứng hợp thực tế hóa học như trong pha rắn. Khi đó, thành phần hợp chất của màng mỏng như các bộ phận phản ứng pháp bốc bay chân không thường là ứng hợp thực tế hóa học. Do vậy, chúng ta có bốc bay trực tiếp vật liệu gốc làm thành phần đó, vì vậy nó phù hợp với công nghệ loại trừ các yếu tố gây nhiễu bẩn hoặc khuếch tán trong vi cấu trúc. Trên thực tế, công nghệ bốc bay đã áp dụng cho một số màng mỏng các chất có tính hợp thực tế hóa học cao và cấu trúc tinh thể hoàn hảo. Đó là màng mỏng thu được các nhóm hợp chất:

- Ôxít (như SiO_2 , MoO_3 , WO_3).
- Sunfua (ZnS , PbS).
- Tinh thể muối (NaCl , KCl , AgCl , MgF_2 , CaF_2).

Trong các hợp chất nêu trên, phân tử hệ số của chúng gồm các nguyên tử liên kết mạnh. Biểu thức vật lý của ngưng tụ có thể như sau để dễ dàng tra cứu

trong bóng. Kỹ thuật nhúng phù hợp với kỹ thuật trong trường hợp ngưng tụ chân không.

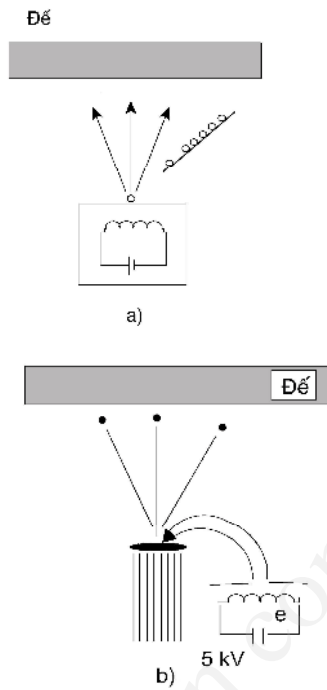
Từ bản chất của các phương pháp tạo màng trên, chúng ta có thể nhận thấy rằng ứng dụng của kỹ thuật này trong công nghệ chế tạo GaAs ứng dụng trong công nghệ bán dẫn bay chân không. Kỹ thuật này có thể nhận thấy từ hình 3.7. Tại nhiệt độ 900K, thành phần pha hơi trên GaAs có thể ứng dụng phương pháp (tỷ lệ Ga/As = 1,0). Đó là nhiệt độ mà tại đó có thể xảy ra phản ứng bay cân bằng. Tuy nhiên, kỹ thuật này chỉ có ý nghĩa khoa học mà không có ý nghĩa thực tiễn trong việc sản xuất vật liệu gốc là GaAs phản ứng bay chân không. Bởi vì sẽ khó khăn để chính xác nhiệt độ cân bằng phản ứng bay cho ứng dụng 900K là kỹ thuật khó thực hiện.

Phản ứng phương pháp có thể nhận thấy từ phương pháp phun xạ trên mặt phẳng vật liệu mà các phân tử thoát ra khỏi bề mặt là phân tử ứng dụng phương pháp hóa học. Vật liệu đó là các ôxít, tinh thể phân tử và mặt phẳng vật liệu hữu cơ hay polymer.

3.3.3. Hóa học nhanh các chất phân ly

Tất cả các chất mà phân tử của chúng dễ dàng phân ly có thể lắng đọng màng ứng dụng phương pháp ngưng tụ phương pháp bay gián đoạn hay còn gọi là phản ứng bay “chuyển pha”, mặt kỹ thuật hóa học nhanh. Ví dụ, sản phẩm ngưng tụ phương pháp “rót” bột hay hạt tinh thể của vật liệu gốc lên trên bề mặt (thủy tinh) nóng sẵn (hình 3.9a) hoặc phản ứng bay không cân bằng dùng chùm tia ion để kích thích (hình 3.9b). Hình thành màng ngưng tụ lên trên nguỵ hân. Các phương pháp này tạo ra màng có cấu trúc hóa học gần với phương pháp của vật liệu gốc. Mặc dù vậy, phương pháp bay gián đoạn không áp dụng để chế tạo màng mỏng bán dẫn chất lượng cao. Bởi vì bản thân việc cung cấp nguỵ hân gián đoạn, cho nên quá trình ngưng tụ ngưng tụ là quá trình gián đoạn. Vì thế, kỹ thuật này tạo ra nhiều khuyết tật trong các khuyết tật cấu trúc khác trong màng. Hơn nữa, do nhiệt độ thấp, cho nên màng thường không kết tinh hoàn toàn. Chính vì vậy khi có kỹ thuật laser xung phát triển mạnh mẽ, việc hóa học nhanh có thể hiện bản chất ngưng tụ laser xung với mặt công suất lớn mà hiệu suất kỹ thuật khi chế tạo màng

hợp chất nhiệt thành phần, như màng siêu dẫn nhiệt độ cao (ví dụ này có các phần chi tiết sau).



Hình 3.9. Các phương pháp lắng đọng màng mỏng kim loại và hợp chất:

- a) Bốc bay gián tiếp,
- b) Bốc bay không cân bằng dùng chùm tia ion.

3.3.4. Phương pháp lắng đọng màng mỏng kim loại - phương pháp “Ba nhiệt độ”

Phương pháp Ba nhiệt độ là một kỹ thuật thu thập dữ liệu về các áp dụng của màng bán dẫn hợp chất mà pha tạp chất chúng có áp suất riêng phần khác nhau. Hình 3.10 minh họa tính chất này. Đó là các phương trình Arrhenius ($\log P \sim 1/T$) của các nguyên tố trong hợp chất hai thành phần. Phương trình này phản ánh năng lượng tự do Gibbs của pha phân ly AB liên quan

khi hóa hơi thành phần B là cân bằng. Điều này tạo ra một dòng nhiệt trong ống pha hơi B cân bằng bão hòa với AB, nhiệt độ là nhiệt độ bão hòa với B cân bằng. Kỹ thuật ba nhiệt độ áp dụng là quy tắc van der Waals sau:

Chọn áp suất p trên trục p và nhiệt độ T để có thể vẽ thành phần hóa hơi, ví dụ là A. Điều này quy định nhiệt độ T và thành phần AB.

Chọn áp suất p trên trục p sao cho dòng nhiệt có thể vẽ thành phần hóa hơi (ví dụ là B) lớn hơn ~10% so với giá trị mà nhiệt độ nó chúng ta có thể vẽ được. Tất cả các dòng nhiệt trên không cân bằng nhiệt độ quá chính xác, nhưng phải có điều kiện là B đủ lớn để A cân bằng thành phần. Trong trường hợp này, có thể có hai nguôn bốc bay A và B hoàn toàn đồng thời hai bình thoát lý tưởng (bình Knudsen). Vì vậy, vì có hai nhiệt độ áp suất p trên trục p là cân bằng nhiệt độ của hai bình thoát. Chúng ta đã có hai trong ba nhiệt độ (trong phương pháp ba nhiệt độ). Vì còn lại là cân bằng nhiệt độ ba, ta cần nhiệt độ.

Nhiệt độ cân bằng bên trong nhiệt độ, gọi là “cân bằng nhiệt”, ΔT_{sub} , như minh họa trên hình 3.10. Giả sử trên trục p và áp suất p của B trên AB. Nếu nhiệt độ cân bằng thì B sẽ không bốc bay, do đó không có dòng nhiệt. Giả sử nhiệt độ và áp suất B trên B tính khi đó, nếu cân bằng thì phần B sẽ ngưng tụ thành B cân bằng, do đó trong màng hình thành hai pha lỏng và rắn hoặc pha rắn và cân bằng B.

Hệ số ngưng tụ với B được tính bằng công thức:

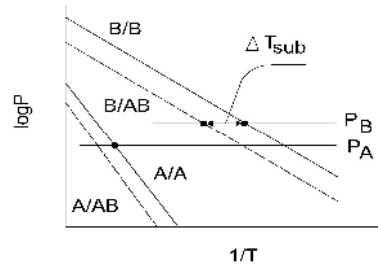
$$\alpha_{CB} = \frac{j_{CA}}{j_{CB}}. \quad (3.22)$$

Khi nhiệt độ B ngưng tụ quy định bởi nhiệt độ A ngưng tụ, còn phần B sẽ bốc hơi hoặc ngưng tụ. Đây là bài toán hành áp dụng kỹ thuật ba nhiệt độ cho màng GaAs ứng dụng thực.

Điều kiện tiên là phải chọn dòng nhiệt để có Ga, ví dụ giá trị dòng nhiệt là $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (giá trị này tương đương với dòng nhiệt hình thành lớp trong 1 giây). Nó tương đương với áp suất p trên khoảng 10^{-6} Torr . Hình 3.7 cho chúng ta thấy Ga tính khi có áp suất này thì nhiệt độ và $1000/T = 1,06$, tức là $T = 943 \text{ K}$. Nhiệt độ cân bằng không cao như thế, cho nên Ga sẽ ngưng tụ trên.

Tiếp theo, cho rằng hệ cân bằng chính, như vậy tỷ lệ đồng phân thành phần là $\text{As}_4/\text{Ga} = 1/4$. Chọn đồng phân hệ cân bằng 10% (tức là 0,1), chúng ta có áp suất hệ cân bằng khấp trên là:

$$P_{\text{As}_4} \approx \frac{1,1}{4} \times 10^{-4} \text{Pa} = 2,8 \times 10^{-5} \text{Pa}.$$



Hình 3.10. Bốc bay hỗn hợp hai thành phần ứng hợp theo các đường “cân bằng”.

Trong hệ As_4 trên As tinh khiết, có áp suất này sẽ chỉ cần nhiệt độ 430 K - nhiệt độ phân giải hiện diện của “cân bằng”. Cho nên nhiệt độ nên chọn cao hơn nhiệt độ này tránh lắng đọng As không cần.

Áp suất hệ As_4 trên GaAs là $2,8 \times 10^{-5} \text{Pa}$, tìm cần nhiệt độ cần là 1020 K (hình 3.7). Nhiệt độ cần chọn thấp hơn nhiệt độ này, như vậy giải thích hiện tượng trên cân bằng cân bằng cần cần theo Ga, mà không phải theo As. Bởi vậy nhiệt độ cần chọn trong khoảng $420 < T_{\text{sub}} < 943$.

Áp dụng yêu cầu của phương pháp ba nhiệt độ. Còn hai nhiệt độ nữa, tức là nhiệt độ của hai nguên bốc bay Ga và As (bình thoát) cần tính toán các phương trình để biết sao cho chúng tạo ra đồng phân các phân tử với các giá trị như đã nêu trên.

3.3.5.Bốc bay phân tử

Bốc bay hay lắng đọng phân tử là phương pháp bốc hơi vật liệu trong môi trường khí oxy hoặc các khí làm việc khác. Ví dụ, tạo màng SiO_2 chúng ta có thể bốc bay nhiệt hay chùm tia điện tử vật liệu gốc là SiO trong buồng chân không với áp suất khí oxy trong khoảng 10^{-3} đến 10^{-5} Torr.

Nhìn chung, hầu hết các vật liệu oxyt hay florit khi bốc bay đều thiêu huỷ O_2 hay F. Cho nên, chất tạo màng mỏng oxit ứng hợp thế, chúng ta cần bổ sung thêm một lượng oxy hoặc flor khí cần thiết vào chuồng trong quá trình lắng đọng màng. Các phân tử hơi của vật liệu bốc bay lên theo thuyế n/chén, trên cùng tác động với oxy hoặc flor tạo ra phản ứng oxy hóa, rồi lắng đọng lên.

Một trong các thí dụ về kỹ thuật bốc bay phản ứng tạo ra sản phẩm màng mỏng chất lượng cao là công nghệ chế tạo màng nitrua titan (TiN). Màng TiN có màu vàng hoàn toàn giống như vàng trang sức, nhưng cứng và bền hóa học của màng TiN thì cao hơn hẳn so với màng vàng. Có màng TiN ứng hợp thế, chúng ta cần chọn áp suất nit và tốc độ bay hơi titan thích hợp, sao cho trong quá trình bay hơi titan suất và chem của N_2 lớn hơn hoặc bằng giá trị đồng thời của hơi titan. Một cách chính xác hơn, điều kiện công nghệ trên có mô tả như thế sau:

$$\alpha_s z_{N_2} > \alpha_c j_{Ti} / 2.$$

Thực tế, lắng bay hơi cũng là bốc bay phản ứng, trong đó các hơi của vật liệu đóng vai trò các tác nhân tham gia phản ứng. Trong thực tế, tất cả các quá trình bay hơi hay phún xạ, dù mục đích hay không cũng đều là lắng đọng phản ứng. Bởi vì, trong chuồng lắng đọng luôn tồn tại một lượng khí định tính. Hàm lượng tạp chất bên (f) trong màng gây nên bất khí định tính xác định bởi công thức:

$$f = \frac{\alpha_s \times z}{\alpha_s z + \alpha_c j_i}. \quad (3.23)$$

Hơn nữa, để đạt được hiệu suất lắng đọng phản ứng không mong muốn, chúng ta cần phải tạo chân không cao hoặc siêu cao, sao cho suất và chem của khí định là rất bé so với dòng hơi phân tử.

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Phân biệt hợp phần vật lý và hoá học; khi nào thì xảy ra hợp phần hoá học?
2. Nguyên lý và các bước xảy ra trong phản ứng pháp chế tạo màng mỏng tinh thể epitaxy lớp nguyên tử?
3. Phản ứng pháp ba nhiệt và lắng bay hơi có ưu điểm gì, lắng đọng của chúng trong kỹ thuật tạo màng mỏng như thế nào?

Chương 4

Vật lý và kỹ thuật chân không cao

Trong chương này, trình bày cho chúng ta làm quen với một số loại máy bơm chân không đang sử dụng phổ biến. Đó là:

- 1) Bơm chân không sơ cấp, hay còn gọi là bơm cơ học, mức cao nhất của chân không đạt được là 10^{-3} Torr,
- 2) Bơm chân không cao cấp, mức chân không đạt được 10^{-6} Torr (chân không cao) hoặc cao hơn 10^{-7} Torr, thậm chí đến 10^{-11} Torr (chân không siêu cao).

Tiếp theo, chúng ta sẽ phân nguyên lý bơm (hay hút) chân không và các tính chất của khí trong hệ chân không khi có các máy bơm hoạt động. Sẽ liên hệ giữa các hiện tượng trong hệ bơm chân không, như dòng phân tử trong hệ bơm, dòng hút, dòng khí, chênh lệch áp suất có thể hình thành nên các hiện tượng vật lý trong mạch chân không, như hiện tượng dòng điện, dòng ion và hiện tượng phát xạ. Phân tích mô tả quá trình hút khí của máy bơm chân không thực tế và các hiện tượng như hiện tượng áp suất trong buồng chân không. Cuối cùng là nguyên lý hoạt động của buồng chân không.

4.1. Một số loại bơm chân không

Hệ áp suất trong buồng chân không có thể sử dụng các phương pháp bơm theo hai nguyên lý khác nhau. Theo nguyên lý tĩnh, khí trong buồng được lấy ra ngoài buồng bằng phương pháp vật lý. Nguyên lý thứ hai mang tính hoá học: phân tử khí trong buồng được ngưng tụ (hoặc bị hấp thụ) trên mặt phân bố của buồng mà không bị lấy ra ngoài. Trong khuôn khổ giáo trình này chúng ta sẽ phân các loại bơm thuộc nhóm

thành tích công suất cho dòng hút của máy bơm kí hiệu là Q_p , đơn vị tính là Torr.l/s. Đó là lượng khí thoát ra khỏi buồng qua cửa bơm trong một đơn vị thời gian (1 giây) tại nhiệt độ phòng, Q_p phụ thuộc vào áp suất. Thông số công suất cho khả năng bơm nhanh hay chậm của máy bơm gọi là tốc độ bơm (S), nó xác định bởi dòng hút trên một đơn vị áp suất:

$$S = Q_p / P, \quad (4.1)$$

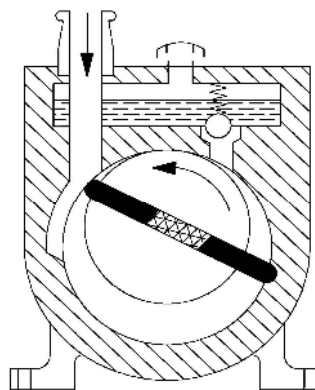
đơn vị của tốc độ bơm là lít/giây. Hiểu các loại bơm có tốc độ bơm chênh lệch trong khoảng một vài bậc của áp suất. Dưới đây là các thông số áp suất này, tốc độ bơm không thể giá trị danh nghĩa.

4.1.1. Bơm chân không

Hút chân không bơm bơm chân không (còn gọi là bơm sơ cấp) thể hiện theo nguyên lý khí được hút từ trong buồng, qua bơm rồi ra ngoài môi trường. Quá trình vận hành một cách tuần hoàn của rôto và stato. Vận chuyển khí như thế có thể thể hiện bằng nhiều cách khác nhau. Vì mục đích tạo ra chân không cho các màng mỏng và trên, chúng ta sẽ phân ba loại bơm chân không: bơm quay khí dầu; bơm rôto ép (còn gọi là bơm Roots) và bơm tuốc-bô phân tử.

a) Bơm quay khí dầu

Loại bơm này thường dùng bơm chân không sơ cấp trước khi vận hành bơm chân không cao cấp. Các loại bơm thì khác nhau về phân bố tải qua cách vận chuyển khí bằng cách quay các rôto trục chính và cách trích hút khí vào bơm và đẩy khí ra khỏi bơm. Trên hình 4.1 là sơ đồ của một loại bơm quay khí dầu điển hình. Đó là bơm kiểu rôto-phiến. Rôto trong bơm này có thể lắp lệch tâm với stato, sao cho

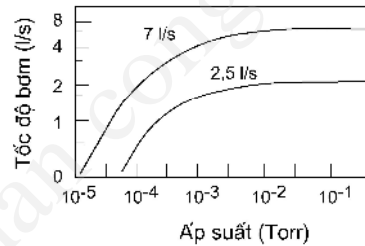


Hình 4.1. Mô tả cấu tạo bơm chân không sơ cấp.

phần trên của roto kín khí và thành stato. Hai phiến lò xo có thể trượt dọc theo phiến kính của roto, luôn ép chặt khí vào thành trong của stato. Lắp màng dũa chân không có tác dụng gì mà sát của thành stato và roto và hai phiến trượt thoát lại có ống kín nháp suất của van trong bơm. Khi roto quay, các phớt lò xo và van làm việc một cách nhịp nhàng, kết quả là khí được hút từ trong buồng ra ngoài qua các bơm. Tốc độ hút của máy bơm quay khí được đo bằng cách đo áp suất trong buồng thí nghiệm 1 Torr. Do đó, tốc độ hút của bơm được tính bằng hai máy bơm liên tiếp nhau.

Trên hình 4.2 là biểu đồ diễn tả sự phụ thuộc vào áp suất của tốc độ hút và hiệu suất liên tiếp. Hai đường cong trên đây là hai đường phụ thuộc áp suất của tốc độ bơm trung bình cho hai loại bơm có tốc độ 2,5 lít/giây và 7 lít/giây. Hiệu suất của bơm cao nhất trong khoảng áp suất từ 10^{-3} Torr, áp suất tối thiểu của bơm này được đưa vào khoảng 10^{-4} Torr. Các loại bơm quay khí được thông

dùng thí nghiệm có tốc độ trung bình trong khoảng từ 20 lít/phút đến vài nghìn lít/phút. Một loại bơm trung bình, tốc độ 2,5 lít/giây như mô tả trên hình 4.1, có khả năng duy trì chân không trong vùng trung chuyển của buồng bơm khuếch tán kính 150 mm.



Hình 4.2. Tốc độ bơm của bơm khuếch tán phụ thuộc vào áp suất trong buồng.

hút chân không của buồng và dung tích 100 lít kính 460 mm, cần sử dụng loại bơm công suất lớn hơn.

Thời gian bơm (t), tính theo giây, cần thiết để hạ áp suất trong thể tích V (tính theo lít) từ áp suất P_0 xuống áp suất P được tính bằng công thức:

$$t = \frac{4,6 \cdot V}{S_0 + S} \log \frac{P_0}{P}, \quad (4.2)$$

trong đó S_0 và S là tốc độ bơm (tính theo lít/giây) của van và áp suất của bơm.

Vì chân không dung tích cỡ 100 lít sử dụng máy bơm công suất 7 lít/giây, mức chân không cỡ 10^{-2} Torr thì phải hút trong 5 phút. Tính thời gian bơm trong các điều kiện áp suất thấp hơn, áp dụng công thức trên không còn ứng dụng. Bởi vì trong công thức này, ta đã bỏ qua hiệu ứng nhả khí thành chuồng. Bình thường, vì vì các bơm quay trong dung dịch ta thấy sử dụng loại dầu có áp suất hóa hơi rất thấp (tới 10^{-3} đến 10^{-5} Torr tại 50°C). Tuy nhiên, vì vì chân không thì cần phải sử dụng loại dầu có áp suất thấp hơn để tránh hiện tượng dầu khuếch tán vào trong chuồng gây nhiễm bẩn chuồng và các chi tiết trong chuồng. Loại dầu chân không phổ biến này đang sử dụng có nhãn hiệu BM1, BM2 (do các hãng CHLB Nga sản xuất) hay VO302, VO304 (do các hãng Nhật Bản sản xuất), ...

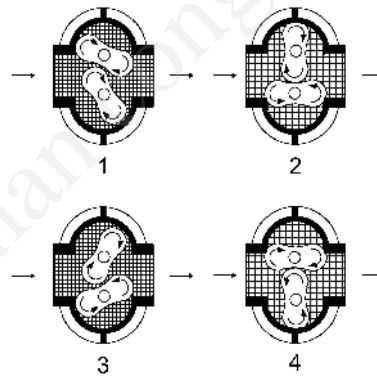
khả năng hiện tượng khuếch tán ngược vào trong chuồng, ngược lại ta phải sử dụng bộ phận trên ống trung chuyển để bơm các phần bơm khuếch tán và bơm khuếch tán vào chuồng. Có hai loại bộ phận làm việc theo hai cách khác nhau. Một là, loại ống hiện tượng trên thành làm làm nhôm binitrit. Hai là, hợp phần hiện tượng ở các hạt xốp nhả ra và tích tụ. Loại bộ phận này cần có sự theo chu kỳ khôi phục chức năng hoạt tính của vật liệu xốp. Thực nghiệm đã chứng minh khi không có bộ phận thì tốc độ khuếch tán ngược của hiện tượng là khá lớn, vào khoảng $10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Bộ phận binitrit làm giảm tốc độ khuếch tán hiện tượng 0,1% so với không có bộ phận. Bộ phận binitrit hoạt tính AlO_3 hoạt tính nhiệt độ so với hoạt tính zeolit hoặc than hoạt tính. Hoạt tính AlO_3 làm giảm dòng khuếch tán ngược đến 99%, tuy nhiên tốc độ bơm giảm 10-20%. Trong môi trường chân không sử dụng bơm sơ cấp và bơm khuếch tán thì hiện tượng bơm khuếch tán ngược có thể khuếch tán ngược vào chuồng. Dùng bộ phận binitrit lắp đặt ngay trên bơm khuếch tán sẽ loại trừ hiện tượng khuếch tán ngược, trong trường hợp này, không cần phải sử dụng bộ phận sau bơm sơ cấp nữa.

b) Bơm roto (bơm Roots)

Khác với bơm quay khí động, bơm roto (hay còn gọi là bơm Roots) không cần dầu chân không. Cấu tạo của loại bơm Roots được trình bày trên hình 4.3. Cấu trúc bên trong của loại bơm Roots là hai roto gồm hai roto có mặt cắt hình s tám, các lắp ráp sao cho khi quay chúng luôn kín

khít nhau và tạo ra không hút và nén khí. Chu trình hoạt động của bơm Roots có thể chia thành bốn giai đoạn: nạp và nạp vị trí quay của bơm, như mô tả trên hình vẽ. Giai đoạn nạp (vị trí thứ nhất), các bơm hút khí từ cửa nạp vào, sau đó một phần của nó bị hút bởi rôto để nạp vị trí thứ hai. Trong hai vị trí sau (vị trí ba và bốn), lượng khí này chảy ra khỏi các bơm. Rõ ràng là lượng vị trí này, rôto trên chỉ ra vị trí nạp và vị trí xả khí sẽ chảy ra ngoài trong vị trí thứ tư. Hai rôto quay ngược chiều nhau và đồng bộ chính xác, chúng làm việc không cần dầu hay bôi trơn. Hệ nén khí bằng hệ thống này có thể làm việc ở áp suất rất thấp hay môi trường chân không. Hệ nén khí bằng hệ thống này có thể làm việc ở áp suất rất thấp hay môi trường chân không. Hệ nén khí bằng hệ thống này có thể làm việc ở áp suất rất thấp hay môi trường chân không.

Với trên trên nên phải có và kém hiệu quả, do đó người ta thường lắp bơm quay khí để đưa vào các thiết bị của bơm Roots, khi đó sẽ có hút của bơm quay để đưa và rôto ép thành các chân là 1:10. Do đó bơm rôto ép cần phải có tốc độ hút cao, trong khoảng 10^2 đến 10^4 lít/giây. Trong thiết bị bơm quay mà tốc độ khí đưa đi áp suất làm việc của bơm Roots nằm trong khoảng 1 đến 10^{-3} Torr, thì vị trí bơm quay hai tầng, để áp suất ở nó nằm trong khoảng 10^{-3} đến 10^{-5} Torr. Mặc dù trong bơm Roots không có dầu, nhưng vì trong hệ chân không sẽ dùng cách lắp liên kết với bơm quay khí để đưa cho nên vẫn có hiện tượng khuếch tán ngược của hơi dầu. Để áp suất buồng là 10^{-4} Torr vẫn còn một lượng nhỏ các thành phần khí sinh ra từ hiện tượng nhiệt trong buồng, như CO và C; thậm chí có một lượng nhỏ như H_2O và H_2 . Ưu điểm nổi bật nhất của bơm Roots là trong điều kiện áp suất



Hình 4.3. Sơ đồ nguyên lý làm việc của bơm Roots.

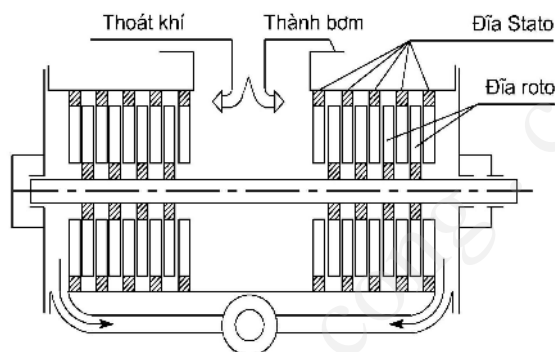
khi trên bề mặt làm việc của chúng cao hơn hẳn bề mặt quay khít đầu và bề mặt khuếch tán. Bề mặt Roots không cần được rơ rỉ trong các thiết bị chân không cao. Tuy nhiên, trên quan điểm kinh tế loại bơm này có ưu điểm khi cần hệ chân không công nghệ làm việc trong môi trường áp suất từ 10^{-1} đến 10^{-2} Torr.

c) Bơm tu c-bô phân tử

Bơm tu c-bô phân tử làm việc theo nguyên lý sau đây: các đầu kim loại được quay với tốc độ rất nhanh (tốc độ từ 27.000 vòng/phút), trục cho phân tử khí bị va chạm với bề mặt của đầu kim loại xung quanh chuyển động theo hướng dòng khí vào ra khỏi bơm tu c-bô nên hút các phân tử khí ra khỏi buồng. Trong môi trường áp suất gần với áp suất khí quyển, các phân tử khí bị va chạm với bề mặt kim loại có thành phần theo hướng quay tăng lên. Khi va chạm, chúng trục xung quanh này cho các phân tử khác, do đó làm tăng dòng khí tạo thành dòng phân tử và hướng phân tử này tham gia vào quá trình va chạm với bề mặt quay của bơm. Kết quả là bề mặt tăng lên và hệ nén không còn phụ thuộc vào áp suất phía bên ngoài. Hệ này càng cao khi khe hở giữa đầu kim loại quay và thành buồng khí qua càng hẹp. Về lý thuyết, hệ áp suất (hệ nén) khi khe hở vô cùng bé có thể đạt tới $1:10^4$. Các bơm tu c-bô phân tử thường ưu tiên sẽ có khe hở nhỏ, nhỏ hơn $30 \mu\text{m}$. Tuy nhiên, khe hở nhỏ thì độ bền sẽ giảm do dẫn nhiệt của các đầu quay hay do các hạt kích thước lớn lọt vào trong bơm. Do vậy, thiết kế bơm tu c-bô khe hở nhỏ vậy là không thực tế. Khi các phân tử khí trong buồng này, Becker đã thiết kế loại bơm phân tử gồm các đầu quay liên tiếp nhau, khe hở gần 1 mm (hình 4.4). Mỗi đầu áp suất chênh lệch giữa hai đầu là không lớn, do có nhu cầu liên tiếp phải tạo ra hệ nén tăng gấp giá trị cao. Ví dụ, với một bơm có tốc độ quay 16.000 vòng/phút, hệ nén khí hydro là 250, không khí là 10^6 . Vì vậy các chất khí có trọng lượng phân tử lớn hơn thì hệ nén còn cao hơn nữa.

Hiện nay, có các loại bơm tu c-bô kích thước khác nhau với các bơm phân tử không khí từ 260 đến 4000 lít/giây. Tuy nhiên, khi áp suất trong buồng lớn hơn 10^{-2} Torr, công suất bơm giảm đáng kể và vì vậy áp suất

khí bằng 1 Torr thì giá trị công suất chỉ tới vài phần trăm giá trị cực đại danh định. Do vậy, bơm tuốc-bô phân tử nên vận hành khi áp suất thấp hơn 10^{-2} Torr, nghĩa là bơm tuốc-bô cần có áp suất thấp theo bơm sơ cấp và chỉ vận hành khi bơm tuốc-bô đã hút chân không đến 10^{-3} Torr. Giá trị này thấp hơn cả áp suất tối thiểu của bơm tuốc-bô khó có thể đánh giá cụ thể và chính xác. Tuy nhiên, nếu khí cặn loại bỏ này có thể suy ra chân không tối thiểu cần không kém hơn 10^{-10} Torr. Mặc dù vậy, cho đến nay áp suất phổ biến nhất trong buồng chân không chế tạo vào khoảng từ 10^{-8} đến 10^{-9} Torr.



Hình 4.4. Sơ đồ cấu tạo của bơm tuốc-bô phân tử

Trong thành phần khí cặn loại bỏ trong buồng chân không cao có các khí phân tử đơn nguyên tử như H_2 hoặc He. Mặc dù trong bơm tuốc-bô không có dầu bôi trơn, hydrocarbon không thể loại trừ tuy nhiên vì khuếch tán ngược của hydrocarbon sơ cấp hay các loại ion và các chất khác vận chuyển đi. Trong một giây, lượng hydrocarbon qua khe hở vào buồng tới 10^{-10} phân tử tới buồng chân không. Vì các máy bơm hiện dùng rotor tĩnh có thể loại trừ hiện tượng nhiễm bẩn và chân không có thể nâng cao trên 10^{-10} Torr. Tuy nhiên, loại bỏ này rất hiếm vì giá thành chế tạo vô cùng lớn. Chúng chỉ có sẵn trong các cơ sở nghiên cứu chuyên nghiệp và vì các mục đích rất cụ thể.

4.1.2. Bơm khuếch tán

a) Nguyên lý hoạt động

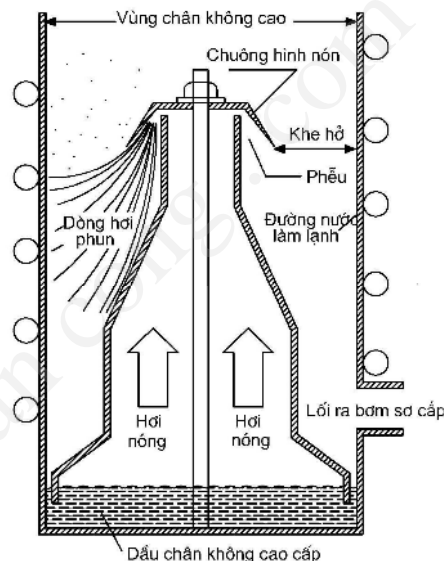
Trên hình 4.5 là sơ đồ cấu tạo bơm khuếch tán. Nhiệt độ buồng bơm, nhiệt độ các thành (đầu chân không cao cấp) tăng lên, nhiệt độ sôi, hơi nóng bay lên, ngưng tụ, qua phễu kim loại, phát tán ra khỏi vùng chân không cao. Chuyển vùng áp suất cao hơn xuống vùng áp suất thấp hơn, hơi nóng nở ra. Trong trường hợp này, phân bố các phân tử thay đổi: tăng thành phần trong hỗn hợp giãn nở, hạ giá trị nhiệt độ, các phân tử bị hút và trở nên lạnh hơn so với các phân tử khí khác. Vì thế, tia

hơi nóng phát ra có thể tạo ra siêu âm.

Hiện tượng này có ý nghĩa rất lớn. Bởi vì bình thường các phân tử khuếch tán ra từ phân bố chu kỳ cao tần không tạo nên hiệu ứng hút khí. Các phân tử khí từ vùng chân không cao khuếch tán vào trong buồng qua lỗ vào, và khi va chạm với các phân tử cao tần chân không tạo nên thành phần tích tụ trong vùng chân không siêu cao (cực thấp). Kết quả là lần cao tần kim loại xuất hiện vùng áp suất khí bị giảm mạnh, hơi nóng theo vùng này quá trình khuếch tán khí từ vùng chân không cao cấp tới tầng cao.

Vì tia hơi nóng truyền ra càng xa

phụ kim loại thì mật độ càng giảm, do vậy va chạm mà khí nóng bị hút về phía chuyển động hao hụt phần. Do đó phần (ấy) của bơm khuếch tán sẽ hình thành vùng áp suất tăng, tạo ra mà khí tích tụ ở buồng siêu cao hút ra ngoài. Hơi nóng từ đầu và nhả ra bên ngoài, bơm khuếch tán sẽ làm nguội bơm nên chỉ cần vòng quanh trong



Hình 4.5. Sơ đồ cấu tạo bơm khuếch tán

gi m,...Do đó, cần phải có gì i pháp k thu t kh c ph c dòng h i d u khu ch tán ng c ngay trong lòng b m khu ch tán.

B ng 4.1. Tính ch t v t lý c a m t s d u khu ch tán.

Ký mã hi u	Phân t gam trung bình (g/mol)	Áp su th i t i 25°C, (Torr)	Nhi t sôi t i 0,5Torr (°C)	Kh i l ng riêng (g/cm ³)
Octoil	391	2.10^{-7}	183	0,983
Octoil-S	427	5.10^{-8}	199	0,912
Conwoil-20	400	8.10^{-6}	190	0,86
Conwalecs-10	454	2.10^{-9}	275	1,2
Cantowak-5	446	1.10^{-9}	260	-
Cantowak-6	538	1.10^{-9}	300	-
DC-702	530	5.10^{-7}	180	1,071
DC-704	484	2.10^{-8}	215	1,066
DC-705	546	3.10^{-10}	245	1,095

Thí d , hi n t ng h i d u bay lên do nh ph u kim lo i quá nóng có th kh c ph c b ng cách t ng c ng làm ngu i phía trên. Hi n t ng các tia ph t ra t ph u b gián o n ho c xé thành các h t (trên hình 4.5 là các tia t và các d u ch m n m trên ph u) c ng t o ra dòng khu ch tán ng c khá l n. Hi n t ng này c kh c ph c b ng cách l p t thêm ng ng n c làm ngu i bao quanh vùng biên c a ph u. Tuy nhiên, kh c ph c hi n t ng khu ch tán ng c c a các phân t b tách ra kh i d u khu ch tán thì c n ph i l p t thêm các lo i b y khác nhau gi a b m khu ch tán và chuông chân không, trong ó có b y nit l ng.

Ngày nay b m khu ch tán công su t l n th ng c s d ng trong các nhà máy xí nghi p s n xu t hàng tiêu dùng mà liên quan n k thu t chân không. Trong khoa h c k thu t, nh t là trong l nh v c nghiên c u v t li u m i, thay vì s d ng b m khu ch tán, hút chân không cao c p c n s d ng b m tuộc-bô phân t hay b m cryo.

4.2. Nguyên lý chân không

4.2.1. Tác dụng

Như trên đã giới thiệu về các loại máy bơm chân không. Xem xét tác dụng của bơm chân không trong lý thuyết công nghệ chế tạo khí, có thể nhận thấy rằng chuồng (thường là làm bằng thép không gỉ) của hút chân không là nơi sản sinh lực áp suất để tạo ra môi trường chân không. Nhờ đó các phân tử khí được hút qua cửa bơm và tích tụ tại nút và chum trong hộp ($z_{out} - z_{in}$) và di chuyển thì đi đến cửa bơm (A). Trên hình 4.6 là sơ đồ chân không nguyên nhân, nó cho thấy máy bơm và chuồng. Khi theo dõi khi phân tích, bên cạnh hình vẽ đó là minh họa sơ đồ chuyển động của phân tử khí (chúng ta coi sơ đồ khí trong chân không giống như dòng chảy trong mạch). Do đó dòng khí - dòng của các phân tử - J có biểu thức biểu diễn như sau:

$$J \equiv \frac{dN}{dt} = - \left(z_{out} - z_{in} \right) A. \quad (4.3)$$

Dòng khí có giá trị dương khi khí chảy vào chuồng. Dòng phân tử khí ra khỏi chuồng có giá trị âm khi $z_{in} = 0$, sơ đồ biểu thức đã biểu diễn tại nút và chum trong hình 2:

$$J_{max} = -z_{out} \cdot A = -n v_{av} \cdot A / 4. \quad (4.4)$$

trong đó:

N là tổng số phân tử trong chuồng,

t là thời gian,

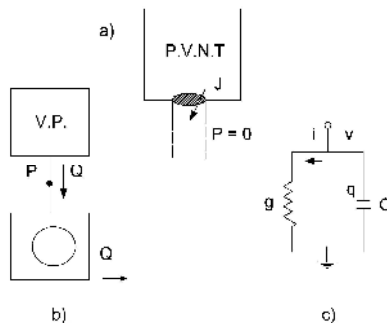
v_{av} là tốc độ trung bình của phân tử và chum.

Khi nồng độ mật độ còn lại của trung bình của bơm (S), tốc độ dòng khí, n tính là m^3/h hoặc l/s . Dòng phân tử khí ra khỏi chuồng chính là tích của tốc độ bơm và mật độ phân tử trong chuồng. Vì thế S liên hệ với dòng phân tử J bằng biểu thức nguyên nhân là:

$$S \equiv - \frac{J}{n}. \quad (4.5)$$

Trong đó, tốc độ hút đạt giá trị lớn nhất khi $J = J_{\max}$, bằng:

$$S \equiv v_{av} \cdot A/4. \quad (4.6)$$



Hình 4.6. a) Hình chân không n ghi n,
 b) Mô tả nguyên lý dòng hút khí b m chân không,
 c) So sánh v i m ch i n t ng ng.

Trên thực tế, cần phải lựa chọn một cách thích hợp giữa các thông số của máy và các kính cỡ b m. Có hai khả năng xảy ra, như là chọn sai:

- Tốc độ b m lớn hơn các b m liên tiếp. Trong trường hợp này, dẫn đến quá trình b m không hiệu quả, tốn hao nhiên liệu, máy bơm dễ bị nóng;
- Tốc độ b m thấp hơn các b m liên tiếp. Trong trường hợp này, máy bơm phải làm việc lâu mà hiệu suất chân không vẫn không đạt được, chân không cao cần thì t.

Công thức (4.6) là công thức lý tưởng, thực tế các b m không đạt được giá trị lớn nhất, mà thực tế là nhỏ hơn. Nguyên nhân chính là do kỹ thuật chế tạo chính xác của máy bơm chân không khí không quay trở lại b m.

Nói chung, trong kỹ thuật chân không và công nghệ màng mỏng thì cần có các thông số kỹ thuật theo lý thuyết. Điều này phù hợp với thói quen của các kỹ sư trong các lĩnh vực b m trong thực tiễn, nhất là khi làm việc với các thiết bị b m có các kiểu roto (quay) hay piston (nén). Một khi máy bơm kiểu roto bắt đầu hoạt động và van cấp thì khí sẽ hút từ chuồng vào b m cho đến khi hiệu suất chân không đạt trạng thái cân bằng. Tốc độ b m trong trường hợp này có hiệu suất là tích của thể tích khí (mà máy bơm hút được trong một

vòng quay) với tốc độ quay của roto. Khái niệm này cũng có thể dùng cho máy bơm piston (Máy dầu bôi trơn này cho nên nay hầu như không còn sản xuất), và các loại máy bơm khác. Nói theo cách khác, máy bơm chân không đã hút tất cả các loại phân tử khí ra khỏi buồng (hay bình) chân không với tốc độ S lít/giây. Vì áp suất trong buồng sẽ giảm sau một khoảng thời gian bơm, cho nên dòng phân tử khí bị hút ra khỏi buồng cũng giảm, Máy dầu bôi trơn bơm của máy bơm không thay đổi.

ng độ. Một bơm khuếch tán thường có tốc độ bơm (điều kiện không khí bình thường) là 5600 l/s. Đường kính của bơm là 31 cm. So sánh tốc độ bơm thực với tốc độ bơm theo lý thuyết.

Thật vậy, chúng ta coi trong không khí chỉ có khí nitơ với khối lượng 28 vnt. Khi đó chúng ta có:

$$v_{av} = \left[\frac{8 \times (1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \times 298 \text{ K}}{\pi \times 28 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}} \right]^{1/2} = 475 \text{ m/s.}$$

Diện tích của bơm là:

$$\pi \times \left(\frac{0,31 \text{ m}}{2} \right)^2 = 7,55 \times 10^{-2} \text{ m}^2,$$

do đó:

$$S_{\max} = \frac{(475 \text{ m/s}) \times 7,55 \times 10^{-2} \text{ m}^2}{4} = 8956 \text{ l/s.}$$

Như vậy giá trị của tốc độ bơm thực của máy bơm thấp hơn nhiều so với giá trị tính theo lý thuyết. Điều này phản ánh kỹ thuật chế tạo bơm chân không vẫn còn khoảng cách lớn với các máy bơm lý thuyết. ■

Trong hình thức của bơm chân không, thí dụ như mô tả trên hình 4.6 thì các bơm có cấu trúc hình ống. Cấu trúc này có đặc tính như một ống dẫn khí, gọi là C , nó liên hệ giữa các dòng phân tử qua các bơm với chênh lệch áp suất khí giữa hai buồng bơm, như đã nói trên. Biểu thức mô tả liên hệ này là phương trình tính được:

$$C \equiv - \frac{J}{\Delta n}. \quad (4.7)$$

T biểu thức này thể hiện rằng, để các phân tử có thể thoát ra ngoài, vì khi không có đồng khí ngoài, thì $\Delta n = n$, do đó:

$$C \equiv -\frac{J}{n}.$$

Tất cả các cấu trúc khác nhau như, van chu trình, van xả khí hay các khe hở không mong muốn trong chân không đều có đặc trưng.

Các biểu thức của S cho chúng ta các biểu thức (v lý thuyết) của mật độ máy bơm và vận tốc thoát khí và tỉ lệ thất thoát. Vì vậy, mật độ máy bơm có các biểu thức khác nhau có thể tính được giá trị của đặc trưng bơm. Tuy nhiên, cần có những bơm, thí dụ bơm khuếch tán, có thể tính được vận tốc thoát khí theo lý thuyết.

Bây giờ chúng ta xem, khi máy bơm làm việc thì áp suất trong bơm giảm theo thời gian như thế nào. Sử dụng luật khí lý tưởng, ta có:

$$dP/dt = \frac{(dN/dt) \times kT}{V} = -nS \times kT/V = -SP/V.$$

Lịch sử của quá trình trên là:

$$P = P(0) \cdot \exp\left(-\frac{St}{V}\right). \quad (4.8)$$

Như vậy, áp suất trong buồng giảm theo hàm số mũ của thời gian và tỉ lệ S/V .

Điều gì xảy ra khi buồng chân không có khe hở? Trong trường hợp này khe hở được coi là một cấu trúc dẫn khí gì đó như ống hở, do đó nó có dẫn khí nhất định, ký hiệu là C_L . Nếu áp suất của buồng chân không rất nhỏ so với áp suất môi trường (1 atm), thì tất cả các phân tử khí lọt vào buồng qua khe hở sẽ bị bật ra ngoài, $dN/dt|_L = C_L n$, vì $\Delta n \rightarrow n$ (mật độ khí ngoài buồng, trong môi trường). Sau một thời gian bơm, áp suất trong buồng sẽ đạt đến giá trị nhất định và bão hòa. Trong trạng thái này, dP/dt và dN/dt đều bằng 0. Lúc này ta có:

$$dN/dt = dN/dt|_L - nS = dN/dt|_L - P_{ult}S/kT = 0.$$

Trong điều kiện bão hòa $P \rightarrow P_{ult}$ (áp suất tối thiểu), do đó:

$$P_{\text{ult}} = \frac{kT \left(\frac{dN}{dt} \Big|_L \right)}{S}. \quad (4.9)$$

ng d ng. Cho r ng, chuông chân không có m t khe h nh v i d n là 10^{-4} l/s. H i dòng các phân t khí l t vào trong b m có l n là bao nhiêu? M t khí t i nhi t phòng và áp su t khí quy n là:

$$n = \frac{760 \text{ Torr}}{\left(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \right) \times 298 \text{ K}} = 2,46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}.$$

Khi ó:

$$\frac{dN}{dt} = \left(10^{-4} \text{ l/s} \right) \times 2,46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} = 2,46 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}.$$

Gi s dùng b m chân không k trên, h i khi có khe h nh v y thì áp su t t i h n c a h chân không t c là bao nhiêu?

Áp d ng công th c (4.9), ta có:

$$P_{\text{ult}} = \frac{1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298 \text{ K} \times 2,46 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}}{56001 \text{ l/s}} = 1,36 \times 10^{-5} \text{ Torr}.$$

■

4.2.2. Dòng hút khí

Khái ni m hút khí c s d ng cùng v i các bi u th c a t c b m và d n khí tính dòng khí và mô hình hóa ng h c b m và các h chân không. Nhìn chung, khái ni m hút khí là r t ph bi n, nh ng vì c gi i thích ý ngh a và s óng góp c a nó vào các bi u th c trong ng h c h t khí, th m chí trong c k thu t chân không thì v n còn r t h n ch .

D nh n th y r ng, t c thay i c a s l ng các phân t khí trong chuông có liên quan v i áp su t c a chuông. làm rõ v n này, chúng ta s d ng các nh lu t khí lý t ng cho h chân không, v i gi thi t chúng ta ang có m t h cân b ng (áp su t và nhi t ng nh t, ngay c g n khu v c b m và l h ng). Trong tr ng h p này, chúng ta có:

$$\frac{d(PV)}{dt} = \frac{d(NkT)}{dt}. \quad (4.10)$$

Vì thể tích của buồng và nhiệt độ là không thay đổi, ta có:

$$V \frac{dP}{dt} = kT \frac{dN}{dt} = kTJ. \quad (4.11)$$

Về bên trái của biểu thức trên mô tả dòng hút khí của hệ chân không, khi áp suất trong hệ này có giá trị dương:

$$Q_c = V \frac{dP}{dt}. \quad (4.12)$$

Theo quy định của Hội Chân không Hoa Kỳ (American Vacuum Society) thì dòng hút khí được định nghĩa là “là một lượng khí trong hệ được chuyển từ thể tích - áp suất qua một thời điểm nào đó trong một đơn vị thời gian, tính như thể tích”. Như vậy, dòng hút khí thực chất chính là tích của dòng phân tử (dN/dt) và kT . Biểu thức bên phải của (4.11) thể hiện rằng vì dòng hút khí có giá trị dương trong trường hợp phân tử khí từ bên ngoài lọt vào buồng:

$$Q_L \equiv kTJ_L. \quad (4.13)$$

Chúng ta thấy, dòng các phân tử khí lọt vào trong buồng qua khe hở (J_L) được chuyển cho khe hở này, nhưng dòng hút khí của khe hở lại chính là giá trị của dòng này nhân với kT .

Thật vậy chúng ta cũng có thể áp dụng khái niệm dòng hút khí cho một máy bơm trong hệ chân không. Dòng hút thoát ra từ hệ chân không như máy bơm có xác định bởi biểu thức:

$$Q_p \equiv kTJ_p = SP. \quad (4.14)$$

Giá trị Q_p nhận giá trị dương trong trường hợp các phân tử khí bị hút vào bơm (nếu có thể xảy ra ngược lại, khi các phân tử khí bị hút ngược lại vào buồng, do vận chuyển ngược lại sai quy trình ống mẫn chân không. Trong trường hợp này vì trong bơm có một khu vực tán xạ có sẵn ở chân không, cho nên dù bị hút vào buồng. Hiện tượng này gọi là

“s c d u”, s c s c d u th ng không x y ra i v i các h chân không hi n i, trong ó các van chu trình c thì t k ho t ng t ng theo úng quy trình óng và m h chân không, k c khi có s c m t i n t ng t.

Cu i cùng, dòng hút khí qua các c u trúc nh ng, mà i l ng c tr ng c a nó là d n C_t , c bi u di n b ng công th c:

$$Q_t \equiv kTJ = kTC_t \Delta n = C_t \Delta p. \quad (4.15)$$

Bi u th c (4.15) hoàn toàn t ng t bi u th c v nh lu t ôm trong m ch i n. Các i l ng c tr ng cho m t c u trúc d n khí nh dòng hút khí, chênh l ch áp su t và d n khí có th so sánh t ng t v i các i l ng v t lý trong m t m ch i n nh dòng i n, hi u i n th và d n c a i n tr .

ng d ng. Tính dòng hút c a khe h trong thí d trên.

Áp d ng công th c (4.15), ta có:

$$\begin{aligned} Q_L &= (1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \times 298 \text{ K} \times 2,46 \times 10^{18} / \text{s} \\ &= 7,6 \times 10^{-2} \text{ Torr.l/s.} \end{aligned}$$

■

T công th c (4.15) chúng ta nh n th y dòng hút c a m t v t rò hay l h ng nói chung thay i theo nhi t , M c dù s l ng các phân t l t vào chuông không thay i.

4.2.3. d n c a h chân không

Chúng ta bi t r ng, m t h chân không bao gi c ng bao g m các b ph n t máy b m n chuông chân không, các h th ng van chu trình, các u và c n i, van x khí, ... Chúng liên k t v i nhau thành m t h kín khi v n hành t c môi tr ng trong chuông có áp su t th p nh t (t c là chân không cao nh t có th). Nh v y, d n c a h chân không ph i là d n hi u d ng, t c là d n t ng t các d n c a t ng c u trúc chi ti t, thí d cá c van n i ti p nhau hay các ng n i song song. Gi ng nh trong k thu t i n, các i n tr c m c n i ti p hay song song s có i n tr t ng h p c a

toàn m ch. Tuy nhiên, v n l p bi u th c v d n cho toàn h chân không là không th , b i vì chúng ta không có d ki n c n thì t i v i t ng c u trúc c a các b ph n d n khí. hi u m t cách khái quát, d i ây chúng ta xem xét thí d c th .

Nh trong ch ng 2, chúng ta ã nh n c bi u th c v d n cho hai c u trúc c b n là ng d n và l h ng hai ch dòng khí là ch nh t và ch phân t (Knudsen). Thí d , d n c a m t ng dài, t ng ng ch nh t và ch Knudsen là $C_{m,tube} = \pi \cdot a^2 (2v_{av} a / 3L)$ và $C_{v,tube} = (\pi \cdot a^4 / 8\eta kTL) P_{av}$. Rõ ràng, khi dài c a ng b ng 0 thì bi u th c u không còn có ý ngh a. i u này trên th c ti n là không úng. Kh c ph c khó kh n này chúng ta c n a vào khái ni m d n t ng h p c a m t h có c u trúc d n khí, mà ít nh t trong ó có c ng và l h ng, i u mà trên th c t bao g i c ng x y ra. Khi ó chúng ta có bi u th c v d n t ng h p trong c u trúc m c n i ti p là:

$$1/C_{total} = 1/C_{tube} + 1/C_{oriff}. \quad (4.16)$$

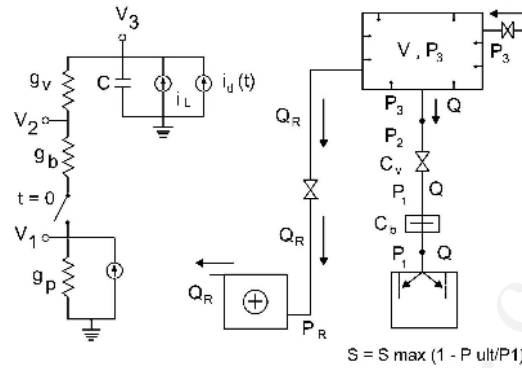
Công th c trên ã c ki m ch ng, úng cho hai tr ng h p c bi t là ng r t dài ho c r t ng n. Còn trong tr ng h p trung gian thì nó không còn úng v nh l ng. ã có nhi u tác gi c g ng gi i quy t v n này m t cách tri t , nh ng k t qu nh n c c ng ch phù h p cho t ng c u trúc d n khí c th . i u ó ch ng t tính ph c t p c a ng h c ch t khí trong các h chân không th c, mà d i ây chúng ta s xem xét các c tính ng h c c b n c a nó.

4.3. c tính chung c a h chân không

4.3.1. Các khái ni m ng h c c b n

M t mô hình g n th c t c a m t h chân không c mô t trên hình 4.7. thu n ti n theo d i, trong s này chúng ta coi t t c các khe h nh không mong mu n có tác d ng nh m t van thông v i không khí, g i t t là “van thông”. Dòng hút c a van thông c ký hi u là Q_L , i l ng này h u nh không i, ch ng nào áp su t trong chuông $P_3 \ll 1$ at. Trong h còn có b y (n c ho c nit l ng) và vách ng n b m khu ch tán v i chuông. Chúng

circuit bị ngắt là C_b và C_v . Máy bơm có các bơm thể tích là S, nhúng vào chân không, có các bơm hiệu dụng. Bởi vì, ngoài các bơm còn phải tính đến các rò rỉ và van vách ngăn, do đó $S_{\text{eff}} < S$. Bơm này có áp suất tối thiểu là P_{ult} , giá trị của áp suất này sẽ thay đổi khi đóng các van thông.



Hình 4.7. Mô hình các thành phần chân không (phải) và sơ đồ mạch điện (trái)

Tiếp theo, chúng ta sẽ thấy hiện tượng khuếch tán các chi tiết trong buồng và thành trong các buồng. Hiện tượng khuếch tán là quá trình các các hạt di chuyển trên bề mặt thành buồng. Các hạt khác nhau ghi trên bề mặt chân không. Để theo dõi khi phân tích nguyên lý làm việc của chân không và các khái niệm về chênh lệch áp suất, dòng khí, dòng khí, chúng ta sẽ xem xét các thành phần của mạch điện của circuit bị ngắt, dòng điện và dòng. Cần lưu ý, đây không phải là sơ đồ mạch điện cho mạch điện chân không này. Dòng hút của “van thông” là không, trong khi quá trình khuếch tán cho ta dòng hút thay đổi theo thời gian phụ thuộc vào lịch sử khuếch tán của chân không. Trên hình 4.7 quá trình khuếch tán không miêu tả bằng một ký hiệu nào, trên thực tế dòng hút của quá trình này là rất bé, coi như bằng 0.

So sánh với mạch điện, thời điểm đóng công tắc ($t = 0$) là tương đương với thời điểm mở vách ngăn (bơm khuếch tán vào buồng)

bật u hút chân không cao trong chuồng (cho rằng lúc này chuồng đã hút chân không sạch nên mọi lúc thì thế).

Có bốn tỉ lệ trong hệ này là P_1, P_2, P_3 và Q . Các phương trình tổng quát mô tả quá trình biến đổi là:

$$V \frac{dP_3}{dt} = -kT \frac{dN_a}{dt} + Q_L - Q, \quad (4.17)$$

$$Q = C_v (P_3 - P_2), \quad (4.18)$$

$$Q = C_b (P_2 - P_1) \quad (4.19)$$

và:

$$Q = SP_1 = S_{\max} \left(1 - \frac{P_{\text{ult}}}{P_1} \right) P_1. \quad (4.20)$$

$N_a(t)$ là tổng số các phân tử bị hấp thụ bên trong chuồng. Vì thế, chúng cho đóng góp vào dòng hút của quá trình khuếch tán là $-kT dN_a/dt$. Từ lý thuyết hấp thụ và khuếch tán, có thể thấy rằng khuếch tán có tính bất đẳng thức tại các hấp thụ trên thời gian lưu trú (τ) của phân tử bị hấp thụ. Do đó, nhìn chung, khuếch tán là một quá trình hỗn loạn tính ngẫu nhiên. Thời gian lưu trú là khoảng thời gian trung bình mà các phân tử bị hấp thụ lại trên bề mặt cho đến khi chúng tích lũy năng lượng thoát khỏi bề mặt y (khuếch tán). Vì thế, khi vượt qua hấp thụ ngẫu nhiên thì tốc độ khuếch tán là:

$$\frac{-dN_a}{dt} = \frac{N_a}{\tau}, \quad (4.21)$$

(Chính xác hơn, vế phải của biểu thức này còn có thêm tỉ lệ nghịch là tích $-\alpha_s z A_c$, nhưng vì tích này có dạng rỗng, cho nên có thể bỏ qua). Vì thế, số phân tử bị hấp thụ giảm theo hàm mũ:

$$N_a(t) = N_a(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.22)$$

Cuối cùng, N_a càng giảm thì càng quá mức và do đó có thể bỏ qua được. Sau khoảng thời gian hút chân không bằng bề mặt khuếch tán (hay bề mặt tu c-bô) thì áp suất cực tiểu (gần van ngậm) cân bằng với áp suất tĩnh của

bơm (P_{ult}) do đó dòng hút $Q \rightarrow 0$ (xem phần trình (4.20)). Trong trường hợp này trên thiết bị dòng hút SP_{ult} và nhiệt độ duy trì trạng thái cân bằng áp suất trong buồng. Lúc này dòng khí đi hút có thể xem như dòng đi vào i_{ult} trong sơ đồ mạch điện (dòng đi qua cặp ngưng tụ ngưng tụ).
 Do vậy chúng ta có thể tính được hiệu suất S_{eff} . Trong thực tế, chúng ta thì tính hiệu suất cho dòng đi vào (C_{eff}) của cấu trúc hệ thống - van ngưng tụ. Trong trường hợp này, tính hiệu suất trong trường hợp bơm chân không hai nhiệt độ, sẽ là tổng hợp của hai dòng có thể ngưng tụ và bay, cụ thể là:

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_b} + \frac{1}{C_v}, \quad (4.23)$$

hay:

$$C_{eff} = \frac{C_b \times C_v}{C_b + C_v}. \quad (4.24)$$

Bây giờ chúng ta tính được hiệu suất của thiết bị P_1 tại giá trị bơm P_{ult} . Có thể thấy rằng, dòng hút của hệ thống ngưng tụ và bay ngưng tụ dòng hút của bơm, nghĩa là $C_{eff}(P_3 - P_1) = S(P_1 - P_{ult})$. Lúc này P_{ult} là một giá trị so với P_3 và do đó ta sẽ coi P_{ult}/P_3 không đáng kể và có thể viết: $P_1/P_3 = C_{eff}/(S + C_{eff})$.

Tính hiệu suất của cấu trúc gồm thiết bị bơm chân không, bay và ngưng tụ sẽ xác định được như sau:

$$S_{eff}P_3 \equiv SP_1, \quad (4.25)$$

vì thế:

$$S_{eff} = \frac{SC_{eff}}{S + C_{eff}}. \quad (4.26)$$

Nói cách khác, tính hiệu suất của một hệ thống bơm chân không và tính các cấu trúc dòng khí thì tính được hiệu suất bơm ngưng tụ chân không.

Công th c tính t c b m c a h u h t các máy b m chân không cao c p, thí d b m tu c-bô phân t t i vùng áp su t g n t áp su t t i h n có d ng:

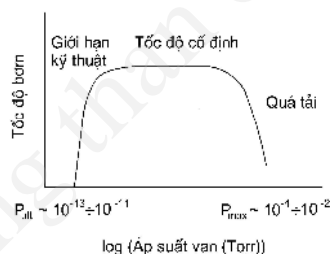
$$S = S_{\max} \left(1 - \frac{P_{\text{ult}}}{P_p} \right), \quad (4.27)$$

trong ó P_p là áp su t h i cân b ng nhi t t i nhi t làm vi c c a b m. i u này c minh h a trên hình 4.8. Khi áp su t t giá tr t i h n thì t c b m gi m xu ng b ng 0.

Áp su t t i h n $P_{3,\text{ult}}$ c a chuông b nh h ng b i các khe h hay l rò khí, n u nh Q_L là l n so v i SP_{ult} . tính giá tr c a i l ng áp su t này, chúng ta gi thi t r ng h hút chân không ang tr ng thái t nh. Dòng hút c a l rò cân b ng v i dòng hút c a b m, ngh a là $Q_L = S_{\text{eff}} P_{\text{ult}}$. Vì th :

$$P_{3\text{ult}} = \frac{Q_L}{S_{\text{eff}}}. \quad (4.28)$$

M c dù th tích c a chuông chân không óng m t vai trò nh t nh trong quá trình b m chân không, nó không nh h ng n i l ng áp su t t i



Hình 4.8. T c b m ph thu c áp su t c a h chân không

h n nh v a nh n c. Trong tr ng h p áp su t trong chuông (P_3) r t th p thì Q_L h u nh không ph thu c vào áp su t này, và vì th có th th y $Q_L = C_L \times lat$. C ng c n nh n m nh r ng C_L chính là d n khí c a m t c u trúc c tính theo ch Knudsen hay dòng nh t là tùy thu c vào di n tích c a b m t l rò (kích th c c a l h ng).

4.3.2. Các hiện tượng khếch tán, nhả khí và thẩm thấu

Trong hầu hết các hệ chân không cao, chúng ta quan sát thấy quá trình hút chân không bị hạn chế do khếch tán. Hiện tượng này xảy ra chỉ sau vài giây kể từ khi màng ngưng tụ và có thể tiếp diễn trong vài giờ, thậm chí trong vài tuần lễ. Sự thay đổi áp suất trong buồng theo thời gian phụ thuộc rất nhiều vào quá trình khếch tán, biến đổi thành buồng hay các chỉ tiêu kỹ thuật khác trong buồng. Hành vi khếch tán có thể mô tả qua phương trình liên hệ giữa dòng hút do khếch tán và dòng do bơm chân không. Gọi N_a là tổng số phân tử khếch tán, ta có:

$$-kT \frac{dN_a}{dt} = S_{\text{eff}} P_3. \quad (4.29)$$

Vì thế:

$$P_3 = \frac{-kT}{S_{\text{eff}}} \times \frac{dN_a}{dt} = \left(\frac{kT}{S_{\text{eff}}} \right) \left(\frac{N_a(0)}{\tau} \right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right). \quad (4.30)$$

Vì mật độ tích tụ buồng và tốc độ bơm cho trước thì quá trình khếch tán làm cho thời gian bơm chân không tăng lên rất nhiều, thậm chí hàng chục thời gian dự kiến tính toán từ các dữ kiện thực nghiệm.

Giá trị ban đầu của N_a (tức là hàm biến đổi) phụ thuộc vào nguên gốc trạng thái môi trường của hệ chân không (tức là vì buồng chân không có các hút sơ cấp liên tục, nên chân không cao hay thông với môi trường bên ngoài, ...). Nếu ta thêm dòng khí nitơ khô thổi vào trong buồng, hiện tượng này có tác động thúc đẩy quá trình khếch tán diễn ra nhanh hơn, giảm thời gian lưu trữ của các phân tử khếch tán. Trong sơ phân tử khếch tán thì hiện tượng có thời gian lưu trữ (τ) trên bề mặt của thành buồng dài nhất. (Vì vậy yêu cầu hệ chân không mini hóa thì tối thiểu hai bước: một bước ngưng tụ chính xác bay, một bước ngưng tụ thao tác bám vào và lấy mẫu ra. Như thế sẽ tránh các hiện tượng hiện có các tạp chất khí khác không khí lọt vào buồng). Khếch tán là một quá trình hoạt tính nhiệt, cho nên quá trình hút chân không có thể ngừng tạm thời khi thành buồng nóng lên. Có thể thấy hiện tượng óng nóng cách sử dụng ngưng tụ làm nguội

chuông có p n c nóng vào quanh chuông trong khi hút chân không s c p.

Còn có các quá trình vật lý khác có đóng vai trò quan trọng như hình lên h chân không th c. Thứ nhất, đó là hiện tượng *nh khí*. Nh khí là quá trình khuếch tán m t s khí t trong vật li u dùng ch t o chuông và các chỉ t t khác ra kh i b m t r i chúng l i tr i qua quá trình kh h p ph . Khí nh th ng th y i v i chuông ã làm s ch (t c là ã lo i tr h i n c) là H_2 , CH_4 , CO và CO_2 . Các do ng chân không hay các vật li u cao su th ng nh khí CH. Thứ hai, đó là hiện tượng *th m th u* - hi n t ng th ng th y i v i m t h chân không cao, c bi t l à siêu cao (áp su t d i 10^{-8} Torr). Th m th u là quá trình xuyên th ng v t r n c a m t s ch t khí c bi t, thí d hi n t ng He xuyên th ng th y tinh hay th y tinh h u c ã quan sát th y th ng xuyên. V i kh n ng y th m th u ã t o ra “l h ng” có kích th c vi mô (ng kính l h ng g n b ng kho ng cách gi a các nguyên t), l h ng này c ng có d n khí nh t nh. Vì kích th c c a nó r t nh , cho nên dòng hút khí c a các l h ng này có th coi là i l ng không i.

4.3.3. o chân không và n v áp su t

a) u o chân không

theo dõi quá trình hút chân không (o áp su t trong h chân không) ng i ta s d ng các u o chân không. Kích th c (ng kính ngoài) c a các u o này c ch t o phù h p v i kích th c (ng kính trong) c a ng thông ra ngoài trên các b ph n c a h chân không, thí d c n i b m s c p v i b m khuếch tán, n i khuếch tán v i chuông và ngay trên thành chuông. Gi a u o và ng thông còn có rãnh hình xuy n ng tr c t do ng chân không, b ng cách v n c hãm do ng cao xu hay do ng ng c ép ch t n m c kín c a chuông t m c chân không cao ho c siêu cao. (Ngày nay trong h chân không siêu cao ng i ta ch dùng do ng làm b ng ng , s d ng m t l n tránh hi n t ng nh khí ho c th m th u nh ã nói ph n trên).

Hình này có hai loại u o chân không thông dụng nhất và các số đo là u o nhiệt và u o ion. u o nhiệt làm việc theo nguyên lý sau. dòng nhiệt của khí còn lại trong chuồng ph thu vào áp suất của chuồng.

u o nhiệt có cấu tạo khác nhau, nó gồm b n chân kim loại kín chân không. Các u phía ngoài c u vào ngu n dòng và m ch i u khi n. Hai trong b n u bên trong c g n s i t làm b ng wolfram hoặc platin, hai u còn lại có cấu tạo nh m t can nhiệt, n i x y ra hi u nhiệt i n (hình 4.9a). Nhiệt của s i t truyền sang cho u can nhiệt, chúng ta nh n c s c i n ng t ng ng v i s chênh l ch nhiệt gi a u nóng c a can nhiệt và u l nh là nhiệt phòng.

Thuyết ng h c ch t khí, chúng ta ã th y dòng nhiệt truyền qua m t m t ph ng c tính b ng công thức:

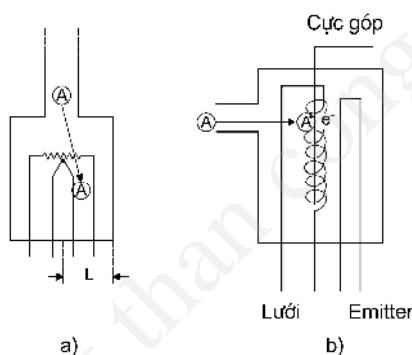
$$j_i = -z \left(C_p / N_o \right) (dT/dy) \lambda.$$

Khi áp suất trong chuồng giảm từ 760 Torr xuống 50 Torr dòng nhiệt của khí giảm mạnh. Để áp suất thấp hơn nữa, khi mà quãng ng t do c a ch t khí l n h n r t nhi u kho ng cách gi a hai thành ng i dĩ n c a u o (L) thì ph ng trình c a dòng nhiệt truyền i trong ch dòng phân t s có dạng:

$$j_i = -z \left(C_p / N_o \right) (dT/dy) L. \quad (4.31)$$

Nh v y, dòng nhiệt chỉ còn ph thu vào áp suất thì hi n trong công thức c a t n suất và ch m $z = (P/2\pi mkT)^{1/2}$. Đó ó, khi áp suất giảm, dòng nhiệt cũng giảm làm cho nhiệt c a can nhiệt, nghĩa là s c i n ng c a nó cũng giảm theo. Trên v c a các u o nhiệt u có ghi giá trị dòng t c n thi t (thí d , v i u o đo CHLB Nga s n xu t mà v làm b ng kim loại, dòng t c n t là 128 mA, i v i u o có v b ng th y tinh, dòng t là 110 mA). Bán kèm theo u o nhiệt là b ng hoặc ng cong chu n cho bi t giá trị s c i n ng (mV) ng v i áp suất t c. chính xác c a u o này ch t yêu c u v i d i áp suất c n o trong kho ng t 10^{-3} - 1,0 Torr. Khi áp suất giảm hơn nữa thì dòng nhiệt của ch t khí d t tr ng thái bão hòa, không còn ph thu vào áp suất.

ở áp suất thấp hơn 10^{-3} Torr, người ta sử dụng nguồn ion. Sơ cấu của nguồn ion được trình bày trên hình 4.9b. Nguyên lý hoạt động của nguồn ion cũng dựa trên biến chất và chemica khí còn diễn ra trong chuồng. Các nguyên tố và chemica cùng với tác nhân phát xạ từ emitter của nguồn làm cho một phần nguyên tố bị ion hóa. Dòng ion được phân ánh xạ ion sinh ra trong chuồng chân không mà một nửa thì đi vào một khí đi trong chuồng. Một khí đi vào với áp suất. Do đó áp suất càng giảm thì dòng ion càng thấp. Tuy áp suất còn khá cao thì nhiệt độ và chemica các nguyên tố còn rất lớn, do đó dễ làm cháy các góp. Cho nên khi chế tạo máy chân không, trước khi bắt đầu nguồn ion chúng ta cần kiểm tra một chân không để ngăn ngừa hiện tượng này. Kết quả của hai nguồn nhiệt và ion một đường của áp suất trong buồng chân không có thể là từ 10^{-11} Torr.



Hình 4.9. Nguồn chân không siêu cao:

- a) nguồn nhiệt
b) nguồn ion

b) Đơn vị áp suất

Trong hệ đơn vị quốc tế (hệ SI) đơn vị áp suất cơ bản là pascal (tức là 1 N/m^2): “Pascal bằng một áp suất sinh ra từ lực 1N tác động đều trên diện tích một mét vuông”. Tuy nhiên trong thực tiễn, người ta còn sử dụng các đơn vị áp suất khác nhau do thói quen của từng người và từng công việc, thí dụ trong y sinh dân

đơn vị, áp suất hay đơn vị nói chung là atmophe (At), trong khoa học kỹ thuật thì dùng đơn vị là bar, milimét c thủy ngân, trong kỹ thuật chân không hay đơn vị Torr,... Trên bảng 4.2, các đơn vị áp suất chuyển đổi sang pascal.

Bảng 4.2. Đơn vị áp suất tính theo pascal.

Đơn vị áp suất	Tính theo Pascal (Pa)
1 Atmosphe (at)	$1,01 \times 10^5$
1 Torr	133
1 mmHg	133
1 Bar	10^5

nguồn:
thực tiễn

Trong
nguồn

ta cần biết bay màng nhôm lên thủy tinh làm gương phản xạ cao (phản xạ tới bề mặt sóng dài không dưới 99,5%), nguồn trong hướng sóng laser. Màng nhôm cần biết bay trong môi trường áp suất từ 1×10^{-6} Torr. Cho biết, bề mặt chân không lúc bay và áp suất tương ứng tính theo đơn vị pascal. Áp suất từ 1×10^{-6} Torr nằm trong dải chân không từ 10^{-5} đến 10^{-9} Torr, vì thế cần gì là chân không cao. Vì vậy đơn vị pascal, ta có:

$$1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \times 133 \text{ Pa/Torr} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa.}$$

■

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

- Môi trường chân không là gì, làm thế nào có chân không cao 10^{-5} Torr, 10^{-7} Torr và 10^{-12} Torr
- Liên hệ tính toán ngược để đo độ dẫn điện và độ dẫn điện của môi trường chân không; nguyên lý mạch hút chân không?
- Giải thích cách đo chân không sơ cấp và cao cấp dựa trên lý thuyết vận động khí?
- Nêu ưu nhược điểm của chân không cao, những yêu cầu kỹ thuật khi thiết kế và chế tạo chân không cao đến 10^{-10} Torr?

này có nghĩa là cân bằng hơi nước ở nhiệt độ áp suất P đã cho. Trên cơ sở lý thuyết và thực nghiệm như trên, có thể nhận thấy sự phân bố dN_e của bay hơi từ bề mặt điện tích của bề mặt A_e trong môi trường chân không gian bằng với sự phân bố của các phân tử trong môi trường khí (1s) tại áp suất P_{eq} và sự phân bố của pha hơi quay ngược lại tại áp suất P :

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = (2\pi mkT)^{-1/2} (P_{eq} - P), \quad \text{với } n \text{ tính là } \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}. \quad (5.1)$$

Hertz là người đầu tiên đưa ra phương trình trên. Giá trị của các hằng số bay hơi xác định thực nghiệm có sai số đến 10%. Nguyên nhân của hiện tượng này Knudsen cho rằng có sự phân bố của các phân tử khi va chạm với bề mặt hóa hơi đã quay ngược lại (phản xạ) mà không hòa nhập vào pha lỏng. Do đó, có một phần các phân tử mà chúng đã đóng góp vào áp suất hơi (các phân tử bị hóa hơi), nhưng lại không tham gia vào nhóm các phân tử chuyển từ pha lỏng sang pha hơi. Do đó trong công thức (5.1), vế phải cần bổ sung hệ số α_v . Hệ số này xác định sự gia tăng hằng số bay hơi trong chân không như thế nào và thực tế tính toán bằng lý thuyết dựa trên công thức này. Vì thế, phương trình mô tả hằng số bay hơi có dạng chính xác hơn là:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = \alpha_v (2\pi mkT)^{-1/2} (P_{eq} - P).$$

Phương trình này được gọi là phương trình Hertz-Knudsen. Trong thí nghiệm quan sát thấy rằng hằng số bay hơi Knudsen cũng đã phát hiện rằng lượng của hằng số bay hơi phụ thuộc rất nhiều vào sự chênh lệch bề mặt nhiệt độ. Trong trường hợp bề mặt chất bay luôn cân bằng nhiệt độ (không có tiếp xúc với pha hơi) thì dòng phân tử ngược lại có thể coi bằng 0, do đó chúng ta nhận được hằng số bay hơi như sau:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = (2\pi mkT)^{-1/2} P_{eq}. \quad (5.2)$$

5.1.2. Bay hơi do sự thoát phân tử

Langmuir là người đầu tiên chứng minh phương trình Hertz-Knudsen áp dụng cho hầu hết cho trường hợp các phân tử bay hơi từ một bề mặt do các phân tử

Trong thí nghiệm, ông đã dùng dây wolfram có thể bay trong bình thủy tinh hút chân không. Ông phát hiện ra rằng, dưới áp suất thấp hơn 1 Torr, tốc độ bay của wolfram tăng theo giá trị bình phương của nhiệt độ trong trường hợp bề mặt bay nằm trong trạng thái cân bằng với pha hơi của wolfram. Trong quá trình bay, trạng thái rắn đã không quan sát thấy hiện tượng ngưng tụ các phân tử hình thành trong quá trình bay pha lỏng. Vì vậy, ông đã nhận được giá trị cao của tốc độ bay hoàn toàn trùng với kết quả tính toán từ phương trình (5.2). Khi bị mất dần trọng lượng của dây wolfram có thể tính ra tốc độ bay, và từ đó, xác định áp suất hơi của wolfram trong quá trình bay tại nhiệt độ hóa hơi. Dựa trên thực nghiệm, tốc độ bay trọng lượng của dây wolfram trong khoảng thời gian bay dài chính là tốc độ bay tính theo khối lượng. Tốc độ này bằng tích của dòng phân tử hóa hơi (tức là tần suất va chạm) và khối lượng của phân tử. Do vậy, chúng ta có phương trình biểu thức tốc độ bay theo khối lượng phụ thuộc vào áp suất như sau:

$$\Gamma = m \frac{dN_e}{A_e dt} = z \times m = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P_{eq} \quad (5.3)$$

Nếu biết áp suất tính theo Torr, chúng ta có:

$$\Gamma = 5,834 \times 10^{-2} \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} P_{eq}, \quad \text{với đơn vị tính: g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Giả thiết khối lượng vật chất bay trong khoảng thời gian cho trước là M_e , chúng ta có:

$$M_e = \iint_{t A_e} \Gamma dA_e dt. \quad (5.4)$$

Nếu có thể giả thiết tốc độ bay không đổi trong suốt quá trình bay và cho rằng tốc độ bay là hằng số trên toàn bộ bề mặt, chúng ta có thể xác định tốc độ bay thực nghiệm. Sử dụng công thức (5.3), có thể tính áp suất hơi của vật liệu bay. Thực nghiệm cho thấy, tại áp suất $P_{eq} = 10^{-2}$ Torr, tốc độ bay của hầu hết các nguyên tố (không tính thủy ngân) có giá trị cỡ $10^{-4} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Quá trình chuyển pha khi vật bay từ bề mặt rắn do nhúng trên bề mặt là chuyển pha Langmuir hay còn gọi là bay tự do. Nói chung, nếu khi nhiệt độ thí nghiệm thấp mà $\alpha_v = 1$ (tức là bay tự

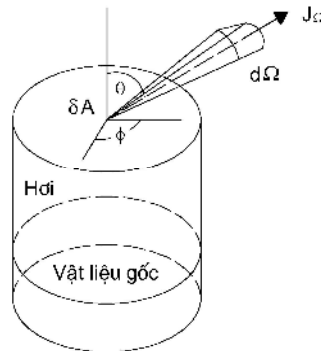
giá trị α_v) là rất khó thể hiện. Knudsen là người đề ra phương pháp bay trong buồng kín có biết thể tích này để giá trị gần bằng 1. Trong phương pháp Knudsen, số bay xảy ra trong quá trình thoát phân tử từ thể tích của một thể tích nhất định. Thể tích này thể hiện trong một hình trụ có một thể tích nhỏ hơn trên, hình này trong kỹ thuật chân không gọi là *bình Knudsen*. Cấu tạo của bình Knudsen (hình 5.1) như sau:

1. Trong bình có pha lỏng và hơi ở trạng thái cân bằng.
2. Quãng đường do trong bình là hình trụ bán kính l hình.
3. Một thể tích làm thí nghiệm.
4. Bán kính l hình phụ thuộc vào vị trí của cách thể tích (nhiệt độ phân tử hình thành thành màng).
5. Bề dày màng trên của bình phụ thuộc hình trụ bán kính l hình (tức là bề dày của thành hình trụ coi như vô cùng nhỏ).

Chúng ta phân tích các điều kiện trên. Điều kiện thứ nhất là một bộ các phân tử trong bình có phân bố tốc độ Maxwell-Boltzmann và nhiệt độ cân bằng nhiệt độ của pha lỏng và hơi ở trạng thái cân bằng áp suất trong bình. Điều kiện thứ hai là một bộ đồng các phân tử thoát ra khỏi bình tuân theo định luật Knudsen. Điều kiện thứ ba là ở trạng thái cân bằng có cấu hình phẳng, không phải hình trụ hay hình cầu. Điều kiện thứ tư là một bộ vì các phân tử va chạm nhau trên mặt của bình là ít nhất nên duy nhất. Cuối cùng, điều kiện thứ năm cho thấy không có hiện tượng phản xạ hay phát xạ của các phân tử thành của bình. Với bình Knudsen, chúng ta có thể nhận thấy các chùm phân tử bay thẳng từ buồng bay ra ngoài mà hầu như không va chạm nhau trên quãng đường bay. Bình này có một bộ số bay tự do, trong điều kiện gần lý tưởng và do đó tốc độ bay có thể đạt giá trị lớn nhất. Khi $\alpha_v = 1$ và nếu diện tích thể tích bay bằng A_e thì tốc độ phân tử thoát ra từ bình Knudsen trong 1 giây là:

$$A_e (2\pi mkT)^{-1/2} (P_{eq} - P).$$

Trên đây đã mô tả cấu tạo của bình Knudsen lý tưởng. Trên thực tế, vì nhiều nguyên nhân, các bình bay không thể đáp ứng các điều kiện của bình lý tưởng. Một trong các điều kiện khó khăn nhất là làm thế



Hình 5.1. Sơ đồ cấu tạo bình thoát phân tử (bình Knudsen)

nào có thành bình ngưng n m c h u nh không có bề dày (nói cách khác là bề dày của bình pha cùng thể tích không cách gì là các phân tử bay). Do vậy, vì ở các bình có bề dày nhất định thì pha ngưng ngưng mô tả quá trình thoát phân tử n c b sung thêm h s h i u ch nh. Có c h s này c n ph i s d ng các pha ngưng ngưng liên quan n d n c a các c u trúc d n khí t h p bao g m c l h ng và ng. Ngay nh i v i các l h ng không có hình d ng chu n thì gi i bài toán v d n khí c ng ã r t ph c t p, i u này òi h i áp d ng các ch ng trình tính toán b ng máy tính v i v i c mô hình hóa và mô ph ng các c u trúc d n khí sát v i th c t nh t.

5.1.3. Các c ch b c bay

Nh trên chúng ta ã bi t, h s α_v c a vào pha ngưng ngưng Hertz-Knudsen chính xác hóa bi u th c v t c b c bay cho ph ù h p v i th c t , α_v là h s ph n ánh xác su t ph n x c a các phân tử h i t b m t n i x y ra quá trình b c bay. Trong nhi u tr ng h p c th , h s này có th c g i là h s ng ng t (α_c), nó xác nh t s gi a các phân tử ng ng t trên b m t và t ng s phân tử va ch m v i b m t. Quá trình b c bay t pha l ng và pha r n có nh ng c i m khác nhau. D i ây trình bày nh ng nét c b n v c ch b c bay trong hai quá trình này.

a) Bay h i t pha l ng

Trong mô hình n gi n áp d ng cho quá trình b c bay thì pha ng ng t c xem nh m t h dao ng mà trong ó các phân tử b m t c a nó c liên k t b i n ng l ng b c bay nh t nh (E_v). Cho r ng quá trình pha l ng chuy n thành pha h i b t u t th i i m mà n ng l ng dao ng c a phân tử trên b m t t và v t i l ng E_v . Ngoài ra, gi thi t r ng t c các nguyên tử b m t có cùng m t n ng l ng liên k t và xác su t b c bay. Trên c s mô hình này Polanyi và Wigner ã ánh giá i l ng xác su t b c bay (p) là:

$$p = \frac{2E_v}{kT} \times \gamma \times \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \quad (5.5)$$

trong đó γ là tần số dao động của phân tử trên bề mặt. Một cách chính xác hơn, khi mô tả trạng thái phân tử trên bề mặt có thể sử dụng phân bố Maxwell theo năng lượng và phân bố không gian liên quan dao động quanh vị trí cân bằng của phân tử. Quá trình bay xảy ra khi mà các phân tử dao động lệch khỏi vị trí cân bằng với tần số bằng hoặc lớn hơn năng lượng bay. Sử dụng mô hình này cho phép nhận xét về tốc độ bay của phân tử trong điều kiện tích và thời gian là:

$$p = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \times \frac{Q_v}{Q_c} \exp \left(-\frac{E_v}{kT} \right), \quad (5.6)$$

trong đó Q_v và Q_c tương ứng là các hàm thống kê của pha hích và pha không hích. Phương trình (5.6) hoàn toàn có thể nhận được từ thuyết động học chất khí, bằng cách thay xác suất bay bằng tích phân của phân bố bay $dN_e / N_e dt$ và thay bằng $(kT / 2\pi m)^{1/2}$ từ công thức tính v_{av} (2.15), nhận được công thức minh chứng:

$$\frac{Q_v}{Q_c} \exp \left(-\frac{E_v}{kT} \right) = \frac{N}{V}.$$

Do vậy phương trình (5.6) có thể coi là tần số dao động với phương trình Hertz-Knudsen khi mà tốc độ bay có giá trị lớn như thế (xem phương trình (5.2)). Thực nghiệm cho thấy rằng phân bố bay với mô hình phân tử dao động phù hợp cho pha lỏng trong đó quá trình bay xảy ra do sự trao đổi các nguyên tử riêng biệt với pha hích phân tử. Hầu hết kim loại nóng chảy áp dụng với mô hình mô tả trên. Hơn nữa $\alpha_v = 1$ cũng có thể thực nghiệm kiểm chứng, thí dụ khi bay thủy ngân, kali hay beri nóng chảy. Tuy nhiên, nếu có sự ảnh hưởng của vị trí các chất lỏng hoặc mà phân tử của chúng có cấu trúc hình cầu và liên kết entropi hóa học như. Thí dụ CCl_4 . Khi thích các hiện tượng bay mà trong đó $\alpha_v < 1$, chúng ta cần xem xét sự thay đổi trạng thái năng lượng của phân tử. Vì vị trí các chất của các phân tử mà bất kỳ do của chúng trạng thái động học và hóa học khác nhau, thì khi bay không như năng lượng chuyển động nhiệt thì thay đổi mà năng lượng của phân tử cũng thay đổi theo. Bởi vì các toán học mô tả quá trình bay mà trong đó xảy ra sự thay đổi năng lượng có thể nhận được khi chúng ta sử dụng lý thuyết chuyển tiếp của các phản ứng. Thí

đ, có thể xem xét trạng thái h p mà b c t do trong trạng thái l ng là có gì i h n, còn trong trạng thái h i là vô h n. Trên cơ sở lý thuyết cổ điển ng ng i ta ã thi t l p c ph ng trình Hertz-Knudsen, có dạng:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = \left(\frac{Q_{R^*}}{Q_{R_v}} \right) (2\pi m k T)^{-1/2} (P_{eq} - P),$$

trong đó: Q_{R^*} và Q_{R_v} , t ng ng là hàm th ng kê c a chuy n ng i v i tr ng thái l ng kích thích và c a tr ng thái h i. Nh v y h s b c bay α_v trong tr ng h p này có thể coi là t s c a hai hàm th ng kê ó. Theo lý thuyết trên thì s h n ch b c bay ($\alpha_v \langle l \rangle$) x y ra là do b c t do c a h ã gi m i m t n v, i u này làm gi m s tr ng thái kh d c a các phân t trong pha l ng. Chuy n pha h n ch nh th g i là chuy n pha h n ch entropi.

Quá trình b c bay còn b h n ch b i s nhi m b n b m t b c bay, nh ã c p trên khi di n gi i ph ng trình Knudsen. Tuy nhiên, gi i thích vì sao quá trình b c bay x y ra khó kh n h n khi b m t không còn tinh khi t c ng ch có thể a ra các c ch nh tính. Thí d , có nhi u tác gi cho r ng khi b m t b nhi m t p ch t thì các phân t t p ã tác d ng v i b m t làm cho n ng l ng kích ho t b c bay t ng lên. Có cách gi i thích khác n a là khi b m t nhi m b n t p ch t, trên nó xu t hi n m t l p màng siêu m ng, l p này c n tr quá trình khu ch tán ra kh i b m t c a các phân t ã b hóa h i. ó là nh ng v n còn t n t i trong lý thuyết b c bay. Tuy nhiên, trong th c nghi m ngày nay thì vì c lo i tr b m t b n không ph i là v n quá khó kh n. Thí d , khi ch t o g ng ph n x toàn ph n b ng b c bay màng nhôm (làm g ng d n sóng laser hay g ng ph n x trong m t s thí t b quang h c) ng i ta dùng che thuy n (che ngu n b c bay) lo i b ph n b c bay nhôm giai o n u, lúc mà b m t ch t l ng nhôm có thể b nhi m b n. Sau ó khi b m t ã tr nên s ch tinh khi t che thuy n c m ra h i nhôm b c bay lên th y tính.

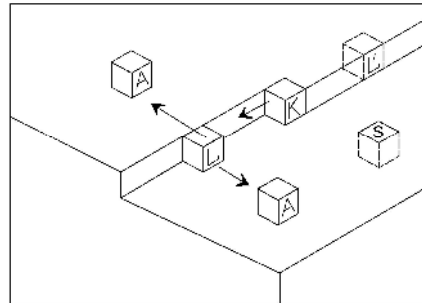
b) Bay h i t v t li u tinh th

Mô hình lý thuyết b c bay nói trên ã d a trên gi thí t cho r ng n ng l ng liên k t c a t t c các phân t trên b m t c a v t ch t là nh nhau. Mô hình

này phù hợp áp dụng cho quá trình bốc bay tinh thể. Nhưng vì trong hợp bốc bay và trên có cấu trúc tinh thể thì vì áp dụng mô hình trên không còn đúng nữa. Do đó, trên bề mặt tinh thể các nguyên tử chỉ chiếm các vị trí khác nhau có liên kết khác nhau. Do đó, năng lượng của các nguyên tử bốc bay cũng khác nhau.

Hình 5.2 minh họa cấu trúc bề mặt của một vật rắn có cấu trúc tinh thể. Vì vị trí các nguyên tử khác nhau nên độ bền thay đổi. Nguyên tử nằm ở bề mặt trên mặt phẳng thì số nguyên tử lân cận nhỏ hơn số nguyên tử lân cận trung bình. Do đó, hóa học các nguyên tử này đòi hỏi cung cấp năng lượng cao hơn năng lượng của mạng tinh thể. Ngược lại, vì vị trí các nguyên tử nằm ở bên trong mặt phẳng thì số nguyên tử lân cận nhiều hơn giá trị trung bình, cho nên chúng có thể thoát ra khỏi mạng khi bị tác động bởi năng lượng nhiệt. Riêng các nguyên tử nằm ở vị trí góc thì số nguyên tử lân cận ít hơn giá trị trung bình, cho nên chúng có thể thoát ra khỏi mạng khi bị tác động bởi năng lượng nhiệt. Riêng các nguyên tử nằm ở vị trí góc thì số nguyên tử lân cận ít hơn giá trị trung bình, cho nên chúng có thể thoát ra khỏi mạng khi bị tác động bởi năng lượng nhiệt.

Dùng biểu thức về năng lượng liên kết tính xác suất các nguyên tử rời khỏi vị trí nút mạng sang pha hơi như là giá trị trung bình của các nguyên tử trên bề mặt. Theo mô hình của Volmer, quá trình bốc bay tinh thể xảy ra trong trạng thái cân bằng tuân theo trật tự di chuyển của các nguyên tử từ vị trí nút mạng sang vị trí biên. Sự di chuyển này có mô tả bằng các mũi tên trên hình 5.2. Như vậy, nguyên tử nằm ở bên trong bề mặt tinh thể vị trí biên có hành vi giống như trong trường hợp các phân tử hấp phụ trên bề mặt chuồng (như đã nói ở chương 3). Xảy ra hai quá trình (tức là các nguyên tử thoát ra khỏi mạng tinh thể) nguyên tử này cần cung cấp một năng lượng để vượt qua năng lượng liên kết của quá trình di chuyển từ vị trí nút mạng theo một bề mặt của adatom (nguyên tử hấp phụ). Một cách đơn giản, có thể thấy rằng, quá trình bốc bay tinh thể có quy tắc như hình thành và di chuyển các “bậc thang” mới ra ngoài biên trên bề mặt tinh thể và sự khuếch tán của các adatom dọc theo bề mặt. Vì vị trí các cấu trúc tinh thể mà khi bốc bay pha hơi của nó có thể tạo ra các mầm mới phân tử,



Hình 5.2. Sự thoát ra khỏi mạng tinh thể: Các nguyên tử A thoát lên bề mặt, nguyên tử Sn nằm ở bên trong tinh thể nên khó bay hơi hơn.

thì α_v có giá trị tăng nhanh, chỉ vào khoảng 1/3. Còn đối với các tinh thể mà trên bề mặt của chúng luôn hình thành nhiều bậc thang khác nhau thì quá trình bay xảy ra thuận lợi hơn và $\alpha_v \rightarrow 1$. Điều này khi đó chúng ta liên tưởng đến các chế độ tinh thể: khi một tinh thể không có nhiều bậc thang thì độ hình thành kết tinh cao hơn, khi một tinh thể đã có sẵn các bậc và lớp thì các nguyên tử gần đó dễ dàng “bắn” và liên kết tạo ra các bậc thang mới. Do đó độ hình thành kết tinh nhanh hơn. Như vậy, để tìm hiểu về động học tinh thể, chúng ta cần xem xét các chế độ bay, phần nào có thể suy ra các kết tinh chúng.

5.2. Phân bố phân tử bậc bay theo các hướng

Khi các phân tử bay, chúng ta sẽ quan tâm đến sự phân bố thoát ra khỏi bề mặt bậc bay. Giả sử rằng, động tác giải phóng phân tử từ vị trí phân tử hóa học (lý tưởng) quy định hướng thoát ra khỏi bề mặt mà theo đó các phân tử bay. Giả sử áp dụng phân bố của các phân tử trong quá trình bay, chúng ta cần xem xét trạng thái năng lượng của phân tử ứng vào thí nghiệm hóa học. Dựa trên phân bố theo hướng trong pha hóa học các phân tử, như đã biết, có thể tìm phân bố phân tử trong không gian của chuồng chân không. Bài toán phức tạp chúng ta xem xét trạng thái bậc bay từ bình Knudsen lý tưởng.

5.2.1. Phân bố phân tử cosin

Trên hình 5.3 là sơ đồ của bình Knudsen lý tưởng, trong đó có lớp màng mỏng và mặt trên dày không đáng kể của lớp màng với diện tích rỗng là dA_c . Cho rằng trong lớp này có N phân tử mà ta cần phân bố theo phân bố Maxwell. Hướng của các phân tử này và vận tốc thành bình và phân tử liên hệ ngược trạng thái phân bố của chúng thì không thay đổi. Tuy nhiên, các phân tử chuyển động nhanh thì thoát ra khỏi bình với hướng và vận tốc như chúng đã có trước khi thoát. Cho rằng, trong quá trình bay hai trạng thái động học và hóa học đều ở trạng thái cân bằng. Do đó, sự phân bố hướng của lớp màng mỏng là không đổi. Khi đó phân bố của các phân tử trong các pha hóa học xác định bởi phân bố của các phân tử theo vận tốc trong bình và có thể mô tả bởi biểu thức về sự phân bố

trong góc không gian nh $d\Omega$ theo hướng chuyển động cho trước. Ký hiệu θ là góc giữa hướng chuyển động của tia và pháp tuyến của mặt phẳng dA_e . Trích t, xem xét số phân tử có tốc độ chuyển động là v . Trong số các phân tử này có trong bình, nh \tilde{a} biết là $dN_v = N\Phi(v^2)dv$. Sau khi đi gian dt chỉ có nh \tilde{a} phân tử có trong hình trụ nghiêng (đài dt, mặt đáy xiên dA_e) mới có thể đi nh \tilde{a} mặt dA_e và thoát ra khỏi bình theo hướng θ (phần ảnh dụ trên hình 5.3). Nh vậy, số phân tử này có tính bằng $vdt \cos \theta \cdot dA_e / V$. Cũng cần nh \tilde{a} rằng, không phải tất cả số phân tử này đều có thể đi qua thì đi nh \tilde{a} hướng. Nh \tilde{a} rằng vì tất cả chúng phân bố mặt cách nh \tilde{a} hướng, cho nên chúng ta định nh \tilde{a} thể tích có mặt phần $d\Omega/4\pi$ trong số đó là chuyển động nh \tilde{a} hướng đi nh \tilde{a} mặt dA_e . Vì vậy, số phân tử có tốc độ v thoát ra khỏi bình theo hướng θ có thể biểu diễn nh \tilde{a} công thức sau đây:

$$d^4 N_{e,v}(\theta) = n \cdot v \Phi(v^2) dv dA_e dt \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}.$$

Tích phân theo tất cả các hướng chúng ta sẽ nh \tilde{a} thể tích số phân tử nh \tilde{a} trong góc $d\Omega$:

$$d^3 N_e(\theta) = \frac{1}{4} n \cdot v_{av} dA_e dt \cos \theta \frac{d\Omega}{\pi}, \quad (5.7)$$

ây chúng ta sẽ định nh \tilde{a} tích phân:

$$\int_0^\infty v \cdot \Phi(v^2) dv = v_{av}.$$

Khi nh \tilde{a} hướng của thể tích số phân tử trên nh \tilde{a} :

$$d^3 M_e(\theta) = m d^3 N_e(\theta),$$

mặt khác,

$$\frac{n v_{av}}{4} \times m = \Gamma,$$

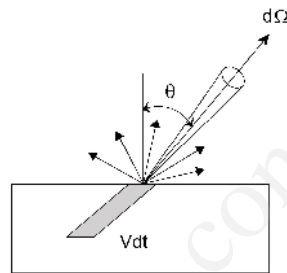
cho nên:

$$d^3 M_e(\theta) = \Gamma dA_e dt \cos \theta \frac{d\Omega}{\pi}. \quad (5.8)$$

Sau khi thay thế biểu thức thích hợp vào công thức trên (xem công thức (4.4)), chúng ta có:

$$dM_e(\theta) = M_e(\theta) \cos \theta \frac{d\Omega}{\pi}. \quad (5.9)$$

Hai phương trình (5.8) và (5.9) mô tả *nh luật phân bố cosin* theo hướng bay trong chân không, biểu thức này hoàn toàn tương đương với *nh luật Lambert* trong quang học. Theo *nh luật phân bố cosin*, vật liệu bay ra khỏi nguồn phân bố không đồng đều cho các hướng, trong đó hướng vuông góc với bề mặt bay ($\cos \theta = 1$) có mật độ bay cao nhất.



Hình 5.3. Phân bố phân tử thoát Knudsen

Nh luật phân bố cosin còn có biểu thức để tính phân bố của dòng phân tử va chạm với thành bình Knudsen (j_Ω). Biểu thức của phân bố này có dạng như công thức (5.7) nếu ta viết dưới dạng:

$$\frac{d^3 N_e(\theta)}{dA_e dt d\Omega} = \frac{n v_{av}}{4} \times \frac{\cos \theta}{\pi},$$

Vì $n v_{av} / 4 = z$ (tổng số va chạm), vì vậy ta có phương trình trên chính là j_Ω , do đó chúng ta có:

$$j_\Omega = \frac{z \cdot \cos \theta}{\pi}. \quad (5.10)$$

Khi có các góc phân tử J_Ω bay từ diện tích δA của bề mặt thì
bằng $j_\Omega \times \delta A$, hay là bằng:

$$j_\Omega \cdot \delta A \cdot \cos \theta \quad (5.11)$$

Như vậy các đại lượng j_Ω sẽ thay đổi theo vị trí trên bề mặt thì
diện tích bay (trong trường hợp này là bình Knudsen) các phân
tử vào khoảng cách r vị trí trên bề mặt. Hình 5.4 có thể thấy
là lượng thay đổi bay ra trong phạm vi góc $d\Omega$ sẽ là lượng trên diện tích mà
lên các diện tích này theo các khoảng cách r và góc β và góc θ
góc β (góc tới). Diện tích có tính theo $d\Omega$, R và β là:

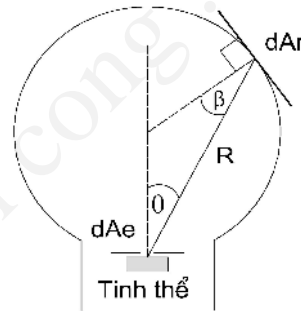
$$dA_r = R^2 d\Omega / \cos \beta.$$

Do đó khi lượng thay đổi bay ra trên diện tích bề mặt bằng:

$$\frac{dM_r}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi R^2} \cos \theta \cos \beta. \quad (5.12)$$

nhân suất phân bố cosin có ý
nghĩa rất quan trọng trong
thực tiễn công nghệ chân
không và màng mỏng. Trên
thực tế, nhân suất này có
ảnh hưởng tác động đến
mình bằng các thí nghiệm
của mình. Nhân suất phân
bố cosin không những ứng
cho trường hợp bay từ
phẳng mà còn ứng cho
các trường hợp bay từ
phẳng, mặt khi bay
thậm chí là phân bố
theo hàm Maxcell.

Về mặt lý thuyết, điều kiện này thay đổi vị trí trường hợp bay từ do, tức
là hằng số bay $\alpha_v = 1$. Trong trường hợp này theo nhân suất hai nhân tố
hằng thì các phân bố năng lượng và phân bố góc của các phân tử bay ra từ
mặt phẳng trùng với các phân bố của các phân tử từ mặt phẳng cân
bằng. Nhưng nếu quá trình bay từ bề mặt entropy thì sẽ xảy ra sai
lệch khi nhân suất phân bố cosin. Thực tế đã chứng tỏ rằng, trong các

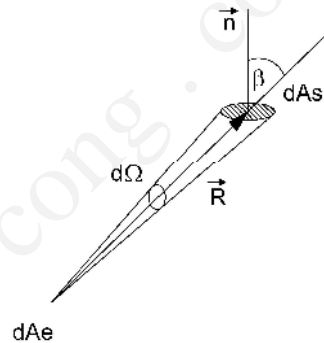


Hình 5.4. Sơ đồ bay từ nguồn diện tích
như trên hình vẽ. Trong
trường hợp này, chỉ số dày của
màng mỏng.

thực nghiệm, bề mặt bay đi vi vi vật liệu hoá học phân rã hay mất sự tinh khiết hoá học (tạp chất) thì các kết quả nhận được sẽ thay đổi như luật phân bố cosin. Nếu chúng ta đặt trong buồng chân không nguồn bề mặt bay và sao cho trên bề mặt nào của bề mặt vật liệu thay đổi mà không biến đổi $\cos \theta = \cos \beta = R / 2 R_0$ (hình 5.4), thì bề mặt vật liệu (lúc này là mặt phẳng hình cầu) sẽ có phân bố vật chất có dạng đồng nhất. Kết luận này có ý nghĩa thực tiễn khi chúng ta cần chế tạo nguồn vật chất đồng nhất.

5.2.2. Phân bố phân tử bề mặt bay từ nguồn điểm

Trong phần trên, chúng ta đã xem xét phân bố của các phân tử bề mặt bay từ nguồn bề mặt bay có diện tích nhỏ, phân bố đó phụ thuộc vào các góc chiếu. Bây giờ chúng ta xem xét nguồn bề mặt bay hình cầu có thể tích rất nhỏ, nguồn bề mặt bay như thế gọi là nguồn điểm. Tổng diện tích của nguồn điểm là dA_e . Và cho rằng tất cả các phân tử vào thì điểm bề mặt bay có cùng phân bố theo luật Maxwell. Khi đó, từ nguồn điểm các phân tử sẽ chuyển động theo tất cả các hướng với xác suất như nhau. Trường hợp này được mô tả trên hình 5.5. Tất cả các bề mặt bay theo hướng nào cũng không còn phụ thuộc vào hướng, cho nên biểu thức về hướng vật chất trong mặt góc không gian nhỏ $d\Omega$ có dạng:



Hình 5.5. Góc khi phân bố đồng nhất trên

$$V \int \int \int \Gamma dA_e dt \text{ chính là toàn bộ khối lượng vật chất bay, cho nên:} \quad (5.13)$$

$$dM_e = M_e \frac{d\Omega}{4\pi}. \quad (5.14)$$

Chúng ta cũng có thể dùng công thức tính dòng phân tử mà trên thực tế bề mặt vật liệu nhận được, gọi là dòng phân tử j_i . (Như vậy j_Ω gọi là phân bố

dòng điện, tránh nhầm lẫn với khái niệm dòng điện). Hình ảnh 5.5 chứng minh điều này:

$$d\Omega = \frac{(\vec{R} \times \vec{n}) \times d\vec{A}_s}{R^3}. \quad (5.15)$$

trong đó $d\vec{A}_s$ là diện tích của mặt phẳng và góc khập nhau. Cùng nhân hai vế của (5.15) với J_Ω , rồi chuyển $d\vec{A}_s$ sang bên trái, chúng ta có:

$$\frac{J_\Omega d\Omega}{d\vec{A}_s} = \frac{J_\Omega (\vec{R} \cdot \vec{n})}{R^3}. \quad (5.16)$$

V trái chính là dòng điện j_i , và góc giữa \vec{R} và \vec{n} là góc lệch β , do đó phương trình (5.16) có dạng:

$$j_i = \frac{J_\Omega \cdot \cos \beta}{R^2}. \quad (5.17)$$

V thực chất, hai công thức (5.12) và (5.17) có cùng ý nghĩa vật lý như nhau, tuy nhiên trong trường hợp phân tích góc thì sử dụng công thức này có thuận lợi hơn so với sử dụng công thức kia.

Ở vị trí mặt diện tích nh trên $d\vec{A}_r$ nằm trong không gian của góc $d\Omega$ thì trong trường hợp ngu n i m ph thu c c a i l ng này vào kho ng cách ngu n- và vào h ng b c bay c ng gi ng nh trong tr ng h p ngu n b c bay di n tích nh . Vì $d\vec{A}_r = R^2 d\Omega / \cos \beta$, t công th c (5.14) đ nh n c bi u th c v kh i l ng v t ch t l ng ng trên t ngu n i m, nh sau:

$$\frac{dM_r}{d\vec{A}_r} = \frac{M_e}{4\pi \cdot R^2} \cos \beta. \quad (5.18)$$

Nh v y, b c bay trên v i b dày ng nh t thì tr c h t ph i có đ ng hình c u và ngu n b c bay (i m) c n ph i t vào tâm c a hình c u ó, trong tr ng h p này chúng ta có $R = \text{const}$ và $\cos \beta = 1$.

Tuy nhiên, trong th c t chúng ta ít khi dùng ngu n i m b c bay, b i vì:

- Ngu n này không ch a c nh i u v t li u g c (v t li u dùng b c bay).

- dùng bề mặt bay áp dụng có hình phẳng hoặc các hình phức tạp khác, ngoi từ trục hoành phẳng ngang. Ngoi từ trục ngang dùng nguôn bề mặt bay hình lá, dây, r, hay c, ... Tuy nhiên, công thức (5.13) vẫn có thể áp dụng tính chi phí dày màng mỏng vì nếu chúng ta coi nguôn bề mặt bay là tập hợp của nguôn điểm.

5.3. Phân bố màng mỏng theo chi phí dày

Phân bố vật chất bề mặt bay phụ thuộc vào góc tới và khoảng cách nguôn-miêu tả bằng hai phương trình đã biết trước (5.12) và (5.18). Từ các phương trình này, có thể thiết lập biểu thức phân bố màng mỏng theo chi phí dày cho mọi hình dạng diện tích và vị trí bất kỳ trên mặt trong tương quan với cấu trúc nguôn bề mặt bay. Tuy nhiên trên thực tế phẳng hay cong sẽ dễ dàng hơn. Khi bề mặt bay, chúng ta có thể song song với mặt phẳng bề mặt bay hiện tại. Vì thế, để đây chúng ta chỉ xem xét phân bố màng mỏng theo chi phí dày phụ thuộc vào cấu trúc của nguôn bề mặt bay vì vị trí phẳng theo chi phí dày.

5.3.1. Nguôn diện tích nhỏ và nguôn điểm

Khả năng vật chất bề mặt bay nằm tại điểm có tọa độ R , θ và β biểu thị bằng phương trình (5.12) và (5.18). Khả năng này liên quan đến chi phí dày của màng (d) nằm trong khoảng thời gian bề mặt bay nhất định thông qua khả năng riêng của màng (ρ). Có thể thay thế tích mà khả năng dM_r chỉ ra trên bề mặt $dA_r \times d$, do vậy chúng ta có:

$$d = \frac{1}{\rho} \times \frac{dM_r}{dA_r}. \quad (5.19)$$

Để vị trí phẳng song song với mặt phẳng của nguôn bề mặt bay và cách nguôn mặt khoảng h , thì góc tới β sẽ bằng góc bay θ và do đó $\cos \beta = \cos \theta = h/R$. Sử dụng nguôn cho trục hoành này để minh họa trên hình 5.6. Khoảng cách (R) từ nguôn đến vị trí đang xem xét dA_r trong trục hoành mặt phẳng song song với nguôn khoảng cách h thì chỉ thay đổi trong khoảng l (khoảng cách từ tâm của nguôn điểm

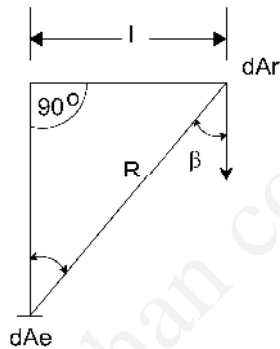
dA_r). Sử dụng luôn tuân theo định luật Pitago: $R^2 = h^2 + l^2$. Thay biểu thức này vào phương trình (5.12) và (5.18) chúng ta nhận được, tương ứng:

- đối với ứng suất tích lũy:

$$d = \frac{M_e}{\pi \rho h^2 \left[1 + (l/h)^2 \right]^2},$$

- đối với ứng suất:

$$d = \frac{M_e}{4 \pi \rho h^2 \left[1 + (l/h)^2 \right]^{3/2}}.$$



Hình 5.6. Thanh mỏng uốn cong song song với trục

Khi đi đến giới hạn các phương trình trên, chúng ta sẽ cho rằng hai loại ứng suất uốn đều tồn tại, vì thế vật liệu trong ngun tử uốn cong (vật liệu giòn) sẽ nứt vỡ. Do đó M_e và d đều là các đại lượng rất bé. Nếu chúng ta giả sử d_0 là chiều dày của màng tại tâm của trục, ứng với trục h và $l = 0$, hai phương trình trên có thể viết lại dưới dạng biểu thức mô tả phân bố của chiều dày tương ứng:

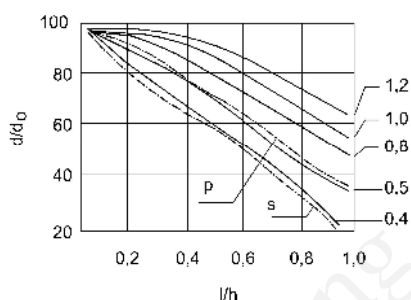
- đối với ứng suất tích lũy:

$$d/d_0 = \left[1 + (l/h)^2 \right]^{-2}. \quad (5.20)$$

- i v i ngu n i m:

$$d/d_0 = \left[1 + (l/h)^2 \right]^{-3/2}. \quad (5.21)$$

Trên hình 5.7 là th phân b chi u dày t ng i (theo %) nh n c t (5.20) và (5.21). Do s m ph ng tr ng (5.21) có giá tr tuy t i nh h n s m ph ng tr ng (5.20), cho nên chi u dày c a màng b c bay t ngu n i m gi m ch m h n chi u dày c a c a màng b c bay t ngu n đi n tích nh .



Hình 5.7. Phân b màng m ng theo chi u dày: B c bay t ngu n đi n tích nh (s), ngu n i m (p) và ngu n là a tròn (các ng li n).

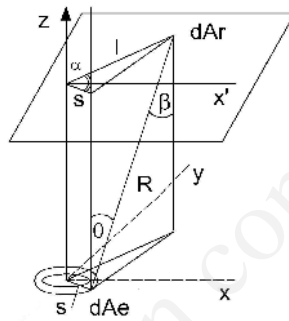
5.3.2. Ngu n hình tròn và ngu n a

Trên th c t , vì c b c bay luôn c th c hi n t ngu n v i đi n tích b m t c a chúng không ph i là quá nh mà có th b qua nh ngu n đi n tích nh và ngu n i m. Do v y, khi s đ ng ngu n có đi n tích b m t nh t nh th i phân b màng theo chi u dày c n đi n gi i b ng cách tích phân các ph ng tr ng (5.8) và (5.9). i u này c hi u nh vì c th c hi n phép c ng chi u dày t i m t i m trên nh n c khi b c bay t t t c ngu n đi n tích nh dA_e , cho r ng t c b c bay t t t c các i m trên ngu n u nh nhau.

Tr c h t, chúng ta xem xét tr ng h p ngu n b c bay có c u trúc nh m t cái a tròn bán kính s . B m t a (t c b m t b c bay) t song song v i m t . Vì v y, ta có th th y phân b v t ch t b c bay trên có i x ng

tâm, nó có biểu thức qua mặt bên l – khoảng cách từ tâm của S đến trục z của trục h này có minh họa trên hình 5.8. Yếu tố vi phân bán kính ds tại đây có hình dạng tròn siêu mỏng với diện tích dA_e mà $dA_e = s \times d\alpha \times ds$, trong đó α là góc tới của l và hình chiếu của s trên mặt phẳng xy . Vì mặt phẳng song song với mặt phẳng xy , nên $\cos \theta = \cos \beta = h/R$. Thay các giá trị này vào phương trình (5.13) và (5.9) để tính diện tích nhúng chúng ta sẽ nhận được biểu thức phân bố chiều dày khi bốc bay từ nguồn a , như sau:

$$d = \iiint_{ts\alpha} \frac{\Gamma s d\alpha ds}{\pi \rho} \times \frac{h^2}{R^4} dt.$$



Hình 5.8. Sơ đồ minh họa mối quan hệ giữa các khoảng cách trong bốc bay từ nguồn vòng tròn dA_e lên đến dA_r trên trục song song với trục xy

Trong công thức trên, tích phân bán kính s từ 0 đến h là do chúng ta đã xét tính khi bán kính bốc bay M_e từ các nguồn bốc bay nhúng dA_e và sẽ phụ thuộc vào thời gian của bán kính này, xem phương trình (5.3). Sau khi thay giá trị R bằng các bán kính h, l, s cho vị trí của diện tích trên trục xét trong mối quan hệ với nguồn bốc bay, $R^2 = h^2 + l^2 + s^2 - 2ls \cdot \cos \alpha$ (hình 5.8), tích phân lấy theo α từ 0 đến 2π , kết quả nhận được là:

$$d = \iint_{ts} \frac{2\Gamma h^2}{\rho} \times \frac{h^2 + l^2 + s^2}{\left[\left(h^2 - l^2 + s^2 \right)^2 + (2l \times h) \right]^{3/2}} \times s \cdot ds \cdot dt. \quad (5.22)$$

Vì $2\pi s ds \int \Gamma dt = M_e$ là khối lượng cavitation bay tung vòng tròn siêu mỏng. Cho nên biểu thức dưới đây là phân bố màng theo chiều dày d trong trường hợp người là vòng tròn diện tích nh.

$$d = \frac{M_e}{\pi \rho h^2} \times \frac{1 + (l/h)^2 + (s/h)^2}{\left\{ \left[1 - (l/h)^2 + (s/h)^2 \right]^2 + 4(l/h)^2 \right\}^{3/2}}. \quad (5.23)$$

Tức là, người theo chiều dày của màng nh khi bay tung vòng tròn r và màng cong d bằng ánh giá, tức là chúng ta sẽ dùng chiều dày của màng tại tâm của ($l=0$) là d_0 :

$$d_0 = \frac{M_e}{\pi \rho h^2} \times \frac{1}{\left[1 + (s/h)^2 \right]^2}. \quad (5.24)$$

Trong trường hợp này, thông số ánh giá người của màng cong là $t = d/d_0$. Thông số này càng gần 1 thì người theo chiều dày của màng càng cao. Ngoài việc thông số cách tính l/h , trong biểu thức (5.23) và (5.24) còn chứa thông số bán kính tính i của người so với thông số cách người $-(s/h)$. Trên hình 5.9 là kết quả tính toán phân bố màng theo chiều dày i và người bay hình tròn có giá trị s/h tính i nh. Như bán kính của người vòng tròn rất bé so với thông số cách người $-(s \leq 0,1h)$, thì phân bố người này sẽ như trùng với phân bố người diện tích nh. Vì vậy có thể thay cách nhìn nh biểu thức toán học, khi thay $(s/h)^2 < 1$ vào phương trình (5.23). Như vậy, có thể nhận thấy rằng, hoàn toàn có thể bay lên phần các lớp màng mỏng người theo chiều dày, nếu trong thực nghiệm chúng ta dùng thuyết bay là một vòng tròn bán kính i nhỏ so với thông số cách người $-(s/h)$. Thực nghiệm cho thấy khi bán kính tính i của người (s/h) có giá trị trong khoảng 0,7 đến 0,8 thì màng nh có người rất tốt.

Bây giờ chúng ta xem xét trường hợp người là một nửa tròn. Phương trình (5.22) sẽ tích phân theo bán kính (s) của a . Sau khi thực hiện phép tích phân này chúng ta nhận được:

$$d = \int_t \frac{\Gamma}{2\rho} \left[1 - \frac{h^2 + l^2 - s^2}{\sqrt{\left(h^2 - l^2 + s^2\right)^2 + (2ls)^2}} \right] dt. \quad (5.25)$$

Tổng khối lượng bay có thể biểu thị bằng tích phân:

$$M_e = \pi s^2 \int_t \Gamma dt.$$

Cho nên phương trình biểu thị phân bố chiều dày trong trường hợp bay tưng nĩa tròn có dạng:

$$d = \frac{M_e}{\pi \rho s^2} \left\{ 1 - \frac{1 + (l/h)^2 - (s/h)^2}{\sqrt{\left[1 - (l/h)^2 + (s/h)^2\right]^2 + 4(l/h)^2}} \right\}.$$

và:

$$d_0 = \frac{M_e}{2\pi \rho s^2} \times \frac{2(s/h)^2}{1 + (s/h)^2}.$$

Chúng ta trình bày ở hình 5.7. Trên hình này các đường cong liên tục là đồ thị tính bằng máy tính về sự phân bố theo chiều dày khi bay tưng nĩa tròn kích thước tổng thể là l . Có một điều thú vị là khi nguôn bay có kích thước và khoảng cách nguôn-thiết bị mất $s/h = 0,5$ thì phân bố chiều dày dường như trùng với phân bố trong trường hợp bay tưng nĩa hình tròn. Tuy nhiên, nếu tăng cao hơn chúng ta có thể nhận thấy phân bố khác, tuy nhiên điều này là không hiệu quả bằng nguôn hình vòng tròn bán kính l .

Đối với nguôn bán kính giới hạn trong khoảng $s/h \leq 0,1$ và phép tính phương trình (5.26) có thể phân tích thành dãy, kết quả gần đúng cho công thức phân bố chiều dày tưng nĩa có dạng như sau:

$$d/d_0 = \frac{1 + (s/h)^2}{\left[1 + (l/h)^2\right]^2 + [1 - (l/h)](s/h)^2}.$$

Ph ng trình (5.26) xét v th c t i n có th s d ng tính phân b theo chi u dày t ngu n b c bay là hình tròn v i kích th c chi u r ng c a b m t b c bay không quá nh . i u này th c hi n b ng cách l y kh i l ng b c bay t c ngu n a tr i kh i l ng b c bay t ngu n a nh (n m trong a l n). Trên hình 5.9 trình bày th phân b theo chi u dày t ngu n vòng tròn “th c” này v i kích th c t i u (s/h) trong kho ng 0,7 n 0,8. M c dù b r ng c a ngu n vành khuyên này là t ng i l n, nh ng k t qu tính toán cho th y phân b theo chi u dày trong tr ng h p này hoàn toàn trùng v i phân b t ngu n vòng tròn siêu m ng v i $s/h = 0,75$.

Cu i cùng, c ng c n nh n m nh r ng m c dù ngu n b c bay hình a hay vành khuyên v i b r ng không nh nh ng trong tr ng h p kho ng cách ngu n- l n thì phân b theo chi u dày nh n c c ng gi ng nh tr ng h p ngu n đi n tích nh hay vòng tròn siêu m ng. Trong th c t i n c a k thu t màng m ng thì ngu n có b m t b c bay l n còn có u i m là trong cùng m t áp su t thì t c b c bay l n h n r t nhi u ngu n có đi n tích b c bay nh , nh ó h n ch áng k tác d ng c a ph n ng hóa h c x y ra gi a ngu n b c bay (thuy n ho c chén) và v t li u g c. Thí d , khi ch t o màng kim lo i nhôm kh i l ng l n (làm g ng dân d ng) ng i ta dùng nhi u thuy n r volfram b c bay v a nhanh (h i thuy n do h p kim nhôm và volfram hình thành trong quá trình b c bay ch m) l i v a gi m c th i gian hút chân không do không c n n chân không quá cao. Ng c l i khi b c bay vàng t o ti p xúc ômic thì chúng ta dùng thuy n lá volfram gi a có h nh v a t “g t” kim lo i vàng tránh lãng phí. Trong tr ng h p này nh n c ng u v chi u dày chúng ta c n s d ng b gá có kh n ng v a quay v a chuy n ng t nh t i n theo hai ph ng n m ngang.

Câu h i ki m tra ánh giá

1. Quá trình thoát phân t là gì, ý ngh a c a quá trình này trong k thu t màng m ng?

2. Nêu c u t o c a bình Khudsen, ng d ng c a bình này trong k thu t t o màng m ng ch t l ng cao?
3. Phân b chi u dày màng m ng trong tr ng h p ngu n b c bay nh và hình a; ng d ng c a ph ng trình phân b chi u dày màng?

Chương 6

Chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật chân không

Chế tạo màng mỏng bằng các kỹ thuật chân không là công nghệ làm giàu pha tạp vật lý, bởi vì trong công nghệ này, các phản ứng hóa học (như phân tử, nguyên tử, cụm nguyên tử) như các bước phản ứng pháp vật lý. Trong các chương trên, chúng ta đã nghiên cứu về các chất khí và lý thuyết về bay chân không, đó là những kiến thức cần thiết để tiến hành các thực nghiệm về kỹ thuật chân không và công nghệ chế tạo màng mỏng. Dưới đây chúng ta sẽ trình bày một cách chi tiết hơn về các phản ứng pháp công nghệ chế tạo màng mỏng trong chân không thông thường (như nhôm, vàng, bạc, kim cương,...) như hợp kim hay các ôxyt và hợp chất hữu cơ thành phần. Từ thực tế vào ứng dụng hóa học trong chân không, vào các kỹ thuật tạo ra nguồn bay khác nhau, chúng ta có các phản ứng pháp chế tạo màng mỏng như sau:

- Bay nhiệt truyền thống (bay nhiệt);
- Bay bằng chùm tia ion (bay chùm tia ion);
- Bay bằng laser xung (bay laser);
- Epitaxy chùm phân tử.

6.1. Bay nhiệt

6.1.1. Giới thiệu chung

Phương pháp bay trong chân không dùng truyền nhiệt làm nguồn cung cấp nhiệt là phương pháp bay nhiệt truyền thống. Phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện và hiệu quả cao. Thực hiện quá trình bay

chúng ta cần cố gắng nên bay ch a v t li u c n b c bay và cung c p nhi t t o ra áp su t h i c n thi t và duy trì quá trình b c bay v t li u. Trong ph ng pháp này, t c l ng ng màng có th n m trong kho ng r ng t $1^{\circ}\text{A} / \text{s}$ n $1000^{\circ}\text{A} / \text{s}$. H n n a, v t li u khác nhau có nhi t b c bay r t khác nhau. Nhi t b c bay c a v t li u ph thu c r t m nh v ào áp su t, nó gi m theo chi u gi m c a áp su t trong chuồng chân không. Nói cách khác là chân không càng cao thì nhi t b c bay càng gi m.

B c bay trong chân không th p òi h i nhi t ngu n b c bay cao h n, i u này thúc y các ph n ng hóa h c gi a ngu n b c bay và v t li u c n b c bay (v t li u g c). Thí d , khi b c bay nhôm dùng thuy n i n tr W d nh n c h p kim Al-W, nhi t nóng ch y c a h p kim này th p h n h so v i nhi t nóng ch y c a W, do ó d n n t thuy n khi ch t nóng ch y nhôm còn ch a hóa h i. kh c ph c các hi n t ng ph n ng hóa h c gi a ngu n và v t li u g c, trong nhi u tr ng h p, ng i ta s d ng chén ng v t li u (chén c t trong thuy n). Các lo i chén c ch t o t v t li u có nhi t nóng ch y r t cao, nh oxit nhôm hay oxit bery, thory, zircony,... Chúng c g i chung là v t li u khó nóng ch y.

Trên b ng 6.1 li t kê m t s nguyên t i n hình c b c bay trong chân không, b ng này cho chúng ta bi t các thông s c n thi t khi b c bay chân không, nh nhi t , áp su t, v t li u g c và các lo i thuy n và chén có th s d ng.

B ng 6.1. Thông s b c bay nhi t c a các nguyên t

V t li u b c bay và h i c a chúng	i m nóng ch y	Nhi t b c bay ($^{\circ}\text{C}$) t i 10^{-2}Torr	Thuy n dây / lá	Chén	Chú thích
Nhôm (Al)	659	1220	W	C,BN, TiB_2 -BN	T o h p kim v i W, ph n ng v i C
Antimon (Sb_4 ; Sb_2)	630	530	Mo,Ta, Ni	Corun, BN, C	H i g m nhi u nguyên t , hi u su t b c bay th p
Acxen (As_4 , As_2)	820	300	-	Ôxít, C	c h i, th ng hoa, h i l n các phân t 2

					và 4 nguyên t
--	--	--	--	--	---------------

B ng 6.1 (ti p theo)

V t li u b c bay và h i c a chúng	i m nóng ch y	Nhi t b c bay (°C) t i 10^{-2} Torr	Thuy n dây / lá	Chén	Chú thích
Bari (Ba)	710	610	W, Mo Ta, Ni	Kim lo i	Không t ng tác v i thuy n
Bismut (Bi, Bi ₂)	271	670	W, Mo, Ta, Ni	Ôxít, C, Kim lo i	H i c h i
Coban (Co)	1495	1520	W	Al ₂ O ₃ , BeO	H p kim hóa, bay h i 30%
ng (Cu)	1084	1260	W, Mo, Ta	Mo, C, Al ₂ O ₃	Không h p kim hóa
Gali (Ga)	30	1130	-	BeO, Al ₂ O ₃	H p kim hóa
Gecmani (Ge)	940	1400	W, Mo, Ta	W, C, Al ₂ O ₃	Dính thuy n W
Vàng (Au)	1063	1400	W, Mo	Mo, C	H p kim hóa v i Ta, dính thuy n W, Mo
In i (In)	156	950	W, Mo	Mo, C	Nên dùng Mo
Mangan (Mn)	650	940	W, Mo, Ta	Al ₂ O ₃	H p kim hóa
Niken (Ni)	1450	1530	W, lá W ph Al ₂ O ₃	Ôxít khó nóng ch y	H p kim hóa
Pala i (Pd)	1550	1460	W, lá W ph Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Th ng hoa ch m, k p kim hóa
Platin (Pt)	1770	2100	W	ThO ₂ , ZrO ₂	H p kim hóa; Nên dùng chùm tia i n t

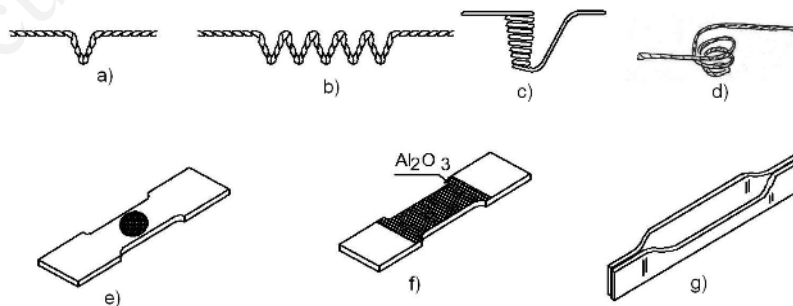
Silíc (Si)	1410	1350	-	BeO, C, ZrO ₂	Hình thành SiO ₂ trên
Bạc (Ag)	961	1130	Mo, Ta	Mo, C	Thủy ngân Mo trên
Tantan (Ta)	3000	3060	-	-	Dùng chùm tia ion

Bảng 6.1 (tiếp theo)

Vật liệu bốc bay và hệ số phóng xạ	Nhiệt độ nóng chảy	Nhiệt độ bốc bay (°C) tại 10 ⁻² Torr	Thủy ngân dây / lá	Chén	Chú thích
Thiếc (Sn)	232	1250	W, Ta	C, Al ₂ O ₃	Phản ứng thủy ngân Mo
Titan (Ti)	1700	1750	W, Ta	ThO ₂ , C	Hợp kim hóa; dùng chùm tia ion
Volfram (W)	3380	3230	-	-	Dùng chùm tia ion
Vanadi (V)	1920	1850	Mo, W	Mo	Thủy ngân hóa học
Molipden (Mo)	2620	2530	-	-	Dùng chùm tia ion
Kẽm (Zn)	420	2400	W, Ta, Ni	Fe, C, Al ₂ O ₃	Thủy ngân hóa học nhanh, khuếch tán chậm

6.1.2. Nguồn bốc bay bằng dây và lá kim loại

Các nguồn bốc bay bằng dây hoặc lá kim loại chịu nhiệt độ cao (nhiệt độ nóng chảy của chúng thường là rất cao). Nguồn này cung cấp nhiệt độ bốc bay theo nguyên lý Jun-Lenx. Các nguồn kiểu này có chung là thủy ngân chân không, mặc dù không phải tất cả chúng đều có hình dạng như các

**Hình 6.1.** Các loại thủy ngân chân không bằng kim loại: dây (a-d) và lá (e-g).

“thủy ngân” (hình 6.1).

Tổng nhiệt của thủy ngân thể hiện bằng cách tăng dòng điện chảy qua thủy ngân. Tùy theo loại vật liệu cần bốc bay mà có thể dùng thủy ngân khác nhau có hình dạng và chất liệu. Các kim loại nóng chảy nhiệt độ cao thường dùng làm thủy ngân trong là dây hoặc lá W, Mo, Ta. Đối với vật liệu bốc bay nhiệt độ thấp hơn 800°C có thể dùng thủy ngân Pt hay Ni. Trên Bảng 6.2 là tính chất vật lý cơ bản của các vật liệu dùng làm thủy ngân. Bảng này cũng cho thấy sự vật liệu dùng làm thủy ngân không nhiều, thường chỉ có ba loại (W, Mo và Ta) là đáp ứng yêu cầu trong kỹ thuật màng mỏng.

Cũng cần biết rằng, nhiệt độ cao của wolfram và molipden dễ dàng tác động với hơi nước hoặc oxy tan trong hơi nước còn sót lại trong chuồng tạo thành tạp chất bên, tạp chất này cũng bay lên cùng các phân tử của vật liệu cần bốc bay, do đó chất lượng của màng sẽ bị giảm đáng kể. Các loại thủy ngân xoăn (hình 6.1) thường dùng làm băng dây wolfram trong kính từ 0,5 đến 1,5 mm. Sau khi bốc bay, nhiệt độ là trong trường hợp dùng loại thủy ngân nhiều lần, thủy ngân và vật liệu bốc bay tương tác với nhau tạo thành hợp kim. Lớp hợp kim này bám chặt vào thành thủy ngân sẽ có nguyên tố của chúng, lớp này rất khó tẩy sạch. Khi phân tích nhiệt độ hợp kim hóa khi bốc bay, chúng ta cần rửa vật liệu bốc bay lên trên dây trong để làm tăng diện tích tiếp xúc của thủy ngân và vật liệu gốc, như thế thì gian bốc bay giảm mà phân bố màng theo chiều dày cũng đồng đều hơn. Có các cách sau đây phân bố đồng đều vật liệu gốc trên thủy ngân: treo các vòng dây vật liệu bốc bay (vàng, niken) lên một vòng xoăn của thủy ngân, phân hủy hóa vật liệu gốc lên thủy ngân (nếu vật liệu bốc bay thích hợp cho phương pháp này), đổ toàn bộ thủy ngân vào chén vật liệu gốc có thể tiếp xúc trực tiếp với tất cả các vòng xoăn của thủy ngân), ...

Bằng cách cuộn thủy ngân xoăn dây wolfram có thể tạo ra nguồn bốc bay chất tạo màng mỏng kim loại như nhôm, niken, selen và platin. Thông thường các màng này vẫn nhiệt độ thấp hơn thủy ngân. Tránh hiện tượng nhiệt độ này, cần thiết kế thủy ngân có diện tích bốc bay lớn và dùng vật liệu gốc với khối lượng không quá nhiều và thể tích bốc bay trong chân không cao. Trong nhiều trường hợp cần có thủy ngân lỏng và có khả năng tự bốc bay nhiệt độ thấp, nhiệt độ nhanh hơn, loại thủy ngân xoăn cuộn thành hình dạng như cái gậy, cho nên loại thủy ngân này cũng gọi là *thủy ngân gậy*.

Bảng 6.2. Tính chất của kim loại khó nóng chảy.

Tính chất	Volfram	Molipden	Tantan
Nhiệt nóng chảy, °C	3380	2610	3000
$T, ^\circ\text{C}$ tại $P = 10^{-6} \text{ Torr}$	2410	1820	2240
Điện trở suất, $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ tại: 20 °C 1000 °C 2000 °C	5,5 33 66	5,7 32 62	13,5 54 87
Giãn nở nhiệt, % $T = 0 - 1000 ^\circ\text{C}$ $T = 0 - 2000 ^\circ\text{C}$	0,5 1,1	0,5 1,2	0,7 1,5

Có hai cách cấu trúc thuy n gi . Cách thứ nhất là dùng dây nóng chảy, cách thứ hai là dùng dây ép (sau khi hai dây nóng chảy xoắn vào nhau, rồi mới cấu trúc thành gi) trong cách thứ hai thì loại gi có hai tại hai phía trên cùng của thuy n (hình 6.1d) có tác dụng giữ nhiệt độ tại trên mặt tại d i (6.1 c). Thứ nhất cho thấy, loại thuy n gi này có ưu điểm vượt trội là tạo ra màng chất lỏng cao và kéo dài thời gian sử dụng thuy n, nhất là khi bề mặt kim loại bị biến dạng lớn. Vì vậy, nguyên nhân này có thể thích là do:

- khi hai dây W xoắn lại vào nhau, chúng tạo ra các rãnh, làm tăng diện tích bề mặt. Các rãnh này giữ nhiệt độ “khe” của kim loại nóng chảy khi bị rơi khỏi thuy n,
- loại thuy n hai tại nh trên có ý nghĩa, cùng với ý nghĩa này các vòng cấu trúc phía trên tạo ra các cấu trúc bề mặt bay gi ng ki u ngu n hình tròn, nh ã xét chứng 5.

Khi dòng điện lên đến mức nhiệt độ thuy n tại mức nóng chảy của kim loại, chất lỏng này xoay theo chiều của vòng cấu trúc và bay lên với tốc độ lớn nh mong muốn, do đó có thể bề mặt bay hình thành được.

Các thuy n lá volfram, molipden và tantan thường có chất liệu là kim loại tinh khiết có độ dày từ 0,13 đến 0,38 mm. Phần giữa thuy n thường có cấu trúc hình trụ trung tâm, do đó nhiệt độ trung tâm hình thành vượt trội. Trong nhiệt độ trung tâm, nhiệt độ tối đa nhất, ngoài tác động trung tâm nhiệt độ trên, hiện nay còn cho phép tiếp tục kim loại

liều quý hiếm khi bốc bay. Trong kỹ thuật chế tạo thủy ngân lá, tránh hình thành hợp kim hóa giữa thủy ngân và vật liệu gắn kết để tránh phân giải thủy ngân thành các oxit kim loại khó nóng chảy như Al_2O_3 , ThO_2 . Còn hai tại thủy ngân nguyên không nhúng nên tiếp xúc với bề mặt của nó. Thủy ngân này có bề dày khoảng 0,25 mm, lớp phủ mỏng để ngăn ngừa sự bay hơi. Vì lớp phủ cách điện tốt, truyền nhiệt kém, nên nên sử dụng thủy ngân này để hình thành cấu trúc bay hơi lên tới 20% đến 30% so với trạng thái thủy ngân không phủ. Khi dùng thủy ngân lá phủ oxit bề mặt bay chúng ta sẽ thấy hình thành các giọt hình cầu trên thủy ngân, chúng nhún khi bốc bay. Hình thành này là do bề mặt tinh thể oxit rất mịn nên chất lỏng của vật liệu gắn kết không có khả năng bám dính vào thủy ngân nên hợp kim không phủ. Sử dụng thủy ngân phủ oxit tránh sự hình thành hợp kim hóa của nguyên tố bốc bay và vật liệu gắn kết, tuy nhiên trong môi trường chân không các oxit như (ví dụ SiO_2 khi bốc bay Si). Điều này là do nguyên tố kim loại của vật liệu bốc bay tác động với lớp phủ oxit. Dùng thủy ngân lá phủ oxit có thể bốc bay hầu hết các nguyên tố kim loại. Màng mỏng như vậy có chất lượng cao, bởi vì trong chân không cao nhiệt độ bốc bay của chúng thấp, do đó hạn chế phản ứng của thủy ngân với vật liệu gắn kết. Trong môi trường chân không, các oxit khó nóng chảy cũng có thể bốc bay từ thủy ngân phủ oxit, tuy nhiên lớp phủ phải có nhiệt độ hóa hơi cao hơn đáng kể so với vật liệu gắn kết. Mặt dù vậy, chất lượng của màng oxit khó nóng chảy sẽ thấp hơn nếu chúng ta sử dụng nguyên tố bốc bay là chùm tia điện tử hay laser xung. Các phương pháp này sẽ được trình bày sau.

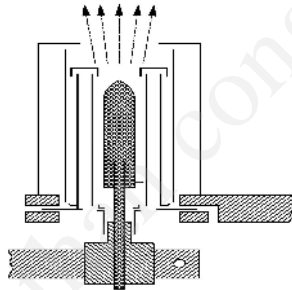
Các loại thủy ngân trên đều có điện trở suất thấp, nên nên nhiệt cung cấp cho thủy ngân cần ít nhất là ($<10\text{ V}$), nên nên dòng điện cao (thường là từ 100 đến 300 A, nguyên nhân xoay chiều). Cho nên khi chế tạo thủy ngân phải ngăn dòng điện để tránh đoản mạch, tránh đoản mạch ngắn. Vì điện trở không lớn nên nên điện tiếp xúc các tiếp điểm thủy ngân - điện cực ngoài chuồng - là nhân tố quan trọng trong thiết kế giá nguyên tố bốc bay. Khi nhiệt độ tăng, sự giãn nở nhiệt có thể làm cho các chất gắn thủy ngân trở nên lỏng lẻo. Khi các phần tử này cần thiết để làm nguội bề mặt của các điện cực trong quá trình bốc bay. Nhìn chung, các nguyên tố bốc bay nhiệt làm

vì các ion thối rữa và các ion thối rữa của dây trung hòa. Nếu pha loãng ion thối rữa lên cao hơn thì các ion thối rữa bị dòng cách ly từ các ion thối rữa vào nguồn bốc bay.

6.1.3. Nguồn bốc bay cho vật liệu tinh thể

Có nhiều vật liệu như Cr, Mo, Pd, V, Fe và Si mà nhiệt độ bốc hơi của chúng tại áp suất 10^{-2} Torr nhỏ hơn hoặc gần với nhiệt độ nóng chảy. Trong trường hợp này sẽ không thể (vì hóa học) để vật liệu bốc bay là không cần thiết.

Trong chân không cao, các vật liệu có tính chất trên sẽ tinh thể hóa, trừ khi chúng nóng chảy. Vì vậy có thể thiết kế nguồn bốc bay sẽ dùng dây hoặc lá kim loại khó nóng chảy làm thùy nhô ra. Như trong trường hợp này, cấu trúc của thùy nhô ra hoàn toàn khác, bởi vì vật liệu sẽ luôn ở trạng thái rắn, cho nên không cần thiết chúng tiếp xúc trực tiếp với thùy nhô ra. Trên hình 6.2 mô tả sơ đồ cấu trúc của nguồn tinh thể hóa vật liệu như Si.



Hình 6.2. Nguồn bốc bay sử dụng tinh thể hóa vật liệu bán dẫn

Trên thực tế, có thể sẽ dùng thùy nhô ra oxit để bốc bay Si, tuy nhiên Si là chất dễ bị tác động bởi các oxit để tạo thành SiO và do đó thùy nhô ra sẽ nhanh chóng phá hủy. Do vậy, người ta thường dùng phương pháp chùm tia ion để dùng thùy nhô ra cung cấp nhiệt độ bốc hơi nhiệt độ tinh thể hóa các vật liệu trên là phương pháp hiệu quả và cho màng chất lượng tốt.

Các vật liệu như Ni, Rh và Ti cũng có thể bốc bay bằng phương pháp này. Màng mỏng titan pha tạp tinh thể làm kính phản quang, ngoài tác dụng phản xạ bức xạ nóng, chúng còn có khả năng hấp thụ các chất

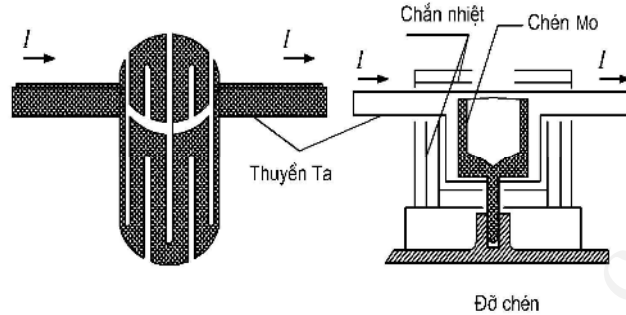
khí gây phản ứng hóa học mạnh. Trong ống, kính râm sử dụng bo vòm chống tia tử ngoại bằng màng mỏng titan có ánh giá cao và chống ăn mòn, do đó chúng rất bền và lâu.

6.1.4. Chén bốc bay và vật liệu chén

a) Kim loại khó nóng chảy

Khi bốc bay vật liệu (thường là kim loại) chúng ta có thể dùng các loại thuy nhiên trên, nhưng nếu bốc bay vật liệu này vài giờ hoặc thậm chí không có cấu trúc thuy nào có thể áp dụng được. Khi phản ứng này, người ta đã thí nghiệm bốc bay kim loại và có hình dạng của mặt cái chén, do đó chúng ta gọi là *chén bốc bay*. Vì quá trình bốc bay vật liệu vật lý khi kim loại xảy ra trong khoảng thời gian ngắn nên vì vậy để làm chén sao cho chúng vận hành như một “tr” vật lý bốc bay là một vấn đề. Tính chất phản ứng tác động vật lý bốc bay vật lý vật lý có thể tra cứu từ các tài liệu, trong đó có các kim loại và áp suất nhiệt độ của các kim loại “hòa tan” của chúng. Vật liệu dùng làm chén cần đáp ứng yêu cầu không hòa tan vào vật lý vật lý và cũng không vật lý bốc bay hòa tan vào chúng. Khi kim loại này đáp ứng thì loại chén làm bằng vật liệu kim loại khó nóng chảy có thể làm việc tốt và loại chén làm bằng oxit. Bởi vì chén kim loại dễ gia công theo các cấu hình mong muốn, chúng có độ bền nhiệt cao hơn và chịu thay đổi nhiệt độ tốt hơn so với chén oxit. Theo hình 6.1, chúng ta có thể thấy rằng hoàn toàn có thể sử dụng chén molipen bốc bay kim loại. Trong ba loại vật lý có thể dùng làm chén (W, Mo, Ta) thì molipen và rheni là kim loại tốt nhất, đặc biệt là công nghệ volfram. Trên hình 6.3 là sơ đồ và hình vẽ mặt cắt của chén kim loại dùng bốc bay Cu, Ag và Au. Hòa tan của ba kim loại này trong molipen và rheni của Mo trong chúng là rất nhỏ. Người ta đã bốc bay Cu trên 50 lần bốc chén molipen mà chén không bị hỏng, sau khoảng 10 lần bốc bay thì phát hiện có một khu vực tán vào trong thuy, tuy nhiên màng mỏng vẫn không phát hiện tại Mo. Trong trường hợp dùng chén molipen bốc bay thì người ta cần chú ý là kim loại làm bằng tantan (phần bên trái của hình 6.3). Nó có làm tăng phiến tantan dày 5 mm gia công thành hình ống, đó là một loại

và bề mặt xấp xỉ phẳng, đồng thời nó cũng phải có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ của dây điện trở. Dùng thêm các lá chắn nhiệt xung quanh chén chúng ta có thể ngăn ngừa bay hơi của vật chất, cho phép bay hơi vật chất không bị. Lò chén này dùng để bay hơi kim loại Cu và Ag. Thực nghiệm cho thấy thủy tinh có độ bền và năng suất bay hơi cao,



Hình 6.3. Thủy tinh tantal và cấu tạo buồng nấu selen trong thủy tinh tantal
là kim loại khó nóng chảy, nấu trong thủy tinh tantal

chất lượng màng mỏng. Hiện nay vì buồng nấu này có thể bay hơi đồng hóa, vì vậy khi nấu bằng quá trình vi tính và tự động giúp các nhà nghiên cứu thực hiện công việc một cách dễ dàng và chính xác theo dõi chi tiết của màng.

b) Ôxit khó nóng chảy

Các chén oxit khó nóng chảy thường được chế tạo tại các nhà máy chuyên dụng, bởi vì gia công chén (gia công nhúng) là một việc không dễ dàng. Tính chất vật lý của vật liệu oxit khó nóng chảy được trình bày trên bảng 6.3. Trong quá trình gia nhiệt để tạo thành chén nhúng thì nhiệt độ, thời gian, nung, ... tính chất của chúng có thể thay đổi, nhưng vẫn giữ được các đặc tính cơ bản. Thông thường các vật liệu siêu sạch có độ bền nhiệt và độ bền cơ học tốt hơn. Các chén siêu sạch làm nguội bằng bay hơi thường có chất lượng tốt hơn nhưng vì vậy chúng không đạt 99,9% và có thể bị ô nhiễm. Bề dày của chén vào khoảng 1-3 mm, vì vậy nên phải dùng lò vi tính có

ng yêu cầu sử dụng làm chén bốc bay là do năng lượng phân hủy oxy của chúng quá thấp.

SiO_2 tuy có tính nhớt nhưng dễ chấp nhận, nhưng chúng lại dễ nhúng oxy cho kim loại khác (thí dụ Th, Zr, Be) tạo thành vật liệu bền hơn. Khi tiếp xúc với kim loại Al và Mg, SiO_2 dễ dàng nhúng oxy, thậm chí nhớt ở khoảng 1000°C . Các kim loại khác như Ag, Au và Pt tuy có tính chống oxy hóa nhưng SiO_2 nhớt bốc bay của chúng lại gần hoặc cao hơn nhiệt độ hóa học của vật liệu SiO_2 (thực tế).

Bảng 6.4. Nhiệt độ của các oxit khó nóng chảy

Quá trình phân hủy	Năng lượng do (kcal/gam.nguyên tố oxy)
$1/2 \text{ThO}_2(\text{rắn}) = 1/2\text{Th}(\text{rắn}) + 1/2\text{O}_2(\text{khí})$	+111
$\text{BeO}(\text{rắn}) = \text{Be}(\text{lỏng}) + 1/2\text{O}_2(\text{khí})$	+100
$1/2 \text{ZrO}_2(\text{rắn}) = 1/2\text{Zr}(\text{rắn}) + 1/2\text{O}_2(\text{khí})$	+84
$1/2 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{rắn}) = 2/3\text{Al}(\text{lỏng}) + 1/2\text{O}_2(\text{khí})$	+82
$\text{MgO}(\text{rắn}) = \text{Mg}(\text{khí}) + 1/2\text{O}_2(\text{khí})$	+53
$\text{SiO}_2(\text{rắn}) = \text{Si}(\text{lỏng}) + \text{O}_2(\text{khí})$	+49
$3\text{TiO}_2(\text{rắn}) = \text{Ti}_3\text{O}_5(\text{rắn}) + 1/2\text{O}_2(\text{khí})$	+18
$\text{NiO}(\text{rắn}) = \text{Ni}(\text{lỏng}) + 1/2\text{O}_2(\text{khí})$	+13

Như vậy, trên thực tế chúng ta chỉ có 5 loại vật liệu có thể sử dụng làm chén bốc bay. Riêng chén Al_2O_3 còn có tên thông dụng là corun. Do giá thành của từng loại chén rất khác nhau, nên tốt nhất là chén ThO_2 , cho nên vì các lý do về loại chén nào cho phù hợp bốc bay còn tùy thuộc vào vật liệu bốc bay và môi trường chân không cao hay thấp. Khi bốc bay chân không cao, chúng ta có thể bốc bay và sạch cả môi trường, quãng nhiệt độ lớn, ... Nhưng cần có nhiệt độ kèm theo là sự thăng hoa vật liệu chén lại dễ xảy ra hiện tượng. Thí dụ để đáp ứng từ 10^{-6} Torr MgO thì cần thăng hoa ở từ $1600-1900^\circ\text{C}$, Al_2O_3 - 1900°C và BeO - trong khoảng $1900-2100^\circ\text{C}$.

Thí nghiệm cho thấy, số nguyên vẹn làm nguẩn bay chỉ có thể cho các loại màng từ vật liệu có hòa tan vào oxit rutil photphoric thì bay cao chúng đến 1000°C . Thí dụ các vật liệu thường gặp là Co, Fe, Pd, Pt, Rh (nhiệt độ bay $1500 - 2100^{\circ}\text{C}$, không hòa tan vào ThO_2) và As, Sb, Bi, Te, Ca, Mn (nhiệt độ bay đến 1000°C).

c) Thuyết graphit

Vật tính chất của thì vật liệu graphit có nhiều nét giống oxit khó nóng chảy, cho nên việc gia công nguẩn bay thì graphit không dễ như thuyết lá kim loại. Vì độ bền của graphit rất cao, cho nên có thể sử dụng trực tiếp làm nguẩn thì các trường hợp thuyết lá. Loại thuyết này có thể cung cấp nhiệt rất cao, lên trên 2000°C tại áp suất 10^{-5} Torr. Các tính chất cơ bản liên quan đến kỹ thuật chân không của graphit được trình bày trên bảng 6.5.

Bảng 6.5. Tính chất của graphit

Graphit nghiệm là mẫu và nhiệt độ còn	Áp suất (Torr) tại:	
	1900°C	10^{-6}
	2500°C	10^{-2}
	Khối lượng riêng lý thuyết (g/cm^3)	2,265
	Graphit công nghiệp	1,6 - 1,8
	Các bon thực tế	1,3 - 1,5
	Điện trở suất, $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$	
	Graphit công nghiệp	0,5 - 2,5
	Các bon thực tế	1 - 5
	Graphit tổng hợp	0,5 - 500
	Hệ số giãn nở nhiệt, 10^{-6}cm^{-1}	
	Graphit công nghiệp	2 - 6
	Các bon thực tế	2 - 4
	Graphit tổng hợp	<1 - 10

công
thực
có
hàng,
graphit

tổng hợp là vật liệu vacuum-clivair nh. Gần đây còn có loại tinh thể các-bon–vật liệu tổng hợp polymer. Đây là vật liệu dùng làm ngu n nóng chảy hợp chất bán dẫn A3-B5, MgF_2 và các telurit. Tuy nhiên, vật liệu này chỉ áp dụng yêu cầu chế tạo thủy tinh bay do nó dễ phân hủy các-bon tinh khiết cao và áp suất thấp. Do vậy, thủy tinh graphít hiện nay chủ yếu chế tạo từ vật liệu graphit tổng hợp. Bên cạnh ưu điểm nhiệt độ cao, bền nhiệt, thủy tinh graphít nào cũng có nhược điểm là dễ phân hủy các-bon, cho nên dễ bay tạo chúng dần dần thành phần nhiệt độ các-bon. Vì thế, sử dụng thủy tinh graphít dễ bay cũng còn hạn chế, chỉ nên dùng trong các trường hợp vật liệu dễ bay có chứa thành phần các-bon, như các chế tạo các-bit.

Gần đây, vì mục đích làm sạch các kim loại trong vật liệu cấu trúc nano, tại Phòng thí nghiệm liên kết của Trường Đại học Công nghệ (HQG Hà Nội) và Viện Khoa học Vật liệu (Viện KH&CN Việt Nam) đã sử dụng thủy tinh graphít làm ngu n nhiệt độ cao. Khi tăng áp xoay chiều lên thủy tinh 5-7 V dòng điện giá trị cao hơn 200 A và nhiệt độ vùng trung tâm của thủy tinh trên $1900^{\circ}C$. Kết quả cho thấy, sau thời gian 8 giờ trong chân không 10^{-5} Torr nhiệt độ này thì hầu hết các kim loại tiếp xúc như Fe, Ni, Cu trong cấu trúc nano các-bon đã dễ bay hết.

6.2. Bay chùm tia điện

Như trên, chúng ta đã nhận thấy rằng tất cả các ngu n dễ bay nhiệt độ thủy tinh xo n, thủy tinh lá, thủy tinh graphít, chén kim loại và chén sứ nhiệt độ cao, v.v... cũng chỉ sử dụng trong một số trường hợp nhất định, vì thời gian sử dụng không cao. Một trong các nguyên nhân làm cho các ngu n dễ bay như thủy tinh hay chén sứ trên có hạn chế là sự tác động của thủy tinh hoặc chén sứ vào vật liệu gia công. Như vậy, muốn tránh hiện tượng này cần sử dụng ngu n nhiệt độ, trong đó không có tiếp xúc trực tiếp nào giữa chén hay thủy tinh vào vật liệu gia công. Chùm tia điện trong chân không là ngu n nhiệt lý tưởng áp dụng yêu cầu trên. Dưới đây sẽ trình bày những nét cơ bản về nguyên lý hoạt động của chùm tia điện và ứng dụng chúng vào kỹ thuật chế tạo vật liệu màng mỏng. Đó là phương pháp lắng đọng màng mỏng

trong chân không dùng chùm tia ion hit làm nguần bức xạ. Phương pháp này có ưu điểm là bức xạ chùm tia ion.

6.2.1. Ưu điểm và nhược điểm của phương pháp

Ưu điểm của phương pháp chùm tia ion khác với các phương pháp bức xạ nhiệt hay phun xạ catốt là sản phẩm lắng đọng có cấu trúc chặt chẽ và độ bám dính cao. Khi chùm tia ion năng lượng cao bắn lên vật liệu lắng đọng, do đó năng lượng toàn bộ của chùm tia ion chuyển thành nhiệt làm nóng vật liệu này. Do đó có thể nhận thấy những ưu điểm chính của phương pháp này là:

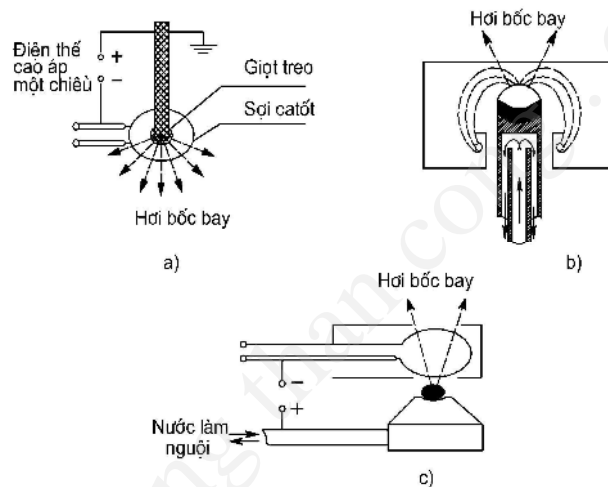
- Môi trường chân không cao, nhiệt độ chân không cao;
- Hệ thống hóa học và tính chất của màng so với vật liệu lắng đọng do chùm tia ion có thể điều chỉnh cho vật liệu lắng đọng và các phản ứng hóa học xảy ra thì dễ dàng tác động nhanh chóng;
- Bức xạ chùm tia ion có các loại vật liệu khó nóng chảy vì chùm tia ion hit có năng lượng rất lớn;
- Dễ dàng áp dụng, thành phần khí và nhiệt độ và dễ dàng theo dõi quá trình lắng đọng;
- Có thể sản xuất ít vật liệu lắng đọng (từ 10 mg hoặc ít hơn), cho nên trong các trường hợp cần tiến hành nghiên cứu thực nghiệm tìm kiếm công nghệ mới thì việc lắng đọng này rất đáng kể, nhất là với vật liệu quý hiếm.

6.2.2. Cấu hình súng ion và vật liệu bức xạ

a) Súng ion sản xuất vật liệu bức xạ

Trong phương pháp bức xạ ion bằng súng ion mà anốt chính là vật liệu cần bức xạ, cấu tạo của súng ion có cấu trúc là: catốt (sử dụng phát xạ ion) có cấu trúc hình tròn đặt trên vật liệu lắng đọng (nguồn là anốt). Các ion chuyển động theo quỹ đạo thẳng catốt hit vào ứng suất trên của anốt (hình 6.5a). Như vậy, trong trường hợp này, anốt phải là kim loại và cần thiết sao cho có thể dễ dàng chuyển thành nhiệt năng bức xạ vật liệu cần bức xạ chính nó. Anốt thường làm bằng thanh hợp kim

loại, được đặt vào chính giữa vòng catốt. Bức xạ xảy ra ngay trên bề mặt thanh kim loại, thường được đặt phía trên của catốt. Giọt pha loãng giữa trên của anốt là nhớt để ngăn bụi bám trên nó. Do vậy, trong phương pháp này, khi cần chế tạo chùm tia điện tử chính xác. Nếu chùm tia điện tử cung cấp nhiệt cao hơn nhiệt nóng chảy của kim loại cần bốc bay thì giọt sẽ bị vỡ và tạo thành chuồng. Như vậy, với súng điện tử kiểu này, chỉ có thể bốc bay các vật liệu kim loại mà pha loãng của chúng có sức căng lớn và áp suất hơi trên bề mặt lớn hơn 10^{-3} Torr tại nhiệt độ nóng chảy. Các kim loại có thể bốc bay bằng phương pháp này là Fe, W, Ni, Ta, Ag, Mo, Pt. Tuy nhiên, bốc bay của chúng thường chỉ có thể áp dụng để tính toán lý thuyết. Ti và Zr có thể bốc bay bằng cách này nhưng tốc độ bốc bay của chúng chỉ có thể áp dụng.

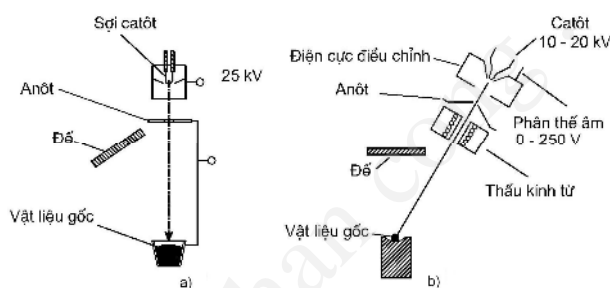


Ngoài hai chế độ vật liệu bốc bay, phương pháp “giọt anốt” của súng điện tử còn có hai chế độ khác. Một trong các khó khăn của công nghệ là thí nghiệm chế tạo hình súng điện tử rất khó phù hợp với chính xác của các điện cực chuyển anốt, hiện nay anốt còn phải được làm nguội bằng dòng nước chảy vòng quanh. Thêm vào đó là catốt trên trong hai kim loại, chúng dễ dàng tác động với nhau, nhất là khi nhiệt độ bốc bay tăng cao, tạo ra các hạt chưa hợp chất không mong muốn bay lên làm nhiễm bẩn màng trên. Thông thường catốt được nhanh chóng mòn bởi các phản ứng với hạt vật liệu bốc bay, do đó catốt rất nhanh bị phá hủy. Khi các phản ứng

nhằm cải thiện này, người ta đã lắp thêm các bộ che chắn bảo vệ catốt (hình 6.5b và 6.5c)

b) Súng điện tử vi anốt clip

Súng điện tử trong trường hợp này có cấu tạo gần giống như súng phát tia X. Trong súng có nguồn phát xạ điện tử là dây wolfram hình máy-xo hoặc hình chữ V với trục nằm ngang về phía anốt. Hình chùm tia điện tử thực hiện như hình vẽ để có thể nhìn thấy là hình trụ bên trong của catốt và điện áp của anốt hình ảnh (hình 6.6a). Vùng giữa anốt và chắn ngăn vật liệu gần các vùng này. Do khoảng cách catốt - anốt không lớn, cho nên áp suất trong quá trình phân hủy khí sẽ dẫn đến hiện tượng ion hóa các chất khí còn lại trong buồng, điều này làm cho hình chùm tia điện tử kém hoàn thiện. Có chùm tia điện tử và hình ảnh tia điện tử, người ta đã thêm vào súng điện tử một thấu kính từ trường.



Hình 6.6. Cấu trúc súng điện tử vi anốt clip

Số của súng điện tử này mô tả trên hình 6.6b. Chùm tia điện tử có hình ảnh vì các điều kiện như sau: a) Anốt hình côn, người ta thay thế bằng anốt hình trụ; b) Anốt có thể sử dụng kính. Với cấu trúc này, chúng ta có thể hình thành chùm tia điện tử kính vào cỡ vài milimét. Súng điện tử kiểu này có khả năng hình thành chùm tia điện tử có điện áp cao, cho nên nó có thể bay các vật liệu khó nóng chảy, thí dụ như BN hoặc Ta, nhiệt độ bay cao hơn 3000°C . Nhằm cải thiện của súng điện tử vi anốt clip là chế độ, điện áp cao áp dụng cho điện áp vài kV. Giống như súng phát tia X, khi điện áp cao trên 10 kV chùm tia điện tử sẽ đâm trên bề mặt của chúng gây ra phát xạ tia X liên tục. Theo các số liệu đã biết thì thép không gỉ

có thể hợp thành một phần nào đó của tia X phát ra khi chùm tia ion t n ng l ng cao h n 10 keV b hãm trên thành chuồng. Vì vậy, i v i h chân không này, chuồng c n c che ch n b ng các t m th y tính h u c ch a hàm l ng chít ng il n h p th toàn b b c x tia X.

c) *Súng có chùm tia i n t qu o cong*

Trong các súng i n t nêu trên thì chùm tia i n t u chuy n ng theo qu o th ng, do ó, h o c là súng h o c là ph i n m v trí i di n v i ngu n b c bay. Nh c i m này có th kh c ph c b ng cách “b ” cong qu o c a chùm tia i n t nh v i c a vào chuồng m t nam châm i n, mà l n c a t tr ng i u khi n c b ng dòng i n.

Trên hình 6.7 (ph n trên) mô t s ngu n b c bay chùm tia i n t , ó là súng i n t có chùm tia h i t 270° trong t tr ng, i n t c gia t c b i i n th cao áp m t chi u. Nguyên lý ho t ng c a súng i n t trong tr ng h p này hoàn toàn gi ng nh m t èn i n t b a c c (triôt): catôt là s i volfram có i n áp cao t i 10 kV, phân c c c a i n áp so v i catôt trên i n c c l i c i u khi n ch n l c các i n t có cùng t c v a h ng b n ra t catôt (i n th l i óng vai trò h i t chùm tia i n t). Anôt là toàn b thành chuồng thép không r , th ng c n i t. Khác v i tri t là trong thi t b chân không còn có nam châm i n t o ra ng s c c a t tr ng có h ng song song v i s i catôt (vuông góc v i h ng bay ra c a i n t). B ng cách thay i l n c a t tr ng, có thay i qu o chuy n ng c a chùm tia i n t , và do ó, i u ch nh c v trí h i t c a chùm tia lên b m t c a v t li u b c bay. Qu o bay c a chùm i n t c quy t nh b i hai y u t quan tr ng là v n t c ban u thoát ra kh i catôt và l n c a t tr ng, theo nh lu t Lorentz:

$$\vec{F} = -q \vec{v} \times \vec{B}. \quad (6.1)$$

M t dòng i n t (j_e) sinh ra do phát x nhi t b i t nóng s i catôt c th h i n b ng ph ng trình Richardson:

$$j_e = A T^2 \exp \left[(-q \Phi) / k T \right]. \quad (6.2)$$

trong ó:

A là h ng s Richardson,

q là i n tích c a i n t ,

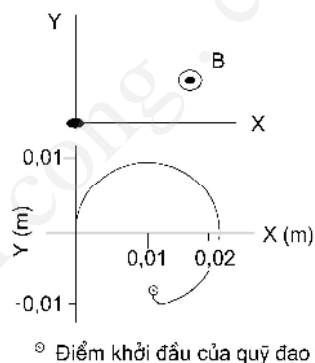
Φ là công thoát,

T là nhiệt độ (K).

Khi ngu n phát x c ho t ng t i m c bão hòa thì dòng catôt c c i c i u khi n b ng vì c l a ch n dòng t. D i m c bão hoà, m t dòng ph thu c vào th gi a t c. ng n ng ban u c a i n t phát x b ng $kT/2$ và sau ó t ng lên giá tr t $7 \div 10 \text{ keV}$, t ng ng v i h i u i n th trên catôt $7 \div 10 \text{ kV}$.

T súng i n t , chùm tia i n t b n ra và h i t chính xác vào v t l i u nh vì c i u khi n l n c a dòng i n qua nam châm. Qu o chuy n ng c a chùm tia i n t trong m t s tr ng h p có d ng cung tròn l n (3/4 ng tròn), k t qu c minh h a trên hình 6.7 (ph n d i) ng v i tr ng h p i n t phát rat phía d i c a s i catôt. Tu thu c vào v trí ban u c a i n t i v i s i phát x (s i catôt) trong i n tr ng và t tr ng, chúng c h i t và b n chính xác vào v t l i u trong chén. Th c t cho th y, nh ng i n t xu t phát t bên ph i s i phát x c i u khi n và h i t chính xác vào chén, còn i v i các i n t n m trên s i phát x h i t có ph n kém chính xác h n. i v i v trí bên trái s i phát x , các i n t chuy n ng theo qu o không n nh, cu i cùng là tiêu tán. Vì v y, khe h cho chùm tia c n c c u t o sao cho thu c nh ng i n t b n vào bia v t l i u t h i u qu cao nh t.

Chùm tia i n t c gi a t c trong i n tr ng có n ng l ng cao và h i t vào bia v t l i u nh tác d ng c a i n áp l i và l n c a t tr ng i u khi n. V t l i u trong chén tr c t i p nh n n ng l ng c a chùm tia i n t và hóa h i, r i l ng ng lên . ây là ph ng pháp ch t o màng m ng m



Hình 6.7. S qu o chuy n ng 270° c a i n t trong súng i n t qu o cong.

bộ hợp chất và tính khi t cao. Trên bảng 6.6 liệt kê một số loại vật liệu bốc bay bằng phương pháp chùm tia ion cho chất lỏng.

Bảng 6.6. Màng mỏng các chất bốc bay bằng chùm tia ion

Vật liệu	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ bay hơi tại P (Torr)			Nét đặc trưng; chỉ số suất (n)
		10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	
Al	660	677	821	1010	Nóng chảy
Al ₂ C ₃	1400	-	-	~800	n = 2.7
AlN	-	-	-	~1750	Thủy phân, phân huỷ
Al ₂ O ₃	2045	-	-	1550	n = 1.66
Au	1062	807	947	1132	Màng mỏng, bám dính không tốt lắm
Sb ₂ O ₃	656	-	-	~ 300	Thủy phân n = 2.05
Sb ₂ S ₃	550	-	-	~ 200	Không phân huỷ, n = 3.01
As ₂ S ₃	300	-	-	~ 400	n = 2.8
Ba	710	545	627	735	Hợp kim với cerium, nên ép viên, không tốt trong chân.
BaF ₂	1280	-	-	~ 700	Thủy phân n = 1.29
Be	1278	710	878	1000	Độc hại
BeF ₂	800	-	-	~ 200	Thủy phân, dễ cháy
Bi ₂ Se ₃	710	-	-	~ 650	Phản ứng
B	2100	1278	1548	1797	Thủy phân, vật liệu không khí lỏng tốt

B ₄ C	2350	2500	2580	2650	Tổng hợp, bám dính tốt
B ₂ O ₃	460	-	-	~ 1400	n = 1.46
CdSe	1264	-	-	540	Thăng hoa, dễ bay hơi, n = 2.4
CdS	1750	-	-	550	Thăng hoa, n = 2.4
CaF ₂	1360	-	-	~ 1100	n = 1.2 – 1.4
CaO-SiO ₂	1540	-	-	-	n = 1.61
CaWO ₄	1620	-	-	-	n = 1.92
C	-	1657	1867	2137	Thăng hoa, n = 1.47
Ce	795	970	1150	1380	Màng dễ bị oxy hóa
CeO ₂	2600	1890	2000	2310	Thăng hoa, n = 2.2 – 2.4
CeF ₃	1418	-	-	~ 900	n = 1.63
Ce ₂ O ₃	1692	-	-	-	n = 1.95
Cr	1890	837	977	1157	Thăng hoa, bám dính tốt, tốc độ bay hơi cao
Cr ₃ C ₂	1890	-	-	~ 2000	-
Cr ₂ O ₃	2435	-	-	~ 2000	n = 2.4
Co	1495	850	990	1200	Hợp kim với sắt
Cu	1083	727	857	1017	Kém bám dính
Cu ₂ O	1235	-	-	~ 600	Thăng hoa, n = 2.7

Na_3AlF_6	1000	1020	1260	1480	$n = 2.34$
Er	1497	650	775	930	Thăng hoa
Eu	822	280	360	480	Thăng hoa, hoà tan thấp
Eu_2O_3	2056	-	-	~ 1600	Màng sạch và rỗng, mật độ oxy
Gd	1312	760	900	1175	
Gd_2O_3	2310	-	-	-	$n = 1.8$
Ga	30	619	742	907	Hợp kim với nhôm
GaAs	1238	-	-	-	$n = 5.64$
Ge	937	812	957	1167	$n = 4.01$
GeO_2	1086	-	-	~ 625	Tổng hợp SiO_2 và GeO_2
Hf	2230	2160	2250	3090	-
HfO_2	2812	-	-	~ 2500	$n = 2.0$
Ho	1470	650	770	950	Thăng hoa
Ho	1470	650	770	950	Thăng hoa
Ni/Cr	1425	-	-	-	Bốc bay chậm
In	157	487	597	742	
In_2O_3	1565	-	-	~ 1200	Thăng hoa, có tính dẫn điện trong suốt
Ir	2459	1850	2080	2380	-
Fe	1535	858	998	1180	Màng mỏng và cứng
FeO	1425	-	-	-	Phân huỷ, phun xạ cho chất lượng cao

Fe_2O_3	1565	-	-	-	$n = 3.0$
La	920	990	1212	1388	Dẫn điện khi đun nóng
LaB_6	2210	-	-	-	-
LaF_3	1490	-	-	900	Thủy tinh, $n = 1.59$
La_2O_3	2250	-	-	1400	$n = 1.9$
Pb	328	342	427	497	Chất bán dẫn khi đun nóng
Li	179	227	307	407	Dẫn điện khi đun nóng
LiF	870	875	1020	1180	$n = 1.36$
Li_2O	1427	-	-	850	$n = 1.64$
Lu	1652	-	-	1300	-
Mg	651	185	247	327	Thủy tinh, độ bền cao
MgAl_2O_4	2135	-	-	-	Vật liệu tự nhiên
MgF_2	1266	-	-	1000	$n = 1.38$
MgO	2800	-	-	1300	$n = 1.7$
Mn	1244	507	572	647	Thủy tinh
Mo	2610	1592	1822	2117	Màng mỏng, cấu trúc rỗng
Mo_2C	2687	-	-	-	-
Nd	1024	731	871	1062	Không tương tác với Ta
NdF_3	1410	-	-	~ 900	$n = 1.61$

Nd ₂ O ₃	2272	-	-	~ 1400	n = 1.79
Ni/Cr	1395	847	987	1217	Hợp kim vôi chén
Ni	1453	927	1072	1262	Bám dính tốt
Nb	2468	1728	1977	2287	Tác động với W
NbC	3800	-	-	-	-
Nb ₃ Sn	-	-	-	-	ng bay Nb và Sn
Pd	1550	842	992	1192	B bay nhanh
PdO	870	-	-	575	Phân hu
Pr	931	800	950	1150	-
Pr ₂ O ₃	2125	-	-	1400	n = 2.0
Rh	1966	1277	1472	1707	
Sm	1072	373	460	573	-
Sm ₂ O ₃	2350	-	-	-	Thiêu oxy, màng mỏng và sạch
Sm ₂ S ₃	1900	-	-	-	
Sc	1539	714	837	1002	
Sc ₂ O ₃	2300	-	-	~ 400	n = 1.88
Se	217	89	125	170	c
Si	1410	992	1147	1337	n = 3.42
SiO ₂	1610 - 1710	-	-	~ 1025	n = 1.47
SiO	1702	-	-	850	Thủy hóa, n = 1.6

Ag	961	847	958	1105	D b c bay
NaCl	801	-	-	530	$n = 1.54$
NaF	988	-	-	~ 700	$n = 1.3$
Ni/Fe/ Mo	1410	-	-	-	B c bay t hai ngu n
Ta	2996	1960	2240	2590	D t o màng
Ta ₂ O ₅	1800	1550	1780	1920	$n = 2.0$
Tb	1357	800	950	1150	-
Th	1875	1430	1660	1925	c, phóng x
ThO ₂	3050	-	-	~ 2100	$n = 1.86$
ThF ₄	1110	-	-	~ 750	$n = 1.52$
Tm	1545	461	554	680	Th ng hoa
Sn	232	682	807	997	
SnO ₂	1127	-	-	~ 1000	Th ng hoa, $n = 2.0$
SnSe	861	-	-	~ 400	
Ti	1675	1067	1235	1453	
TiO ₂	1640	-	-	~ 1300	$n = 2.4$
TiO	1750	-	-	~ 1500	$n = 2.2$
TiN	2930	-	-	-	Phân hu nhi t cao
Ti ₂ O ₃	2130	-	-	-	Phân hu
W	3410	2117	2407	2757	Màng r n bám dính t t, c n chân không cao.

W ₂ C	2860	1480	1720	2120	-
WO ₃	1473	-	-	980	Thủy tinh, phân hủy oxy. Nền bốc bay phần lớn trong oxy. n = 1.68
V	1890	1162	1332	1547	Màng mỏng bốc bay
VO ₂	1967	-	-	~ 575	Thủy tinh, khó nhún ép thủy tinh. Nền bốc bay phần lớn trong oxy.
Yb	824	520	590	690	Thủy tinh
Y	1509	830	973	1157	
Y ₂ O ₃	2680	-	-	~ 2000	Thủy tinh, n = 1.79
Zn	419	127	177	250	Bốc bay rất dễ dàng
ZnO	1975	-	-	~ 1800	n = 2.0
ZnS	1830	-	-	~ 800	Thủy tinh, n = 2.3
Zr	1852	1477	1702	1987	Màng mỏng oxy hóa
ZrB ₂	3040	-	-	-	-
ZrO ₂	2700	-	-	~ 2200	n = 2.05

6.3. Bốc bay bằng laser xung

6.3.1. Nguyên lý hoạt động và quá trình vật lý

Bốc bay bằng laser xung (gọi tắt là bốc bay laser) là một phương pháp bốc bay gián tiếp. Khi có chùm tia laser công suất lớn bắn lên bề mặt (vật liệu cần bốc bay) thì pha hơi của vật liệu sẽ hình thành bốc bay một vùng mỏng

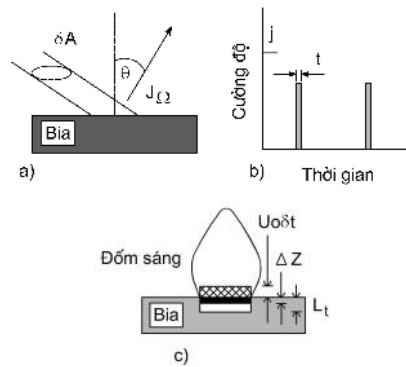
của bề mặt bia. Vùng hóa học của bia có sâu khoảng vài trăm đến 1000 \AA . Khi chiếu trên bề mặt hình thành một chùm sáng hình elip có pha hích. Tốc độ chuyển động của các photon bị bay (bao gồm electron và photon trung hòa điện tích) có giá trị vào khoảng $3 \times 10^5 \text{ cm/s}$, tốc độ vận chuyển khoảng 3 eV . Tốc độ này phụ thuộc vào khối lượng của phân tử hóa học. Tốc độ vận chuyển màng có giá trị vào khoảng 8 nm/s .

Trên hình 6.8a và 6.8b, minh họa nguyên lý của phương pháp bay laser. Hình ảnh chùm sáng được nêu trên hình 6.8c. Một trong các laser được sử dụng để bay phim bị nhiễm hiện nay là laser excimer KrF, hoạt động ở bước sóng 248 nm . Dưới đây là các thông số chính của laser này:

- Thời gian xung: 25 ns (đt).
- Mật độ công suất: $j \approx 2,4 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$.
- Vùng diện tích chiếu lên bề mặt (δA) $\approx 0,1 \text{ cm}^2$.
- Tần số lặp lại (f): 50 Hz .

Như vậy, một năng lượng của laser (j.đt) vào khoảng 6 J/cm^2 . Năng lượng trên một xung là $0,6 \text{ J}$. Công suất liên tục có giá trị $2,4 \times 10^7 \text{ W}$ và công suất trung bình là 30 W .

Có thể mô tả các tranh vật lý của quá trình bay laser như sau. Khi bề mặt xung laser lên bề mặt bia (vật liệu cần bay), một photon năng lượng của nó bị phản xạ ngược lại, một photon của bề mặt phản xạ. Trong khoảng thời gian của thời gian xung, nhiệt độ truyền vào bề mặt vào sâu trong bia, sâu đến quy tắc hình học của đầu khuếch tán nhiệt L_t . Ngoài ra các bề mặt phản xạ, chiếu dài phản xạ ánh sáng tia laser là một vật liệu chuyển động, thành phần của đầu khuếch tán. Vì vậy, nhiệt độ tập trung trên bề mặt bia, khi mà năng lượng của tia laser bị vào bề mặt có hiệu suất cao nhất, có hình dạng của một hình elip. Diện tích thì diện tích của nó bị diện tích hình chiếu (δA) của chùm tia laser và bề dày của nó là L_t (hình 6.8). Bên trong thời gian chiếu, nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của chất bị bay, cho nên vùng này bị hóa lỏng.



Hình 6.8. Nguyên lý bốc bay bằng laser xung
(bốc bay laser)

- a) Sơ đồ bốc bay;
b) Dòng xung laser;
c) Hình thành đám sáng ellip và xuyên sâu vào bia của chùm tia laser.

Nu như n ng l ng v n c duy trì thì hi n t ng b c s x y ra, vì m t ph n các nguyên t bên trong th tích ó ã nh n c nhi t l ng b c bay. Do xu t hi n gradient áp su t r t l n, l p Knudsen c m r ng ra thành m t h nông, h ng theo ph ng vuông góc v i m t bia. Nhi t ban u c a l p Knudsen là i m nóng ch y c a bia; pha h i ngu i d n trong quá trình giãn n o n nhi t, trong khi c ng t i th i i m ó x y ra s tích t dòng ch y l n d n theo h ng vuông góc v i b m t.

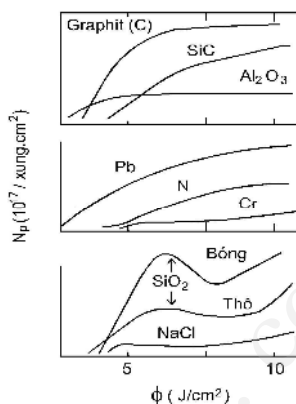
Xung laser có th gây ra hi u ng quang-phát x i n t t b m t bia, ng th i c ng gây ra hi u ng quang-ion hóa trong kh i ellip giãn n tr c khi xung laser k t thúc, hình thành tr ng thái plasma. Khi m t c a m pha h i gi m nhi u thì s giãn n o n nhi t c ng d ng t i t c dòng h i thoát ra. Các phân t khí ó t i p t c l ng ng trên theo c ch dòng phân t t do. Trong k thu t laser, s b n phá hay bóc (ablation) bia òi h i m t n ng l ng c a chùm tia laser ph i t c giá tr ng ng nh t nh. Giá tr ng ng này là m t hàm ph thu c m t n ng l ng toàn ph n. Khi chùm tia có n ng l ng v t ng ng thì l ng v t ch t b c bay sau ó ph thu c g n nh tuy n tính vào n ng l ng laser và t n giá tr bão hoà, không

tăng thêm nữa, mật độ năng lượng của laser vẫn tăng. Đó là trạng thái bão hòa của quá trình bốc bay. Hình 6.9 là một mô tả hình ảnh của quá trình bốc bay của các vật liệu màng mỏng siêu dẫn nhiệt độ cao. Cho đến nay, có hai loại vật liệu được chọn để nghiên cứu phương pháp bốc bay laser nhiệt độ cao YBCO và màng hydroxyapatite canxi, mô phỏng cấu trúc sinh học.

6.3.2. Chọn màng mỏng ứng dụng trong sinh học

Phương pháp bốc bay laser có ưu điểm vượt trội so với các phương pháp khác là vật liệu làm bia rơi thẳng đứng và cấu trúc của bia thì liên tục, không bị đứt gãy.

Có thể nhận thấy rằng, một hợp chất nào đó thành phần; bia có thể là vật liệu bột, vật liệu dạng bột, viên ép sau khi đã nghiền bột, thậm chí “bia” có thể là chất lỏng. Năng suất bốc bay (số nguyên tử/ng trên một photon) là một lượng rất nhỏ vì hình thái hình thành bia, cái mà luôn thay đổi theo thời gian sản xuất. Bia mà thô, xốp thì hình thành phần tia laser, do đó hiệu suất năng lượng laser rất thấp, kém hiệu quả (không hiệu quả). Nhiều công trình nghiên cứu đã chứng minh rằng việc làm bia tốt nhất cho phương pháp bốc bay laser là vật liệu cách nhiệt tốt, với khuếch tán nhiệt thấp hơn $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ và vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh với hệ số hấp thụ trên 10^5 cm^{-1} . Sản phẩm chùm tia laser có mật độ dòng càng thấp thì chi phí phương pháp càng ưu việt. Một trong những lợi ích của phương pháp bốc bay laser chính là, nó tạo ra có hiệu quả khi chúng ta cần tái hình thành trên màng mỏng các cấu trúc thành phần hợp chất của vật liệu gốc. Bởi vì, việc kỹ thuật laser xung công



Hình 6.9. Hàm phụ thuộc năng lượng laser của mật độ bốc bay của các vật liệu bốc bay trên cùng loại bia (thể tích) của bột bông và bột than chì.

suất lớn thì quá trình bay xảy ra rất nhanh, nhanh đến mức sẽ phân hủy thành phân tử hóa học của vật liệu “không cố” thì gian xảy ra. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, khi mà các hợp chất phân tử ôxy hay các khí khác thì hợp thành hóa học của cấu trúc màng mỏng cần có thì cần. Khi đó, chúng ta sẽ thấy hình thành bay laser trong điều kiện duy trì áp suất riêng phần của khí phân tử (thí dụ ôxy, nitơ, ...). Phương pháp bay phân tử dùng laser xung cũng đã được dùng thành công để chế tạo màng mỏng siêu mỏng, chất lượng cao như TiN và BN.

Do khi năng lượng truyền xa và kích thước của chùm tia laser rất bé cho nên phương pháp bay laser còn có thể áp dụng “m” các chi tiết đặc biệt tinh vi, thí dụ các thành bên trong ống hay hợp phần nhỏ, hoặc bố trí các cấu trúc phức tạp mà bằng các phương pháp khác không thể nào thực hiện được.

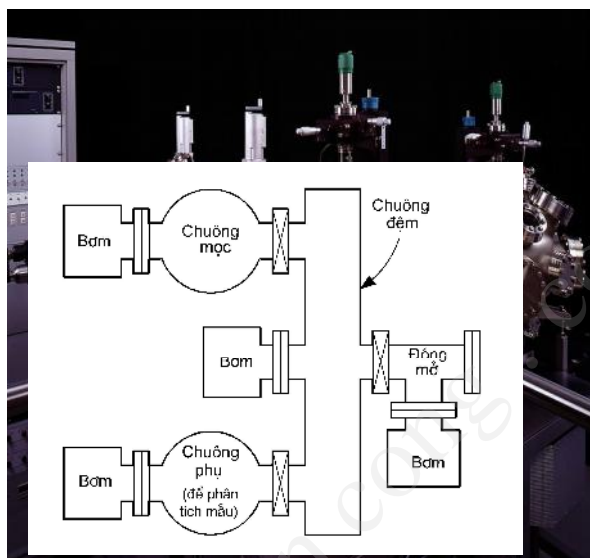
Gần đây xuất hiện một số laser công suất lớn như laser YAG và ArF với các thông số thông thường là (20 nm, 5Hz, 1J/xung) và (20 nm, 50Hz, 300 nJ/xung) với mật độ năng lượng cao đến $(5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2)$ nên đã chế tạo được vật liệu các-bon grafted kim cương sạch, không còn tạp chất hydro. Vì tia laser truyền qua một số vật liệu trong suốt mà không bị hấp thụ, cho nên sẽ dùng kỹ thuật laser xung còn có thể làm hóa hơi vật liệu phủ trên trong suốt. Đó là kỹ thuật bay laser. Tia laser chỉ đi qua một mặt của, nên lớp phủ sẽ tập trung trên lớp phủ cần thiết và làm bốc bay lớp phủ này, rồi lắng đọng lên trên khác để đi đến vật liệu phủ.

6.4. Epitaxy chùm phân tử (MBE)

6.4.1. Mô tả thí nghiệm

MBE (viết tắt tiếng Anh: Molecular Beam Epitaxy) dùng để thực hiện phương pháp màng mỏng chùm phân tử. MBE cho đến nay cũng đã trở thành khái niệm rất quen thuộc không những trong ngành vật lý mà còn trong các lĩnh vực công nghệ khác. Thực chất MBE cũng là phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý, bởi vì theo các nguyên tắc cơ bản thì chúng ta cũng dùng phương pháp vật lý. Sau này người ta phát triển phương pháp MBE thành AL-MBE (MBE lớp nguyên tử) để chế tạo vật liệu cấu trúc siêu mỏng, vật liệu quang tử cấu trúc nano.

Hình 6.10 là nh mô tả th nghiệm MBE, s c v trên hình 6.11. Hệ này bao gồm hai buồng và hai van đóng mở. Một buồng mô phỏng (gọi là buồng mô phỏng) và một buồng phụ (các thành phần không có buồng phụ). Các buồng đều có ngăn cách chân không. Nhờ các van chu trình, có thể đưa vào hoặc lấy ra các mẫu mà không làm nhiễu loạn chân không trong buồng mô phỏng.

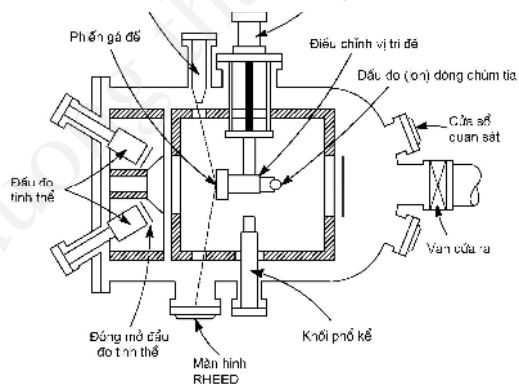


Hình 6.11. Sơ đồ hệ thống thí nghiệm MBE.

Chuông phụ có thể được thay thế bằng các buồng khác. Sơ đồ nguyên lý chính của hệ thống chuyển mẫu, súng nhiệt phân tích khí, hệ thống chùm tia phân tích nh...

... phân tích nh... phân tích hóa học (ESCA), phổ kế tia X (XPS).

Hình 6.12. Sơ đồ buồng mô phỏng của MBE.



... đúng không... b công nghệ... 6.12. Các b... , b quay và... t của chùm... theo dõi, máy... hành ph n hóa... ph ng pháp... (IMS), ph k...

Chuông ph có ch a các công c phân tích b m t, mà chúng không c trong chuông m c, thì t b l ng ng b tr hay các thì t b công ngh khác. S chuông m c màng c v tách riêng trên hình 6.12. Các b ph n chính c a nó bao g m ngu n c p chùm phân t , b t , b quay và d ch chuy n m u, b che ch n chùm tia, u o áp su t và m t c a chùm tia, súng nhi u x i n t ph n x (RHEED) và màn hình theo dõi, máy phân tích kh i l ng các h t (phân t , nguyên t , ion, ...) và thành ph n hóa h c c a chùm tia. Chuông ph có th coi là t h p c a các ph ng pháp phân tích nh ph k i n t Auger, kh i ph k ion th c p (SIMS), ph k i n t phân tích hóa h c (ESCA), ph k i n t - quang tia X (XPS). Ngoài ra, còn có các b ph n m u và súng ion x lý b m t liên quan, thì t b còn có các ngu n l ng ng ho c n mòn b ng chùm tia ion. Nh có b che ch n và kh ng ch chính xác nhi t ngu n, liên quan n vi c ph i nh l ng dòng h i nguyên t ho c phân t h ng lên là n tinh th (có nhi t t nóng m t cách thích h p), quá trình m c màng b ng MBE có th th c hi n theo úng nguyên lý tr i t ng l p nguyên t . Khí làm vi c trong h th c nghi m MBE ph i có tinh khi t r t cao, chân không c ng c n t m c siêu cao, n 10^{-11} Torr. Trong chân không này quãng ng t do c a phân t trong chuông c ng nh trong b n thân chùm tia phân t có giá tr r t l n, g p vài b c l y th a kho ng cách t ngu n t i (thí d kho ng cách ngu n- là 20 cm, quãng ng t do có giá tr l n trong kho ng t 200 m n 20 km!).

6.4.2. Ch t o màng m ng tinh th ch t l ng cao

Có th so sánh các ph ng pháp hi n i dùng ch t o màng m ng tinh th GaAs ch t l ng cao, chúng ta xem xét các thông s k thu t c a chúng trong b ng 6.7.

Trong ph ng pháp MBE, t c m c màng có th kh ng ch r t chính xác, vì th t giá tr nh n $0,6 \mu\text{m/gi}$ (nh h n 2Å/s). Vì c kh ng ch quá trình m c c th c hi n chính xác n t ng l p nguyên t . Vì th , b ng ph ng pháp MBE có th ch t o màng m ng n tinh th , trong khi các ph ng pháp khác ch có th ch t o màng v i s ki m soát b dày chính xác, còn c u trúc c a v t li u thì th ng là vô nh hình ho c a tinh th v i nhi u biên h t.

H u h t các v t li u siêu m ng t các nguyên t nhóm III và V (ví d Al, Ga, In, As , P và Sb), hay v i Si, Ge, các h p ch t nhóm II-VI, nhóm ph IV-VI và nhi u kim lo i khác ã c th c hi n b ng ph ng pháp MBE. C ng b ng ph ng pháp MBE, ng i ta ã ch t o thành công các linh ki n tính vi dùng trong k thu t vi sóng, thông tin quang i n t , linh ki n t ng t và s ho t ng v i t c cao, các vi m ch m t l n, ... Có th th y trên b ng 6.8 s l ng các h p ch t c u trúc tinh th c ch t o b ng ph ng pháp MBE là r t l n. Nó bao g m h u h t các c u trúc t kim lo i, bán d n, ch t cách i n n h p ch t hai, ba thành ph n, s d ng các lo i khác nhau.

H u h t các v t li u siêu m ng t các nguyên t nhóm III và V (ví d Al, Ga, In, As , P và Sb), hay v i Si, Ge, các h p ch t nhóm II-VI, nhóm ph IV-VI và nhi u kim lo i khác ã c th c hi n b ng ph ng pháp MBE. C ng b ng ph ng pháp MBE, ng i ta ã ch t o thành công các linh ki n tính vi dùng trong k thu t vi sóng, thông tin quang i n t , linh ki n t ng t và s ho t ng v i t c cao, các vi m ch m t l n, ... Có th th y trên b ng 6.8 s l ng các h p ch t c u trúc tinh th c ch t o b ng ph ng pháp MBE là r t l n. Nó bao g m h u h t các c u trúc t kim lo i, bán d n, ch t cách i n n h p ch t hai, ba thành ph n, s d ng các lo i khác nhau.

B ng 6.7. So sánh thông s công ngh trong các ph ng pháp epitaxy.

	Epitaxy pha l ng (LPE)	Epitaxy pha h i		Epitaxy chùm phân t (MBE)
		CVD	MO- CVD	
T c m c ($\mu\text{m/phút}$)	~ 1	~ 0.1	~ 0.1	~ 0.01
Nhi t m c ($^{\circ}\text{C}$)	850	750	750	550
Kh ng ch b dày (Å°)	500	250	25	5
r ng biên phân cách (Å°)	≥ 50	~ 65	< 10	< 5
M t t p ch t (cm^{-3})	$10^{13}-10^{19}$	$10^{13}-10^{19}$	$10^{14}-10^{19}$	$10^{14}-10^{19}$

hệ số (77K) $10^5 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ (GaAs loại n)	1,5 - 2,0	1,5 - 2,0	1,4	1,6
---	-----------	-----------	-----	-----

Bảng 6.8. Các loại màng mỏng tinh thể cho công nghệ chế tạo bằng phương pháp MBE

<u>III-V (Màng :)</u>	<u>II-VI (Màng :)</u>
AlGaAs: GaAs	CdMnTe: CdTe, GaAs
AlGaAs: GaAs, Si	CdS: InP
AlGaSb: GaAs	CdTe: GaAs, InP, InSb
AlSb: GaSb	CdZnS: GaAs
GaAs: GaAs, Ge, Si	CdZnTe: GaAs
GaAsSb: GaAs, InP, InAs, GaSb	HgMnTe: GaAs
GaP: Si, GaP	HgTe: CdTe
GaSb: GaAs, GaSb	HgZnTe: GaAs
InAlAs: InP	ZnMnSe: ZnSe, GaAs
InAlP: InGaP	ZnS: GaP
InAs: GaAs, GaSb	ZnSe: GaAs, InP, Si
InAsSb: GaSb, InSb, GaAs	ZnSeTe: GaAs
InGaAlAs: InP	ZnTe: InP
InGaAlP: GaAs	<u>Cách in (Màng :)</u>
InGaAsP: InP	BN: Si
InGaAsSb: GaSb, GaAs	BaF ₂ : InP, CdTe
InGaP: InAlP	CaF ₂ : Si, GaAs, InP
InP: InP	CaSrF ₂ : GaAs
InSb: GaAs	LaF ₃ : Si
<u>IV (Màng :)</u>	SrBaF ₂ : InAs, InP
Si: Si	SrF ₂ : GaAs
Ge: Si	<u>Metals (Màng :)</u>
GeSi: Si	Al: GaAs, InP

IV-VI (Màng :)	Ag: InP
PbEuSeTe: PbTe	Au: GaAs
PbSnSe: BaF ₂ , PbSe, CaF ₂	CoSi ₂ : Si
PbS: BaF ₂ , PbSe	Fe: GaAs
PbSe: BaF ₂ , PbSe	Mo: GaAs
PbTe: BaF ₂	NiSi ₂ : Si
PbYbSnTe: BaF ₂ , PbTe	Sn: GaAs

Ngày nay, công nghệ MBE cũng phát triển rất nhanh đáp ứng nhu cầu chế tạo các linh kiện, mạch tích hợp IC, các thiết bị quang điện tử, mà trong đó vật liệu có kích thước nhỏ vài nanômét. Công nghệ này có ý nghĩa là MINATECH (công nghệ micro-nano).

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Phân biệt các phương pháp chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật chân không; như bốc bay nhiệt dùng thủy ngân và dùng chùm tia điện tử, phún xạ cao áp magnetron và cao tần, bóc tách laser, epitaxy chùm phân tử.
2. Nguyên lý hoạt động của chùm tia điện tử quang, thiết kế và chế tạo súng điện tử có góc mở 270°: ưu nhược điểm của súng này và ứng dụng chế tạo màng mỏng quang học?
3. Sự cần thiết của hệ MBE. Vì sao trong phương pháp MBE các bình knudsen đóng vai trò rất quan trọng, công nghệ MBE sử dụng chế tạo các vật liệu và hệ màng mỏng nào?

Chương 7

Phương pháp phún xạ

“Phún xạ” trong tiếng Anh là “sputtering”. Phún xạ có nghĩa thu hẹp phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý, bởi vì các nguyên tố, các nguyên tố hay phân tử có thể ra bằng cách bắn phá ion – một phương pháp vật lý. Trong phún xạ có hai loại (phún xạ hai điện cực), như sẽ phóng điện trong trạng thái plasma, các ion năng lượng cao (thí dụ như ion Ar^+) bắn phá lên bia (vật liệu của phún xạ). Trong trường hợp này, bia là catốt, dưới tác động bắn phá của ion, các nguyên tố bắn ra khỏi bia, lắng đọng lên bề mặt và hình thành lớp màng mỏng (lớp mỏng có thể là anốt). Khi cần tẩy sạch bề mặt thì dùng các ion bắn lên catốt đóng vai trò bia, chùm ion năng lượng cao bắn phá lên bề mặt của mẫu làm cho các lớp nguyên tố bắn ra sạch và một phần nguyên tố ngoài cùng của mẫu bị tẩy, quá trình này gọi là mòn phún xạ. Ngày nay, có hai quá trình lắng đọng và mòn phún xạ được ứng dụng rất rộng rãi trong khoa học kỹ thuật công nghệ trong đời sống dân sinh. Trong chương này, sẽ trình bày các vấn đề về nguyên lý phóng điện phún xạ và phương pháp chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật phún xạ cao áp một chiều, cao tần và magnetron.

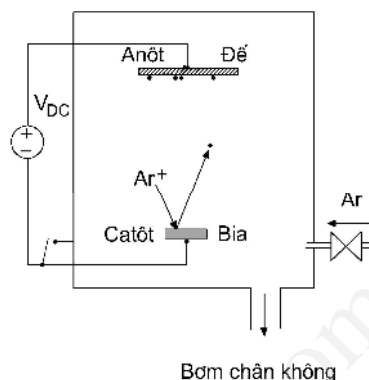
7.1. Lý thuyết về phóng điện phún xạ

7.1.1. Thiết bị và các phương pháp phún xạ

a) Phún xạ cao áp một chiều

Trong phún xạ cao áp một chiều, người ta sử dụng hệ thống điện áp cao (từ vài kV) làm nguồn điện áp một chiều đặt trên hai điện cực trong buồng chân không (hình 7.1). Bia phún xạ chính là catốt phóng điện, tu

thuộc vào thiết bị mà diện tích cathode trong khoảng 10 cm và từ vài centimet vuông. Anode có thể là và/hoặc toàn bộ thành buồng chân không. Khoảng cách cathode-anode thường từ vài centimet đến vài chục centimet. Trong các khí trơ, argon được sử dụng để tạo ra plasma duy trì trong buồng ở 1 Torr. Plasma trong buồng này có hình dạng và duy trì ở áp suất cao áp suất thấp. Các hình dạng plasma giống các phóng điện trong khí kém. Điện trường phát xạ từ cathode gia tốc trong buồng cao áp, chúng ion hóa các nguyên tử khí, do đó tạo ra plasma (đó là trạng thái trung hòa điện tích và vật chất mà trong đó phần lớn là các ion dương và điện tử). Các ion khí Ar^+ bị hút về cathode, bắn phá lên và làm bật các nguyên tử ra khỏi bề mặt cathode. Tuy nhiên, hiệu suất phun xạ trong buồng này là rất thấp. Ngày nay phương pháp phun xạ cao áp suất thấp mà không sử dụng magnetron như không được sử dụng trong công nghệ chế tạo màng.



Hình 7.1. Sơ đồ phóng điện cao áp suất thấp (DC-sputter)

b) Phun xạ cao tần

Thực ra, trong tiếng Anh thuật ngữ này là Radio-Frequency sputtering, nghĩa là phun xạ tần số radio, mật độ tần số cao, cho nên chúng ta quen dùng từ cao tần nói về phương pháp “phun xạ tần số radio”. Điện áp đặt trên điện cực cathode là nguồn xoay chiều tần số từ 0,1 MHz trở lên, biên độ trong khoảng 0,5 đến 1 kV. Trên hình 7.2 là sơ đồ thiết bị phun xạ cao tần có điện áp làm việc theo các chế độ phóng điện trên sóng song. Hiện nay là nguồn cao tần có tần số 13,56 MHz. Mật độ dòng ion trong buồng từ 1 mA/cm², trong khi biên độ dòng cao tần trong buồng cao hơn rất nhiều (có khi lên đến hàng trăm hoặc hàng ngàn a). Máy phát cao tần có thiết kế chuyên dùng nâng cao hiệu suất

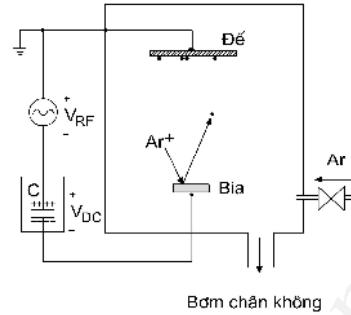
phún xạ: một tia ion được ghép nối tiếp nhúng phún xạ để tạo các loại bia (trong đó có các bia kim loại). Mục đích của thiết kế bù trừ một cách hợp lý quá trình truyền năng lượng từ nguồn công suất cao tới sang plasma để hiệu suất cao.

Kích thước của chuồng sẽ đóng trong phương pháp này hoàn toàn giống như trong phún xạ cao áp một chiều (trong nhũ tương hợp, người ta thiết kế phún xạ gồm hai chiều của phún xạ cao tần và cao áp một chiều có thể thiết kế như phún xạ tia hai nguồn bia có thành phần cấu tạo khác nhau, trong tiếng Anh gọi là “co-sputtering”).

Phún xạ cao tần có nhiều ưu điểm hơn so với phún xạ cao áp một chiều, thí dụ như áp suất, phún xạ trong áp suất khí thấp hơn, tốc độ phún xạ lớn hơn và các loại phún xạ để tạo các loại vật liệu kim loại, oxit hay chất cách điện. Plasma trong phún xạ cao tần sẽ hình thành và duy trì nhờ nguồn cao tần, cũng giống như quá trình ion hóa xảy ra trong phún xạ cao áp. Tuy nhiên, ngày nay phún xạ cao tần riêng biệt cũng không còn được sử dụng hiệu suất phún xạ vẫn còn khá cao. Người ta sử dụng magnetron để khắc phục nhược điểm này.

c) Magnetron

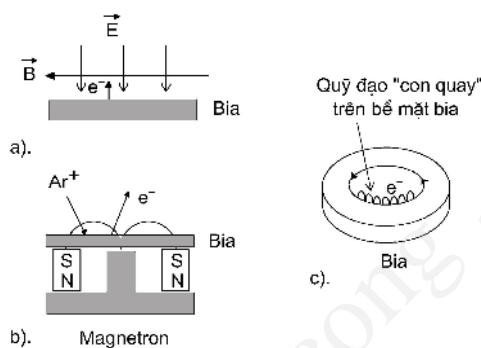
Magnetron là thiết bị tạo ra phóng điện trong chân không có sử dụng nam châm. Ngay từ những năm 70 magnetron đã được thiết kế sử dụng trong các phương pháp cao áp và cao tần để tạo ra phún xạ. Magnetron là sự phóng điện trong các ống chân không có các nam châm vĩnh cửu (hoặc nam châm điện) để tạo ra điện trường (hình 7.3). Như đã mô tả phần trên, với cấu hình các điện cực trong các phương pháp phún xạ có chân không vuông góc với bề mặt bia. Như vậy magnetron chúng ta cần thay thế các nam châm tạo ra các vùng góc với chân không (có nghĩa là



Hình 7.2. Sơ đồ phóng ion cao tần có thể chế tạo màng hiệu suất bắn phá ion.

song song với mặt phẳng của bia). Vì thế, từ trường tập trung và tăng cường plasma vùng gần bia. Magnetron áp dụng vào trong các hai trường hợp phóng xạ có tác dụng nâng cao hiệu suất bắn phá ion, và do đó, tốc độ phóng xạ các ion rất nhỏ. Nói chung, sự phóng xạ trong magnetron vì vì kích thích bằng cao áp một chiều hay cao tần có hiệu suất cao hơn hẳn so với trường phóng xạ không dùng bằng điện (như trường của các nam châm).

Bây giờ chúng ta xem bằng điện làm việc như thế nào? Cấu hình như một trên hình 7.3 (a, b) tỏ ra hiệu quả của nó trong hình 7.3. Chúng



Hình 7.3. Sơ nguyên lý bằng điện trong trường phóng xạ magnetron. $-\vec{E} \times \vec{B}$.

ta có một “hiệu ứng Hall”, chúng lên dòng điện này và có hướng chuyển động quanh bia như hình “con quay” (hình 7.3c). Bán kính quỹ đạo (ρ) của con quay xác định bằng công thức:

$$\rho = \frac{m^- v_{\perp}}{qB}, \quad (7.1)$$

trong đó:

m^- là khối lượng của electron,

v_{\perp} là thành phần vuông góc của vận tốc với trục z,

B là cảm ứng từ.

Nhìn chung, trong các trường phóng xạ, bán kính quỹ đạo có giá trị nhỏ, chỉ khoảng một vài milimét. Vì vậy, sự giam hãm ion gần bề mặt bia là rất hiệu quả. Các ion chuyển động quanh trục z cho nên chúng

$$-\vec{E} \times \vec{B}$$

bắn xạ b i nguyên t . Trên th c t , magnetron còn t n t i m t kho ng th i gian ng n sau khi l c không còn, vì các i n t v n còn b b y sau m t s l t chuy n ng vòng quanh. hi u t t h n v n magnetron, chúng ta xem xét ví d d i ây.

ng d ng. M t magnetron ph ng trong phún x cao áp có i n th trên catôt là 600 V. Tính giá tr c a m t t tr ng c n thi t b y i n t th c p trong 1 cm b m t catôt.

Chúng ta s th y (xem ti p ph n sau) i n th hi u d ng ($V_p - v_{cat}$), v i V_p là i n th c a plasma, v_{cat} là i n th catôt, chính là i l ng sinh ra ng n ng l n nh t mà ion có th có khi va ch m v i catôt, nó c ng t ng ng v i ng n ng c a i n t th c p trong i u ki n b qua va ch m khi xuyên qua l p v (vùng không gian i n tích trên b m t catôt) i vào trong plasma. T c c a i n t tính c t công th c:

$$m^- v_{\perp}^2 / 2 = q (V_p - v_{cat}),$$

do ó:

$$v_{\perp} = \left(\frac{2 \times 1,6 \times 10^{-19} C \times 600 V}{9,11 \times 10^{-31} kg} \right)^{1/2} = 1,45 \times 10^7 m/s.$$

Trong h u h t các tr ng h p plasma (s d ng phún x cao áp ho c cao t n) thì b dày c a l p v u nh h n 1 cm, cho nên có th l y giá tr trung bình c a bán kính con quay là 0,5 cm (0,005 m). V y chúng ta có:

$$B = \frac{m^- v_{\perp}}{q\rho} = \frac{9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1,45 \times 10^7 \text{ m/s}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 0,005 \text{ m}} = 165 \text{ G}.$$

Giá trị này phù hợp với thực tế. Từ hiệu suất giam giữ ion tốt nhất, người ta đã sản xuất các nam châm có cường độ từ trường 200 ÷ 500 G.

■

Magnetron phun trong phún xạ cao áp thường làm việc trong áp suất khí argon 0,5 ÷ 30 mTorr và điện thế 300-700 V, mật độ dòng ion trên catốt từ 4 ÷ 60 mA/cm². Nếu không dùng magnetron điện thế phải nâng cao lên 5-7 kV (gấp 10 lần) mà cường độ phún xạ vẫn chưa đạt giá trị như trong phương pháp magnetron.

Magnetron phun trong cao tần làm việc điện thế thấp hơn (thường là 500 V) so với phún xạ cao tần khi không sản xuất được bằng điện. Mặc dù magnetron cao tần cho hiệu suất bắn phá cao hơn hiệu suất của magnetron cao áp nhưng chi phí, như tổng trở thì từ phún xạ các vật liệu cách điện.

d) Các cấu hình phún xạ khác

Ngoài ba kiểu phún xạ nêu trên, trong thực tế người ta còn chia thành các thiết bị phún xạ với cấu hình khác (các bộ phận chính vẽ trên cấu hình của hai loại trên). Trong đó có loại cấu hình sản xuất phân tử trên

kích thích bắn phá ion và quá trình phân mảnh, có loại phóng điện bằng từ trường, trong đó điện thế cực cao từ trường từ si vonfram nóng.

Phún xạ chùm ion cũng là một cấu hình thường gặp hiện nay trong công nghệ chế tạo màng mỏng. Trong cấu hình này, nguồn ion cực nhỏ tách ra khỏi catốt, làm việc với điện thế phóng điện thấp hơn. Từ nguồn này chùm ion bắn phá vào bia với năng lượng nhỏ hơn từ trường năng lượng lớn trong cao áp nhưng chi phí.

7.1.2. Mật độ dòng và điện thế trong phún xạ

Trong phần này, chúng ta sẽ xem xét trạng thái plasma trong các hệ phún xạ có sản xuất chế tạo màng mỏng. Về các hiệu ứng của trường điện từ plasma như nhiệt độ, mật độ dòng của ion và điện thế chúng ta sẽ đề cập đến Langmuir. Vùng điện tích không gian của lớp plasma hình thành giữa

u dòng và plasma kh i c ng nh l p v c a plasma v i thành chuông, catôt và anôt c ng c xem xét.

a) *Tr ng thái plasma trong h phún x th c nghi m*

Gi thi t r ng áp su t khí argon phún x là 1 Torr. T i nhi t phòng, d i áp su t này, khí có m t nguyên t c $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. M t i n t và ion khí ó l y g n úng là 10^{10} cm^{-3} , t ng ng tr ng h p h s ion hóa b ng 3×10^{-7} , còn m t ph n nh khác sinh ra tr ng thái “plasma ion hóa kém”. Nh v y, trong chuông chân không có ba lo i h t v i m t c tr ng b i nhi t c a chúng, ó là các ion, i n t và ph n t trung hòa i n tích (nguyên t ch a b ion hóa). Bình th ng các h t trung hòa có nhi t g n nhi t môi tr ng (hay nhi t phòng -300 K). Chúng có phân b n ng l ng theo hàm Maxcell-Boltzmann. i v i các ph n t tích i n, nhi t c tr ng c a chúng cao h n nhi t môi tr ng - i u này ph n ánh ng n ng c a i n t và ion cao h n c a nguyên t. Trong th c t k thu t phún x plasma các nhi t c tr ng là $T^+ = 500 \text{ K}$ (nhi t c a ion d ng) và $T^- = 23000 \text{ K}$ (nhi t c a i n t). Kh i l ng c a i n t nh h n r t nhi u kh i l ng c a ion (c th là kh i l ng c a i n t ch b ng $1/73000$ kh i l ng c a Ar^+), cho nên chúng r t linh ng. Vì i n t linh ng h n, cho nên, trong kho ng th i gian gi a các va ch m chúng có kh n ng nh n ng n ng t i n tr ng t trên hai i n c c t th n so v i ion. ng n ng trung bình cao h n, khi n chúng có nhi t cao h n. D i ây là m t thí d v tr ng thái plasma trong m t h phún x v i các tính ch t c tr ng c b n:

- Khí Argon (tr ng l ng nguyên t 39,948 vnt).
- Các h t i n tích là Ar^+ và i n t (kh i l ng e^- : $5,49 \times 10^{-4}$ vnt).
- M t t ng ng:

$$n^+ = n^- = 10^{10} \text{ cm}^{-3},$$

$$n = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

- Áp su t: 0,93 Torr (≈ 1 Torr).
- S d ng ng kính c a nguyên t argon (thay vì ion) là $3,83 \text{ Å}^\circ$, quăng ng t đo tính c b ng 0,051 mm.

- Các nhiệt độ trung:

$$T = 300K, T^+ = 500K \text{ và } T^- = 23000K.$$

- Tỉ số mật độ và khối lượng:

$$z^+ = 1,28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$z^- = 2,35 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- Mật độ dòng điện trung:

$$+qz^+ = 2,05 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}.$$

$$-qz^- = 3,76 \times 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}.$$

- Trạng thái plasma: plasma khí (trong lòng plasma trung tính tích điện luôn bằng trung tính âm) có vùng trung tính không gian (lỗ trống) cách biệt các điện cực, các vật thể trong buồng và thành buồng.

- Plasma khí có độ nhớt.

Hiệu các thông số trên, chúng ta xem xét ví dụ điển hình.

ng độ. Giả sử có một ion argon trong trường điện từ radio biên độ $5V/cm$ và tần số $13,56 \text{ MHz}$.

1. Tính gia tốc, vận tốc và biên độ dao động của ion, cho rằng không có va chạm với các hạt khác.

Vì các điều kiện này đều có dạng hình sin, chúng ta tính biên độ của chúng. Sử dụng định luật II Newton, gia tốc bằng lực chia cho khối lượng, biên độ gia tốc của ion là:

$$a_0^+ = \frac{qE_0}{m^+} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 500 \text{ V/m}}{40 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}} = 1,2 \times 10^9 \text{ m/s}^2.$$

Tích phân để tìm vận tốc theo tần số chúng ta nhận được biên độ vận tốc:

$$v_0^+ = \frac{a_0^+}{\omega} = \frac{1,2 \times 10^9 \text{ m/s}^2}{2\pi \times 13,56 \text{ MHz}} = 14 \text{ m/s}.$$

Tiếp theo, tích phân lần nữa để tìm biên độ dao động:

$$x_0^+ = \frac{v_0^+}{\omega} = \frac{14 \text{ m/s}}{2\pi \times 13,56 \text{ MHz}} = 1,7 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

2. Trong điều kiện áp suất 10^{-2} Torr thì gì thì nó không có va chạm có hiệu quả?

Trong bài 2, quãng đường giữa các ion argon tại áp suất trên tính ra là 0,8 cm, giá trị này lớn gấp nhiều lần biên độ dao động (có thể là 4700 Å), do đó gì thì nó trên hoàn toàn hiệu quả và có ý nghĩa thực tế.

3. Nhiệt độ của phân tử ion có bão hòa bình thường này không?

Nhiệt độ của phân tử ion trung bình của các hạt, chúng ta tính từ các phân bố của ion argon:

$$\frac{v_0^+}{\sqrt{2}} = 10 \text{ m/s}.$$

Trong khi đó, tốc độ trung bình của argon trung hòa tại nhiệt độ phòng là $(8kT/\pi m)^{1/2}$ bằng 400 m/s. Như vậy, phân tử ion có hiệu quả không lớn lắm về nhiệt độ của các ion.

4. Tính tốc độ của ion và nhiệt độ của "khí" ion.

Biên độ vận tốc của phân tử ion (v_{rms}) của ion lớn gấp 73000 lần so với biên độ vận tốc của Ar^+ , cho nên:

$$v_0^- = 73000 \times 14 \text{ m/s} = 10^6 \text{ m/s},$$

$$v_{rms} = \frac{v_0^-}{\sqrt{2}} = 7,3 \times 10^5 \text{ m/s}.$$

tính nhiệt độ của khí ion, chúng ta tìm năng lượng trung bình của chúng:

$$E_{rms} = \frac{m^- (v_{rms}^-)^2}{2} = 2,4 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Sử dụng công thức Eyring, $E_{rms} = 3kT^-/2$, chúng ta có:

$$T^- = \frac{2E_{rms}}{3k} = \frac{2 \times 2,4 \times 10^{-19} \text{ J}}{3 \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}} = 11600 \text{ K}$$

(Chúng ta đã bỏ qua sai khác không đáng kể về các tính chất trong khí chất khí).

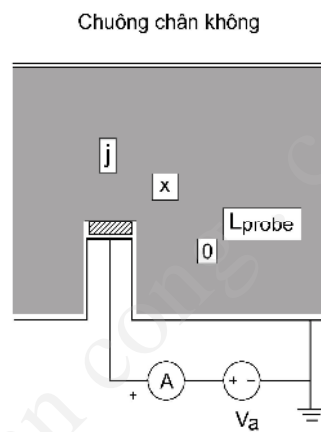
■

b) U dò Langmuir lý thuyết

Mật độ và nhiệt độ của ion và điện tử nguyên tử có thể đo được bằng u dò Langmuir. Sơ đồ của nó được vẽ trên hình 7.4. U dò làm bằng kim loại nhúng vào trong lòng plasma trong trường hợp phóng xạ cao áp mặt chi u và phân tích số về điện thế theo nhòm mong muốn. Nói chung, trong trường phóng xạ thì cathode và anode đều nhúng. Dùng u dò phóng xạ có điện tích hi u để không bị ion hóa (điện tử u dò hình thành điện tích hi u để ngăn cản nó có thể thay đổi điện thế vào điện trường áp suất). Trong vật lý plasma, vì các hi u có trường dòng-th (von-ampe) của u dò mang tính chất y u. Bởi vì, xác định các thông số của plasma chúng ta cần hiểu rõ quá trình tương tác của plasma với điện trường các vật thể nhúng trong và tiếp xúc với plasma, kể cathode và anode.

Khi có ion dòng và chạm với u dò thì dòng điện dòng sẽ qua nó, ngay khi có ion bay tới thì có dòng điện âm đi qua. Trong trường phóng xạ có mặt ion và chạm, ngay lập tức nó bắt trung hòa điện tích bề mặt điện tử của kim loại, phân tích thành nguyên tử. Hi u này nhận biết các biến suất hiện dòng điện trên u dò. Mật độ khác, trong trường phóng xạ ion bay tới u dò, chúng có thể vào sâu trong kim loại chuyển động tiếp ra mặt ngoài. Hi u này có thể hiện dòng âm đi qua u dò.

Mật độ lý thuyết của u dò phóng xạ vào điện áp được trình bày trên hình 7.5. Các biến số cần là điện thế trên u dò (V_a) và điện thế của plasma (V_p). Khi điện u dò nhận suất hiện dòng âm tương ứng



Hình 7.4. Sơ đồ các thông số của plasma bằng u dò Langmuir trong trường phóng xạ cao áp mặt chi u.

$$v_{av} = (8kT / \pi m)^{1/2}$$

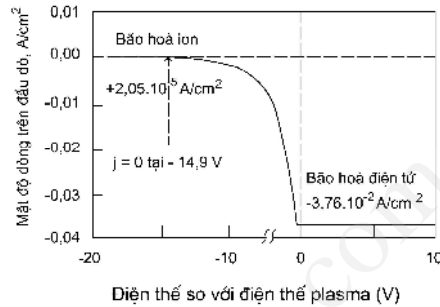
qua uđo v t. i u này r t quan tr ng, nó làm c s h i u b i t hành vi c a tr ng thái plasma trong k thu t phún x. Chúng ta l i th y r ng, t n su t va ch m c a ion và c a i n t r t khác nhau: t n su t va ch m c a ion là $n^+v_{av}^+/4$ và c a i n t là $n^-v_{av}^-/4$ v i

t ng ng cho t ng lo i h t (nh ã b i t trong lý thuy t ng h c ch t khí). Cho dù i n t và ion có cùng nhi t , nh ng vì kh i l ng c a i n t nh h n r t nhi u c a ion, cho nên chúng ta có $v_{av}^- \gg v_{av}^+$, n u tính n khác b i t v nhi t n a thì b t ng th c này càng

úng h n. Trong tr ng h p plasma nêu trên thì t n su t va ch m c a i n t (z^-) là $2,35 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ và c a ion (z^+) là $1,28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Có m t tính ch t quan tr ng n a là biên phân cách uđo/plasma có tính ch nh l u i n, tính ch t này x y ra b i vì v_a khác V_p không nhi u. Ph thu c vào giá tr khác nhau y, m t trong hai lo i h t t i s b y kh i uđo. N u $v_a > V_p$, ion d ng s b y. Khi ó dòng ion qua uđo b gi m b i h s Boltzmann, $\exp[-q(v_a - V_p)/kT]$, m t khác dòng i n t c ng không t ng, mà l i gi nguyên t i t n su t va ch m z^- . Tr ng h p ng c l i ($v_a < V_p$) c ng có h i u ng dòng i n t qua uđo gi m, mà dòng ion c ng không t ng. Hai m t dòng lý t ng t bão hòa khi t i n th phân c c âm và d ng v i giá tr l n. M t dòng bão hòa s t ng ng b ng các dòng i n t ho c ion riêng b i t (nhân v i $\pm q$).

uđo trong tr ng h p không có dòng i qua g i là uđo n i, lúc này xu t h i n m t i n th n i $V_f \langle V_p \rangle$. C ch c a h i u ng này nh sau. Vì có va ch m i n t d , uđo tr nên tích i n âm, làm gi m i n th t nh trên nó. i u này làm tr các va ch m i n t t i p theo v à trong i u ki n dòng



Hình 7.5. Dòng bão hòa i n t và ion trong uđo Langmuir

tiếp qua uđd n v 0 thì uđd c a lên tiếp ng thái nh i m (tiếp ng thái d ng). Có hai tiếp ng h p:

– Khi $V_f \langle v_a \rangle V_p$ uđd trong ch tiếp i n t . Cho là chúng tuân theo phân b n ng l ng Maxcell, thì m t i qua uđd gi m theo hàm m , $\exp\left[-q(V_p - v_a)/kT^-\right]$. K c óng góp c a ion, chúng ta có m t dòng lý t ng (j_{lt}) khi i n th áp t nh h n V_p là:

$$j_{lt} = qz^+ - qz^- \exp \frac{-q(V_p - v_a)}{kT^-}. \quad (7.2)$$

Công th c này có th áp d ng tính nh i t c a i n t (xem ph n sau). Có th nh n c bi u th c phân b n ng l ng c a i n t b ng cách vi phân bi u th c $J_{lt}(v_a)$ theo v_a . T công th c (7.2) nh n c m t dòng lý t ng trong ch bão hòa ion b ng qz^+ (t c là b ng $2,05 \times 10^{-5} A/cm^2$).

– Khi $V_f \langle V_p \rangle v_a$, tiếp ng t chúng ta có:

$$j_{lt} = -qz^- + qz^+ \exp \frac{-q(v_a - V_p)}{kT^+}. \quad (7.3)$$

M t dòng lý t ng trong ch bão hòa i n t b ng $-qz^-$ (t c là b ng $-3,76 \times 10^{-2} A/cm^2$).

Nh v y, tiếp ng hai ph ng trình (7.2) và (7.3) có th v ng c tiếp ng $j-v_a$ lý thuy t. K t qu c trình bày trên hình 7.5. Trong cùng m t h tiếp ng t a thì ng cong theo ph ng trình (7.3) ng v i tiếp ng h p $v_a \rangle V_p$ không th hi n rõ s thay i tiếp ng tiếp ng thái bão hòa c a i n t nh tiếp ng h p c a ion.

Tóm l i, trong ph n này chúng ta có ba k t lu n chính là:

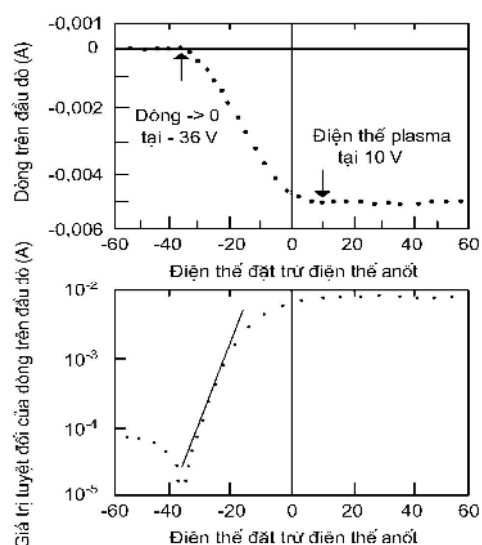
- uđd Langmuir có tính ch nh l u i n.
- M t dòng i qua uđd c xác nh b i s chênh l ch i n th t trên uđd (v_a) và i n th c a plasma (V_p).
- tiếp ng von-ampe lý thuy t có ba ch : bão hòa ion t i các giá tiếp ng tiếp ng phân c c âm so v i V_p ; bão hòa i n t t i giá tiếp ng tiếp ng phân c c d ng so v i V_p ; và ch tiếp ng tiếp ng tách kh i bão hòa ion ($V_p = 0$).

Chức năng của điện cực có thể không phải là để ngăn cản sự phát xạ electron từ cathode, mà là để ngăn cản sự phát xạ electron từ anode.

Công việc chính của thí nghiệm này là nghiên cứu quá trình vận chuyển dòng (ion và electron) mà chúng ta sẽ nghiên cứu cho trường hợp của dòng Langmuir lý tưởng. Các áp dụng của nó trong chuồng nhốt, pin, catốt, anốt và thành chuồng, ngoài ra là các thiết bị khác trong môi trường plasma mà chúng ta sẽ xem xét tiếp theo. Trong mục 7.1.3, chúng ta sẽ nghiên cứu về dòng Langmuir phân tích phân bố vận tốc phóng điện và suy luận ra cho trường hợp phóng điện cao tần ghép tiếp.

c) Các trường hợp của dòng Langmuir thực nghiệm

Thí nghiệm về phóng điện trong môi trường chân không của các trường hợp von-ampe của dòng Langmuir (hình 7.6). Dòng điện phân thành hai phần: dòng ion và dòng electron. Các kết quả nhìn chung là giống với lý thuyết. Tuy nhiên, có hai dòng bão hòa thay thế không nhau khi phân tích dòng thay thế. Dòng bão hòa electron có giá trị khoảng $-5mA$ và vận tốc điện tích dòng $0,18cm^2$, tức là vận tốc vận chuyển electron $\approx 28mA/cm^2$ - một giá trị khá phù hợp với vận tốc vận chuyển electron trong dòng lý thuyết ($\approx 38mA/cm^2$). Trong khi đó, dòng bão hòa ion có giá trị $\approx 50\mu A$ và vận tốc vận chuyển ion trong dòng là $\approx 0,28mA/cm^2$. Giá trị này rất lớn, gấp 14 lần giá trị vận tốc vận chuyển ion trong dòng lý thuyết. Một dòng bão hòa ion tương đương như vậy là rất quan trọng vì vận tốc vận chuyển electron, vận tốc này sẽ có thể ảnh hưởng đến vận tốc vận chuyển ion.



Hình 7.6. *Đặc tính thực nghiệm của dòng ion trong buồng plasma và ion trên điện cực Langmuir.*

d) Mật độ dòng ion trong buồng plasma

Trong công nghệ chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật phóng điện plasma, mật độ dòng ion trong các thông số quan trọng và có ý nghĩa thực tiễn nhất là khi nó nằm trong phạm vi phát xạ (bị) của các ion. Trên thực tế, mật độ dòng ion qua cathode nằm trong phạm vi thực nghiệm từ giá trị xấp xỉ 1 mA/cm^2 , chỉ không phải là giá trị lý thuyết tính từ qz^+ vì trong buồng Langmuir lý tưởng $\approx 20,5 \mu\text{mA/cm}^2$. Hiện tượng này là do dòng ion trong buồng Langmuir thực nghiệm, nó thể hiện như là dòng ion bão hòa. Nguyên nhân này có thể là do các ion bị hấp thụ bởi các điện cực trong buồng plasma. Để khắc phục điều này, người ta đã sinh ra mật độ dòng ion “thu gom” có giá trị cao hơn lên so với dòng sinh ra bởi va chạm ion thu được qz^+ . Các kết quả thực nghiệm đã chứng minh biểu thức của mật độ dòng ion trong buồng có dạng như sau:

$$j_{ion} = qn^- \sqrt{\frac{k(T^+ + T^-)}{m^+}}.$$

(7.4)

Phân trình trên chứng minh rằng khi vận tốc ion tỉ lệ nghịch với plasma (với vận tốc) thì giá trị tỉ lệ thuận.

Áp dụng công thức (6.4) cho trường hợp trạng thái plasma thực, tất cả các đại lượng:

$$q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}; n^- = 10^{10} \text{ cm}^{-3};$$

$$T^+ = 300 \text{ K}; T^- = 23000 \text{ K}; m^+ = 40 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

Chúng ta có thể tính các giá trị của mật độ dòng ion, $j \approx 0,35 \text{ mA/cm}^2$ - giá trị mật độ dòng phù hợp với kết quả thực nghiệm. Vì vậy, trong plasma trong thiết bị phóng xạ catốt cao áp, trong các bình chứa kim loại dòng qua đầu dò hay các điện cực khác sẽ qz^+ sẽ thay bằng j_{ion} :

$$j_{\zeta} = j_{ion} - qz^- \exp \frac{-q(V_p - v_a)}{kT^-}, \quad (7.5)$$

và

$$j_{\eta} = -qz^- + j_{ion} \exp \frac{-q(v_a - V_p)}{kT^+}. \quad (7.6)$$

Lúc này nếu thay thế các xác suất dòng ion qua đầu dò bằng 0. Nếu đây có thể thiết lập bằng cách cho giá trị mật độ dòng ion (sau khi đã bỏ bỏ thức Boltzmann) bằng mật độ dòng ion thực tế. Chúng ta có:

$$V_p - V_f = \frac{kT^-}{q} \times \ln \left(\frac{qz^-}{j_{ion}} \right). \quad (7.7)$$

Thí dụ, tính nếu thay thế trong plasma thực vận tốc dòng ion thực nghiệm trên. Áp dụng công thức (7.7):

$$V_p - V_f = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 23000}{1,6 \times 10^{-19}} \ln \left(\frac{37,6}{0,35} \right) = 9,3 \text{ V}.$$

Như vậy, giá trị V_f chênh lệch V_p là 9,3V.

Bây giờ chúng ta xác định nội thất của plasma. Trong các trường hợp von-ampe của các dòng lý thuyết, điều gây khúc xạ công cộng ra tại $v_a = V_p$. Nội thất plasma không nên ghi nhận tính các thông số của trường thái ion và nội thất bão hòa, mà nó cần phải xác định giá trị đồng và thời gian duy trì plasma. Trong mục 7.1.3, chúng ta sẽ xem xét điều này xảy ra như thế nào về việc phóng điện trong phóng xạ cao áp mà tôi chỉ ra.

Trong đó. Dựa trên số liệu thực nghiệm trên hình 7.6, xác định các thông số, như nội thất plasma, nội thất nhiệt, nhiệt độ ion và plasma, mật độ ion và nhiệt độ của chúng.

Mặc dù điều gây khúc xạ công cộng phần nội thất đồng không rõ ràng lý thuyết, tôi có nội thất bằng 10 V chúng ta thấy đồng bộ tại trường thái bão hòa. Do vậy có thể coi nội thất plasma bằng +10 V. Nội thất nhiệt bằng -36V so với anốt nhiệt (tôi có dòng bão hòa bằng 0). Số dòng lý thuyết của dòng Langmuir trong, nhiệt độ của ion và electron xác định bằng các phương trình $\ln[j - j_{ion}]$ vào $(V_p - v_a)$ cho nhiệt độ, phương trình này là hàm tuyến tính. Do đó tính nhiệt độ ion và electron,

$$T^- = \frac{q}{k [d \ln(j) / dv]} = 47840 K.$$

Mật độ ion và electron tính từ biểu thức mật độ dòng bão hòa ion và electron trên:

$$-q z^- = -q n^- \left(k T^- / 2 \pi m^- \right)^{1/2} = 5,1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

Xác định nhiệt độ của ion từ biểu thức của lý thuyết của dòng Langmuir là không thể. Tuy nhiên, vì giả thiết $n^+ = n^-$ (điều này phù hợp thực tế) chúng ta có thể tính nhiệt độ ion từ phương trình (6.4):

$$T^+ = \left(\frac{m^+}{k} \right) \times \left(\frac{j_{ion}}{-q n^-} \right)^2 - T^- = 8813 K. \quad \blacksquare$$

e) Lưu ý về dòng

Như trên đã nêu, trường plasma là vùng tích điện không gian (trong đó mật độ tích điện khác không) bao quanh các vật dẫn điện trong plasma

$$\nabla^2 V = \frac{-\rho}{\epsilon_0},$$

và ng n plasma kh i thành chuông chân không (xem mô hình trên hình 7.4). Chúng ta xác nh b dày c a l p v u d d. Mu n v y, c n gi i ph ng trình vi phân Poisson. Ph ng trình này mô t s bi n thiên c a i n th t nh i n bên trong l p v d i nh h ng c a m t i n tích c c b , nó có d ng:

(7.8)

trong ó: ϵ_0 là h ng s i n môi c a chân không , ∇^2 là toán t Laplace. Trong tr ng h p i n th u d d r t g n v i V_p thì chi u dài Debye có th c tr ng cho b dày c a l p v plasma- u d d. i u này nh n c t l i gi i g n úng c a ph ng trình Poisson, trong ó chúng ta cho r ng s khác bi t v i n th theo chi u dày l p v là r t nh so v i kT^+ (và do ó c a r t nh so v i kT^-). Khi i n th c c b nh h n V_p , thì m t ion c t ng c ng và m t i n t b gi m, chúng c tính t h s Boltzmann:

$$n^+(x) = n^+ \exp \frac{q(V_p - V(x))}{kT^+}, \quad (7.9)$$

và

$$n^-(x) = n^- \exp \frac{-q(V_p - V(x))}{kT^-}, \quad (7.10)$$

trong ó: x là kho ng cách tính t u d d (xem hình 7.4).

M t i n tích khi ó c tính b ng tích $q \times \Delta n$:

$$\rho(x) = q \left[n^+ \exp \frac{q(V_p - V)}{kT^+} - n^- \exp \frac{-q(V_p - V)}{kT^-} \right]. \quad (7.11)$$

Chi u dài Debye nh n c kT^+ i gi i g n úng c a ph ng trình Poisson, s d ng $\exp(x) = 1 + x$, ta có:

$$\rho(x) = qn^+ \left[\frac{q(V_p - V)}{kT^+} + \frac{q(V_p - V)}{kT^-} \right] = \frac{q^2 n^+ (V_p - V)}{kT}, \quad (7.12)$$

trong ó: $T^* = T^+ T^- / (T^+ + T^-)$ và cho r ng m t ion và m t i n t trong lòng plasma b ng nhau.

Thay vào ph ng trình (7.8) chúng ta có ph ng trình Poisson theo m t bi n s x, nh sau:

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = \frac{-q^2 n^+ [V_p - (V_x)]}{\epsilon_0 kT^*} \equiv \frac{(V_p - V)}{L_d^2}, \quad (7.13)$$

vì L_d là chiều dài Debye, tính bằng công thức:

$$L_d = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{q^2 n^+} \right)^{1/2} \quad (7.14)$$

Để kiểm tra nghiệm trên, chiều dài Debye xác định từ công thức (7.14) bằng 15,4 μm . Giả sử quá trình (7.13) với các điều kiện biên: (i) $V = V_p$ tại $x = \infty$ (vì kích thước plasma vào khoảng vài centimet, cho nên chiều dài Debye là quá bé so với kích thước này); (ii) $V = v_a$ khi $x = 0$, chúng ta tìm được hàm số cần thiết trong lớp plasma phụ thuộc khoảng cách từ cathode, như sau:

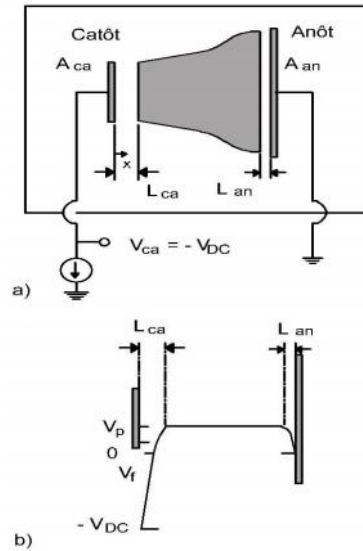
$$V(x) = v_a + (V_p - v_a) \left(1 - \exp \frac{-x}{L_d} \right) \quad (7.15)$$

7.1.3. Phóng điện phóng xạ

Trong phần này, chúng ta sẽ phân hai vấn đề chính:

- i) Giả sử thích ứng với trường điện của phóng điện phóng xạ mà ta chỉ xét (hình 7.7),
- ii) Áp dụng kết quả về phóng điện mà ta chỉ xét vào trường phóng xạ cao tần.

Qua đó, chúng ta xác định chiều dài lớp trong các trường phóng xạ.



Hình 7.7. *Sơ đồ plasma sheath và các lớp plasma trong phóng điện chân không (a) và phân bố điện thế trong các lớp plasma: điện thế trong lớp plasma cathode phân bố âm, còn trong lớp plasma anode phân bố dương.*

a) Mô hình phóng điện chân không

Như đã biết, biên phân cách plasma - vỏ Langmuir có tính chất chuyển tiếp từ plasma sang chân không. Do đó, trong ống chân không có catốt, anốt và plasma, chúng ta có thể vẽ mô hình như trên hình 7.8a. Catốt là điện cực thu hút cation (ion dương) từ plasma, trong khi đó anốt thu hút anion (ion âm). Chúng ta thay thế anốt bằng một điện cực âm, có điện thế thấp và bản thân lớp vỏ. Trong khi đó, catốt như một điện cực dương, có điện thế cao hơn và lớp vỏ ngược lại.

Xem xét sơ đồ trên hình 7.7, trong ống phóng điện chân không thì giá trị mật độ dòng qua catốt sẽ có cùng thể tích mật độ dòng ion tổng cộng (j_{ion}), có thể do sự phát xạ nhiệt điện cực, và bù trừ, mật độ dòng qua anốt sẽ bằng giá trị âm của nó như sau:

$$j_{an} = -j_{cat} \quad (7.16)$$

nhân ứng thế trên chúng ta cần có điều kiện:

$$V_{\text{cat}} = V_{\text{DC}} \ll V_f. \quad (7.17)$$

Nhưng:

$$V_f \ll V_{\text{an}} \ll V_p. \quad (7.18)$$

Điều này có nghĩa là điện thế plasma là “điện thế” trong mạch dòng phóng điện chính. Số điện bị ứ đọng trong trường hợp $V_a \ll V_p$:

$$j_{\text{an}} = j_{\text{ion}} - qz^- \exp \frac{-q(V_p - V_{\text{an}})}{kT^-}.$$

Chúng ta tìm các biểu thức liên hệ điện thế plasma với điện thế anốt:

$$V_p - V_{\text{an}} = \frac{-kT^-}{q} \ln \left[\frac{j_{\text{an}} - j_{\text{ion}}}{-qz^-} \right]. \quad (7.19)$$

Khi anốt nối tắt như trên hình 7.7 thì $V_{\text{an}} = 0$. Nguyên nhân trong tính toán, chúng ta đã bỏ qua điện tích của anốt và catốt bằng nhau. Trên thực tế, anốt có điện tích lớn hơn nên có khi lớn hơn điện tích catốt (thể tích trường hợp chuồng chân không làm bằng kim loại).

Vì điện thế plasma trong thực tế có giá trị đáng kể hơn so với giá trị nhân các biểu thức trên, và vào khoảng 10V-15V.

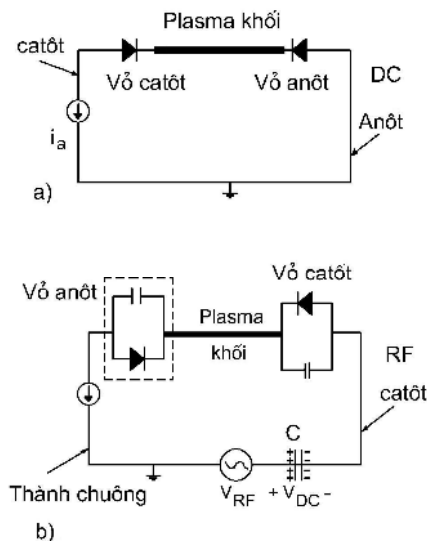
Như vậy, điện thế trên catốt sẽ tăng cao đến mức điện thế của điện thế plasma:

$$V_{\text{cat}} = V_p + V_{\text{DC}}. \quad (7.20)$$

Theo định luật Kirchhoff, chúng ta có mật độ công suất phóng xạ cao áp suất chi u s là:

$$P_{\text{ion}} = j_{\text{ion}} \cdot (V_p + V_{\text{DC}}). \quad (7.21)$$

Trong mô hình phóng điện thì thực thể plasma sẽ hình thành và duy trì như thế nào? Các đặc điểm của quá trình này có thể mô tả như sau. Khi các ion (và electron) bắn lên bề mặt của catốt thì sẽ sinh ra tia phát xạ ion tử thực thể mà trên bề mặt catốt xuất hiện các ion tử do (mật độ lớn). Tiếp theo chúng ta sẽ phân tích hiện tượng xảy ra khi ion xuyên qua lớp vỏ của catốt và vào trong thành cốc phóng điện.



Hình 7.8. Sơ đồ mạch điện trong phóng điện phóng xạ cao áp: mạch đơn (a) và mạch cao tần (b). Lưu ý rằng trong cao tần có thể không có vai trò trong phóng điện.

b) Lớp cathode và anode

Thí nghiệm đã cho thấy, khi có dòng điện đi qua cathode thì chiều dày của lớp plasma vùng cathode lớn hơn nhiều so với chiều dài Debye. Vì thế dòng điện, mật độ ion tích bên trong lớp plasma hình thành bởi các ion, nhúng hết vào bề mặt plasma. Hành vi của số phóng điện như thế gọi là dòng “giới hạn ion tích không gian” (GH TKG). Về mặt vật lý mà nói thì đó chính là sự ion hóa không gian.

Trong lớp plasma vùng cathode trong phóng điện mật độ (hình 7.7a), chúng ta sẽ đi qua phương trình Poisson và tính chiều dày của lớp plasma khi có dòng GH TKG đi qua, với các giả thiết sau đây:

1. Có sự bù trừ dòng qua lớp plasma.
2. Mật độ ion tích chủ yếu là do các ion chuyển động từ cathode (so với điện tử) đi vào lớp plasma, vì rất linh động nên điện tử thoát ngay ra khỏi lớp plasma bên trong ngay lập tức.
3. Các ion chuyển động trong lớp plasma coi là không có va chạm, cho nên lớp plasma gọi là không va chạm.

Khi có mật độ ion đi qua cathode tính bằng phương trình:

$$j_{ion} = -\rho(x)v_x(x), \quad (7.22)$$

trong đó:

v_x là thành phần vận tốc vuông góc với bề mặt cathode,

x là khoảng cách từ cathode.

Trong trường hợp không có va chạm thì thành phần của ion tính theo năng lượng mà nó nhận được từ trường gia tốc như sau:

$$\frac{m^+ [v_x(x)]^2}{2} = q(V_p - V(x)). \quad (7.23)$$

Vì vậy, mật độ ion tích:

$$\rho(x) = -j_{ion} \left\{ \frac{m^+}{2q[V_p - V(x)]} \right\}^2, \quad (7.24)$$

và phương trình Poisson trong trường hợp mật độ điện tử là:

$$\frac{d^2[V_p - V(x)]}{dx^2} = \frac{-j_{ion} \left\{ m^+ / 2q[V_p - V(x)] \right\}^{1/2}}{\epsilon_0},$$

$$(7.25)$$

với các điều kiện biên:

- Tại $x = L_{sc}$ (chiều dày lớp vỏ), $V = V_p$

- Tại $x = 0$, $V = -V_{DC}$.

Lấy tích phân phương trình trên cho ta hàm ẩn thế phụ thuộc x (vị trí) trong lớp vỏ, có dạng:

$$\frac{3}{4} [V_p - V(x)]^{3/4} = \left(\frac{4j_{ion}}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \times \left(\frac{m^+}{2q} \right)^{1/4} \times (L_{sc} - x). \quad (7.26)$$

Cho $x = 0$, ta có $V(x) = V_0 = -V_{DC}$.

Biểu thức của chiều dày lớp vỏ trong trường hợp không có va chạm ($L_{sc,cols}$) là:

$$L_{sc,cols} = \left(\frac{4\epsilon_0}{9j_{ion}} \right)^{1/2} \times \left(\frac{2q}{m^+} \right)^{1/4} \times (V_p + V_{DC})^{3/4}. \quad (7.27)$$

Như vậy, $L_{sc,cols}$ phụ thuộc vào ba đại lượng là V_{DC} , V_p và j_{ion} . Trong thực tế, các đại lượng này liên quan đến nhau và tác động lẫn nhau. Tuy nhiên, vai trò của V_{DC} là quyết định, còn V_p và j_{ion} không những phụ thuộc vào cấu hình của thiết bị phóng xạ mà còn phụ thuộc vào bản chất ion, áp suất khí,...

Khi quãng đường tự do có cùng thứ bậc với chiều dày lớp vỏ thì không thể bỏ qua sự va chạm của các ion. Trong trường hợp này, tác động của ion cần được xác nhận các biểu thức vận tốc của chúng, mà không phải là vận tốc vận động như trên. Định nghĩa cách tính chiều dày lớp vỏ mà trong đó có sự va chạm của ion ($L_{sc,col}$) là rất dài và phức tạp. Đây, chúng ta chỉ sơ lược một số kết quả cùng thời gian:

$$L_{sc,col} = \left(\frac{2\epsilon_0}{3j_{ion}} \right)^{2/5} \times \left(\frac{5}{3} \right)^{3/5} \times \left(\frac{2q\lambda_i}{\pi m^+} \right)^{1/5} \times (V_p + V_{DC})^{3/5}, \quad (7.28)$$

trong đó λ_i là quãng đường tự do của ion.

Giá trị $L_{sc,col}$ từ phương trình (7.28) trên thực tế phóng xạ nhúng vào khoảng 2 mm, còn giá trị tính toán lý thuyết là 3,7 mm trong vùng quãng đường tự do $\lambda_i = 0,051 \text{ mm}$. Chiều dày lớp vỏ vùng anốt nhúng nhúng từ nhúng vào

chiều dày vùng catốt. Lớp vùng anốt không có ý nghĩa thực tiễn trong quá trình lắng đọng màng mỏng, nhưng là yếu tố gây nhiễu loạn trong quá trình phóng xạ.

c) Mô hình phóng xạ nhiệt cao tần

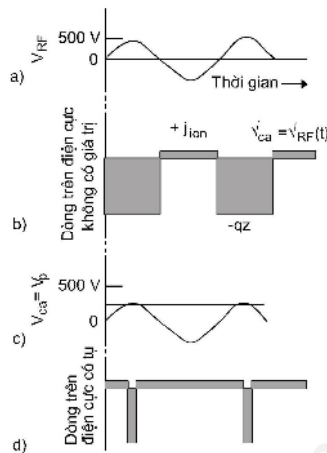
Chúng ta sẽ xem xét phóng xạ nhiệt cao áp suất chiều u, trong đó bia là chất dẫn điện tốt có điện trở suất thấp. Khi thiết kế cách điện lên catốt mà vẫn sử dụng hệ phóng xạ chiều u thì quá trình phóng xạ không xảy ra được, đó là vì thiết kế cách điện không cho dòng điện đi qua. Điện cực (catốt) bên trong do hiệu ứng che chắn của bia làm biến dạng điện trường môi trường. Có thể phóng xạ bia cách điện ngay cả khi thay nguồn cao áp suất chiều u bằng nguồn cao áp xoay chiều cao tần. Trong hệ phóng xạ cao tần, dòng điện chạy qua điện cực bên trong không, tuy nhiên quá trình phóng xạ vẫn có thể diễn ra nhờ có sự bắn phá ion lên trên bia. Nhiệt tính chất của hai lớp plasma vùng catốt và anốt mà có sự phân bố điện trường chiều u của điện cực bên trong. Điều này làm cho quá trình bắn phá ion lên bia cách điện không bị dừng. Trên hình 7.2 là sơ đồ của nguồn cao tần nhiệt điện tử. Trong hệ thí nghiệm phóng xạ cao tần, bên ngoài, phía trước của điện cực chuồng, còn một cực trung tâm điện trở vào khoảng 50Ω làm phần tiếp giáp kháng trở công suất phóng xạ.

Hiệu suất phóng xạ nhiệt cao tần, chúng ta phân tích mạch theo sơ đồ mạch, sơ đồ trình bày trên hình 7.8b. Mạch nguồn cao tần V_{RF} , điện trở $C - n$ sẽ xảy ra sự phân bố điện trường, hai điện cực song song (sơ đồ trình bày của hai lớp plasma - anốt, plasma - catốt) và plasma khí (nhóm vật chất) cùng với dây dẫn không có điện trở thuần (đây không thực tế) là toàn bộ thân chuồng chân không kín. Một lớp plasma có điện dung nối với nó của vùng chân không tách hai vật chất. Trong phóng xạ nhiệt chiều u, hai điện cực này không hình thành do nguồn sử dụng là điện áp suất chiều u và bia kim loại dẫn điện tốt. Trong các hệ phóng xạ cao tần nói chung, bia có điện trở rất nhỏ so với toàn bộ điện trở của chuồng (óng vai trò như anốt trong phóng xạ nhiệt), cho nên điện trường trên lớp anốt có thể bị quá. Chúng ta cần biết qua hình ảnh của dòng xoay chiều sinh ra do điện dung của lớp catốt.

Như vậy, dòng cao tần mà chúng ta đang nghiên cứu là do các ion và electron chảy qua lớp vỏ catốt, gọi là dòng d n.

Dòng sóng cao tần mô tả trên hình 7.9a có dạng:

$$V_{RF}(t) = V_{RF} \sin \omega t. \quad (7.29)$$



Hình 7.9. Hình ảnh “t phân áp” mô tả chi tiết trong kỹ thuật cao tần: điện thế và dòng cao tần khi không có điện áp (a,b) và khi có điện áp (c,d) cho thấy dòng qua bia cao tần như thế nào.

Giá trị biên độ của điện thế máy phát cao tần $V_{RF} = 500V$, giá trị này cao hơn nhiều $V_p - V_f$ trong plasma. Trên 7.9b là hình vẽ mô tả dòng ion qua bia khi không có điện áp trong mạch. Từ hình này cho thấy, dòng chủ yếu cho phún xạ rất nhỏ so với dòng không tham gia vào phún xạ. Vì thế, ta có phún xạ nhỏ. Chúng ta xem xét trường hợp có điện áp. Một đặc điểm trong trường hợp này $j_{ion} \gg qz^+$, khác biệt lớn giữa dòng âm và dòng dương điện tử. Do có sự tích tụ điện tử âm (electron) và do dòng điện trong mạch chu kỳ dao động luôn bằng 0, đã dẫn đến hiện tượng phân bố điện tích trên điện cực C (hình 7.8b). Với hiện tượng phân bố này, chúng ta có thể có dòng ion xoay chiều (cao tần) không phụ thuộc vào thời gian điện áp cao tần có giá trị âm. Sự phân bố này được trình bày trên hình 7.9c. Thực chất đó là điện thế trên catốt trừ đi điện thế plasma:

$$V_{cat}(t) = V_{RF}(t) - V_{DC}. \quad (7.30)$$

Như vậy, trong hệ thống điện, điện trở của bề mặt phân cách plasma-dòng điện trong mạch cao tần rất giá trị bằng 0, trong hệ thống điện trở, điện trở của catốt phụ thuộc phần V_f . Vì thế, giá trị điện phân không tăng lên (là do sự tích tụ điện trên bề mặt điện, phía phải):

$$V_{DC} \rightarrow V_{RF}. \quad (7.31)$$

Điều chính là biên độ của điện cao tần. Thông thường, chúng ta có phân bố dòng qua catốt theo thời gian như trên hình 7.9d. Hình này cho thấy dòng điện trong mạch cao tần có giá trị bằng 0, nhưng giá trị dòng điện (ngay vì quá trình phóng điện trên catốt) sẽ tăng lên đáng kể, ngay khi, dòng âm cực hình thành.

Vấn đề đặt ra là phải chọn giá trị của các thành phần nào đáp ứng yêu cầu trong thiết bị phóng điện cao tần. Chúng ta thấy, thiết bị này phải có ít nhất ba yếu tố:

1. Thời gian nạp trong quá trình biến đổi điện trường phải nhỏ hơn thời gian sống của mạch cao tần. Điều này đảm bảo quá trình điện phân diễn ra nhanh.
2. Thời gian phóng trong quá trình biến đổi điện trường phải nhỏ hơn chu kỳ cao tần. Điều này hạn chế quá trình trung hòa điện tích trên catốt.
3. Phần lớn điện cao tần được tích trữ trên lớp vỏ plasma vùng catốt hình thành trên điện cực. Nếu không giá trị điện áp trên catốt sẽ không lớn.

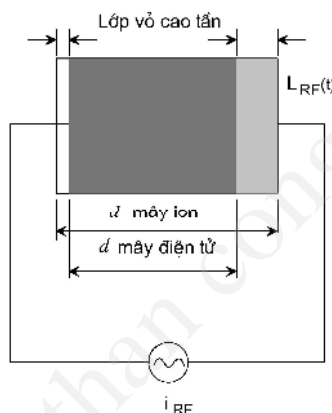
Đáp ứng các yếu tố trên là các thiết bị có dung lượng từ 100 đến 1000pF. Sự phóng điện cao tần duy trì như thế nào? Đó chính là quá trình ion hóa các phân tử trung hòa như các điện tử biến đổi. Phát xạ điện tử từ cathode ra là những ion biến đổi lên bề mặt điện phân.

d) Các lớp vỏ plasma trong phóng điện cao tần

Các lớp vỏ plasma trong phóng điện cao tần được hình thành theo cách khác với phóng điện cao áp một chiều. Nguyên lý của khi các lớp vỏ này không phải là do dòng GH-THK (như trong phóng điện một chiều) mà là do chuyển động qua lại rất nhanh (kiểu dao động ký) của các điện tử tự do, sinh ra dòng xoay chiều ngay bên trong lớp vỏ.

Trên hình 7.10 là sơ đồ phóng điện cao tần và cấu trúc của lớp vỏ hai ion cực. Các ion dao động rất nhanh giữa hai ion cực, trong khi đó các ion chuyển động chậm hơn. Chiều dày của “ám mây” ion d trùng với khoảng cách giữa hai ion cực. Còn chiều dày của ám mây ion nhỏ hơn d , bởi vì không có ion nào ở ion cực thì liên tục ngay. Vì mật độ ion và ion trong giữa hai ion cực của ám mây ion là bằng nhau, trong khi ngoài vùng đó không có ion, cuối cùng là trong quá trình phóng điện khi plasma trong chuồng tích điện tích động cao hơn. Giá trị trung bình dòng điện khi phóng điện là $j_{RF} \sin(\omega t)$. Chiều dày của màng lớp vỏ có động (hai lớp vỏ trái và phải có pha ngược nhau):

$$L_{RF}(t) = L_{RF} - L_{RF} \cos \omega t. \quad (7.32)$$



Hình 7.10. Mô hình minh họa hình thành các lớp vỏ trên hai ion cực trong phóng điện phóng xạ cao tần.

Mật độ dày trên sơ đồ dao động với chu kỳ của dòng cao tần và trong mật độ chu kỳ như giá trị 0 mật độ. Nói một cách khác, lớp vỏ plasma “bị nén” cho ion có thể truyền vào ion cực và trung hòa điện tích với ion mà chúng tích lũy trong quá trình liên tục bị phá vỡ. Chiều dày của ám mây ion vì thế bằng $d - L_{RF}$.

Do vậy, biên độ của chiều dày lớp vỏ bằng:

$$L_{RF} = \frac{j_{RF}}{qn^+ \omega}.$$

(7.33)

ng độ. Tính chiều dày lớp nhúng plasma trong kỹ thuật phún xạ trong các tỉ lệ nói trên.

Trong kỹ thuật phún xạ, thiết bị tạo dòng điện vào khoảng 15mA/cm^2 , do vậy chúng ta có:

$$L_{RF} = \frac{15\text{mA/cm}^2}{1,6 \times 10^{-19}\text{C} \times 10^{10}\text{cm}^{-3} \times 2\pi \times 13,56\text{MHz}} = 0,1\text{cm} = 1\text{mm}.$$

Giá trị này cho thấy lớp plasma trong phún xạ cao tần mỏng hơn lớp trong phún xạ cao áp nhiều.

7.2. Chế tạo màng mỏng bằng phương pháp phún xạ

Phún xạ là phương pháp sử dụng ion trong phóng điện cao áp để chiếu hay cao tần để chiếu các nguyên tử từ bề mặt (bia) ra khỏi bề mặt của nó. Tiếp theo là quá trình lắng đọng các nguyên tử trên bề mặt của vật rắn khác (tức là đế). Do vậy, chế tạo vật liệu bằng phương pháp phún xạ là quá trình chuyển các nguyên tử từ bề mặt đế sang dạng màng mỏng trên đế. Nhìn chung, phún xạ là quá trình công nghệ xảy ra trong trạng thái plasma, thể hiện những đặc trưng. Điều này chúng ta có thể chia quá trình phún xạ thành ba giai đoạn:

1. Gia tốc ion trong lớp plasma vùng catốt.
2. Ion bắn phá vào bia, các nguyên tử trong bia chuyển động và chạm nhau.
3. Các nguyên tử thoát ra khỏi bia và lắng đọng lên đế.

Trên hình 7.11 mô tả quá trình lắng đọng màng mỏng bằng phương pháp phún xạ và ba giai đoạn chính nêu trên. Đây là các vấn đề liên quan đến công nghệ phún xạ áp dụng chế tạo vật liệu màng mỏng.

7.2.1. Ưu điểm và nhược điểm của phương pháp phún xạ

a) Ưu điểm:

- Tất cả các loại vật liệu đều có thể phún xạ, nghĩa là tất cả nguyên tử, hợp kim hay hợp chất.

- Bia phún xạ thường dùng cầu, bệ vì l p phún xạ r t m ng.
- Có thể t bia theo nhi u h ng, trong nhi u tr ng h p có thể dùng bia di n tích l n, do ó bia là ngu n “b c bay” r t l n.
- Trong magnetron có thể ch t o màng m ng t bia có c u hình a d ng, ph thu c vào cách l p t nam châm, bia có thể thi t k theo hình d ng c a b m t (hình côn ho c hình c u).
- Quy trình phún xạ n nh, d l p l i và d t ng hóa.
- bám dính c a màng v i r t t t.

b) Nh c i m

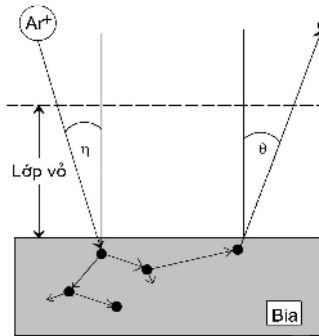
- Ph n l n n ng l ng phún xạ t p trung lên bia, làm nóng bia, cho nên ph i có b làm l nh bia.
- T c phún xạ nh h n nhi u so v i t c b c bay chân không.
- Hi u su t v n ng l ng th p, cho nên phún xạ không ph i là ph ng pháp t i t ki m n n ng l ng.
- Bia thường là r t khó ch t o và t t i n.
- Hi u su t s d ng bia th p (không s d ng c h t, nhi u khi do bia giòn, cho nên đ b n t d n nh ng sau s l n phún xạ ch a nhi u.
- Trong nhi u tr ng h p, không c n n nhi t , nh ng nó luôn b t nóng.
- Các t p ch t nhi m t thành chuông, trong chuông hay t anôt có th b l n vào trong màng.

7.2.2. C ch phún xạ

Chúng ta xem xét hình 7.11, mô hình này c g i là phún xạ do va ch m. Nó có thể là phún xạ ng c ho c xuôi chi u. Phún xạ ng c là khi các nguyên t b t kh i bia bay ra theo h ng ng c v i h ng t i c a ion b n phá. Tr ng h p này thường g p trong th c t . Còn phún xạ xuôi chi u x y ra khi nguyên t bay ra theo h ng b n c a ion, tr ng h p này ch g p khi bia là các lá kim lo i r t m ng. Sigmund mô t c ch phún xạ va ch m nh sau: Khi các ion có ng n ng l n b n lên b m t c a bia (catôt), trong các l p nguyên t s x y ra quá trình va ch m c a các nguyên t đ i s

“bắn phá” của các ion. Chúng tiếp tục va chạm hỗn loạn khi có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng liên kết mạng tinh thể thì thoát ra khỏi bề mặt của bia.

Cách trên có thể coi là mô hình khái quát cho quá trình phun xạ vì tất cả các vật rắn tinh thể ion thích hợp. Tuy nhiên, cơ chế của quá trình và chi tiết xảy ra trong vật rắn phụ thuộc vào loại cấu trúc tinh thể ion. Có thể chia năng lượng ion ra ba mức: thấp, trung bình và cao.



Hình 7.11. Hiện tượng bắn phá bia trong phóng xạ ion phun xạ:
Ion gia tốc trong lớp vỏ catốt, và chiếm vị nguyên tử trong bia và làm bật nguyên tử khỏi bia. Trong đó η là góc bắn phá (góc tới), θ - góc phát xạ của nguyên tử.

Trên hình 7.12 là sơ mô tả quá trình phun xạ theo ba cách tiếp cận vị ba mức năng lượng của ion.

Năng lượng thấp: Mức năng lượng này xảy ra hỗn loạn năng lượng mạng phun xạ của mặt tinh thể. Cơ chế phun xạ trong trường hợp này có thể gọi là cơ chế “bóc mặt nguyên tử”. Hiệu suất bắn phá (xem định nghĩa phần sau) thu nhận mức năng lượng của nguyên tử trên bề mặt. Sự va chạm trong cơ chế này thường là chiếm trong lớp nguyên tử trên cùng, do đó tạo ra chuyển động cách hòa các nguyên tử và thoát ra khỏi bề mặt với tốc độ trung bình (hình 7.12a).

Năng lượng trung bình: Năng lượng ion bắn phá sẽ làm hỗn loạn liên kết của các nguyên tử, cho nên các nguyên tử cùng mức năng lượng dao động mạnh và thoát ra ngoài bề mặt. Sự va chạm của các nguyên tử

bên trong bia v n ch a x y ra m t nhi u. ó là c ch “bóc l p nguyên t ” (hình 7.12b).

N ng l ng cao: Khái ni m n ng l ng cao mang tính t ng i và th ng có ngh a khi phún x lo i v t li u có liên k t y u. Trong tr ng h p này, hi u su t b n phá có th cao h n 1, th m chí b ng ho c l n h n 10. ó là c ch “bóc c m” hay là phún x nhi t, b i vì t c phún x t giá tr cao nh t c b c bay nhi t (hình 7.12c).

S phân chia các c ch phún x này c ng ch mang tính t ng i, b i vì chúng ta không ki m soát c m t cách chính xác các i l ng liên quan trong quá trình phóng i n. Tuy nhiên,

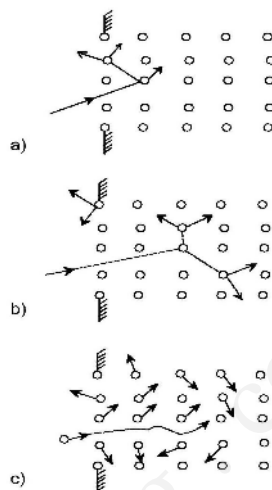
i v i t ng lo i v t li u khác nhau, có th l a ch n n ng l ng ion thích h p có c quá trình phún x nh mong mu n.

7.2.3. Hi u su t phún x

Trong ph ng pháp ch t o màng m ng b ng phún x , có hai i l ng c tr ng c b n là hi u su t b n phá ion và xác su t l ng ng. V c b n, c hai i l ng này có nh ng c tr ng riêng cho ph ng pháp phún x , tuy nhiên, chúng còn ph thu c nhi u vào c u hình c a t ng thi t b phún x . D i ây chúng ta xem xét m t s k t qu th c nghi m ti êu bi u, mà các tác gi ã công b khi h ti n hành kh o sát trên h thi t b c a mình.

a) Hi u su t b n phá ion

Hi u su t b n phá c nh ngh a là t s c a s nguyên t c thoát ra kh i bia trên m t ion b n phá lên bia ó. Nó ph thu c vào liên k t hóa h c



Hình 7.12. S mô t các c ch phún x .

và năng lượng được truy n ình và ch m trong bia. Hi u su t b n phá c a các v t li u khác nhau và c b n phá b i các ion có kh i l ãng và n ãng l ãng khác nhau ã c xác nh b ng th c nghi m và tính toán t các nguyên lý s d ng k thu t Monte Carlo. Trên b ng 7.1 cho th y hi u su t b n phá c a m t s ion khí tr có cùng n ãng l ãng (500 eV) i v i các bia kim lo i.

Còn trên hình 7.13 là th v s ph thu c vào n ãng l ãng ion c a hi u su t b n phá i v i m t s nguyên t . Có th nh n th y r ng, m c dù n ãng l ãng b n phá c a các ion cao n vài tr m eV, nh ng hi u su t b n phá c ng v n nh . i u này cho th y ánh b t m t nguyên t ra kh i bia òi h i n ãng l ãng t ãng i l n. Do ó, v n ãng l ãng mà nói, thì phún x là ph ng pháp kém hi u qu h n nhi u so v i b c bay chân không, h n n a t c b c bay b ng phún x c ng th p h n t c b c bay nhi t.

B ng 7.1. Hi u su t b n phá magnetron cao áp m t chỉ u b ng ion n ãng l ãng 500 eV i v i bia kim lo i

	Be (9)	Al (27)	Si (28)	Cu (64)	Ag (106)	W (184)	Au (197)
He ⁺ (4 vnt)	0.24	0.16	0.13	0.24	0.2	0.01	0.07
Ne ⁺ (20 vnt)	0.42	0.73	0.48	1.8	1.7	0.28	1.08
Ar ⁺ (40 vnt)	0.51	1.05	0.50	2.35	2.4-	0.57	2.4
Kr ⁺ (84 vnt)	0.48	0.96	0.50	2.35	3.1	0.9	3.06
Xe ⁺ (131 vnt)	0.35	0.82	0.42	2.05	3.3	1.0	3.01

N ãng l ãng ng ng phún x là n ãng l ãng th p nh t c a ion b n phá mà có th gây ra phún x . Nhìn chung, i v i tr ãng h p phún x bia kim lo i thì n ãng l ãng ng ng không th p h n 25 eV. ó là n ãng l ãng c n thi t nguyên t ão ng m nh n m c có th thoát ra kh i m ng tinh th c a ch t r n.

Hiệu suất bắn phá còn phụ thuộc vào góc bắn phá của ion trên bề mặt bia. Khi góc bắn phá bằng 90° (chùm tia ion vuông góc với bề mặt bia) hiệu suất bắn phá đạt giá trị cao nhất. Trong phun xạ nghiêng (với ion argon) thì tia tia có góc 70° cho hiệu suất bắn phá đạt giá trị tối ưu.

b) Xác suất lắng đọng

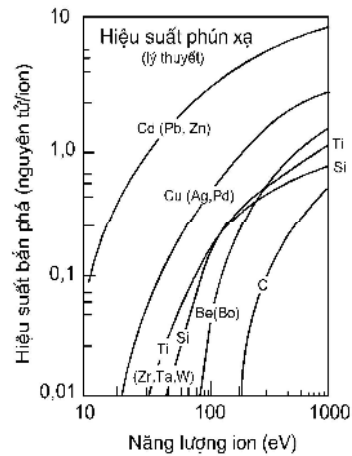
Xác suất lắng đọng được

nhận định là tất cả các nguyên tử mà thoát khỏi bề mặt sẽ lắng đọng lên trên bề mặt nguyên tử thoát (phát xạ) ra khỏi bề mặt. Một cách gần đúng, có thể coi số nguyên tử phát xạ bằng tích của bề mặt là dòng phóng điện, hiệu suất bắn phá và thời gian lắng đọng.

Xác suất lắng đọng phụ thuộc trên hình phun xạ magnetron phụ thuộc vào bề mặt bán kính gần 20 cm được liệt kê trên bảng 7.2. Xác suất lắng đọng của các kim loại khác nhau khác nhau vì chúng có cấu hình khác nhau (về kích thước bề mặt, chế độ phun xạ, kích thước buồng chân không,...). Tuy nhiên có thể nhận thấy rằng, xác suất lắng đọng cao nhất khi áp suất thấp, khoảng cách từ bề mặt đến nguyên tử khí sẽ giảm dần nguyên tử của phun xạ. Ví dụ, mức độ hiệu suất bắn phá của ion nung nóng K^+ có cao hơn các ion khác, nhưng xác suất lắng đọng lại giảm đáng kể. Điều này cho thấy, phun xạ tối ưu cần được xem xét cho từng trường hợp cụ thể.

Bảng 7.2 Xác suất lắng đọng của kim loại phun xạ

Khoảng cách bia- (cm)	Áp suất (mTorr)	Xác suất lắng đọng
Ar, phun xạ bề mặt Cu 5 cm	5, 20, 30	0.63, 0.49, 0.54



Hình 7.13. Hiệu suất bắn phá ion phụ thuộc vào năng lượng của ion trong phun xạ magnetron.

9.5 cm	5, 20, 30	0.48, 0.47, 0.45
14.5 cm	5, 20, 30	0.39, 0.35, 0.31
Ne, phún xạ bia Al		
5 cm	5, 20, 30	0.80, 0.56, 0.52
9.5 cm	5, 20, 30	0.40, 0.42, 0.40
Ar, phún xạ bia Al		
5 cm	5, 20, 30	0.60, 0.46, 0.42
9.5 cm	5, 20, 30	0.44, 0.45, 0.35
Kr, phún xạ bia Al		
5 cm	5, 20, 30	0.52, 0.45, 0.38
9.5 cm	5, 20, 30	0.35, 0.27, 0.22

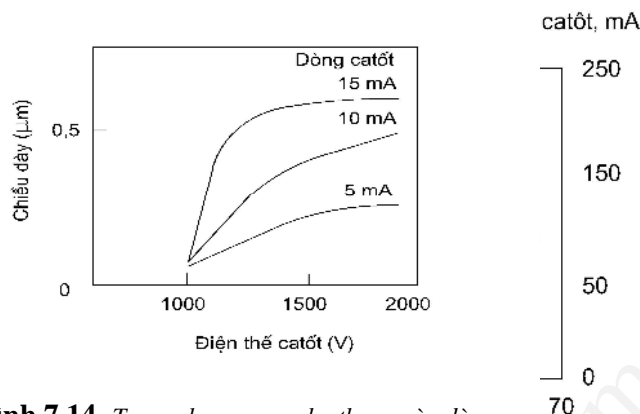
Nói chung, hiệu suất phún xạ quy tắt quá trình lắng đọng màng. Tuy nhiên, trong thực tế phún xạ liên quan tâm nghiên cứu là tốc độ lắng đọng trên đế và chất lượng của chúng. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ lắng đọng. Dưới đây chúng ta xem xét một số yếu tố quan trọng nhất.

7.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ lắng đọng màng

a) Dòng và thời gian

Trong hầu hết các trường hợp phún xạ thì việc tính công suất phún xạ cần không ảnh hưởng nhiều đến tốc độ lắng đọng. Mặt khác như chúng ta đã thấy sự ion hóa lên catốt để thu nhận vật liệu lắng đọng. Cho nên, yếu tố ảnh hưởng lớn đến tốc độ lắng đọng chính là dòng, hay là điện thế trên catốt. Trên hình 7.14 là sơ đồ thí nghiệm nhằm xác định sự phụ thuộc của độ dày màng mỏng vào điện thế catốt và thời gian phún xạ là 1 giờ, bia sputtering là tantan có đường kính 76 mm. Chúng ta thấy sau giá trị 1500 V, điện thế có tiếp tục tăng hay không thì tốc độ lắng đọng cũng không đáng kể (chỉ độ dày của màng mỏng không đáng kể). Như vậy trong trường hợp công suất của thí nghiệm nhất định thì chúng ta nên tăng dòng phún xạ và giảm điện thế trên catốt. Việc tăng dòng phún xạ có thể thực hiện bằng cách giảm áp suất, tăng phát xạ điện tử, dùng từ trường (magnetron), hay tăng diện tích bia, giảm kích thước bia- , ...

b) Áp suất



Hình 7.14. Tỉ lệ tăng trưởng thu vào dòng nhiệt độ là vào điện thế trên bia trong phún xạ magnetron.

Hình 7.15. Tỉ lệ tăng trưởng màng phún xạ vào áp suất khí trong phún xạ magnetron.

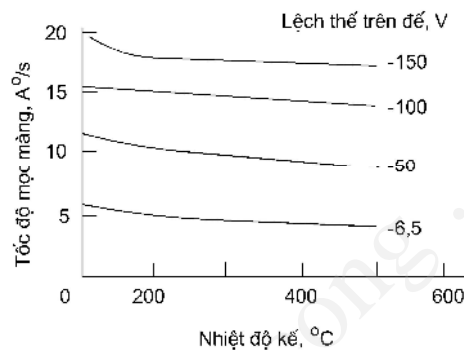
Chúng ta cần nghĩ đến, trong kỹ thuật phún xạ ion phún xạ thì khi tăng áp suất, mật độ ion tăng là mật độ dòng suất tăng lên. Khi công suất phún xạ cố định không đổi thì tỉ lệ tăng trưởng theo mật độ dòng, có nghĩa là tăng theo áp suất phún xạ.

Trong khoảng áp suất không lớn lắm, tỉ lệ tăng trưởng tuy nhiên tính theo áp suất. Trên hình 7.15 trình bày kết quả thí nghiệm khảo sát sự phụ thuộc vào áp suất của tỉ lệ tăng trưởng màng molipden. Trên hình còn có các đường phún xạ vào áp suất của dòng phún xạ. Các đường phún xạ đều là tuyến tính, nhưng dòng tăng với tốc độ nhanh hơn tỉ lệ tăng trưởng.

Hiện tượng này có thể giải thích bằng ion/nguyên tử thoát ra khỏi bia mà có thể quay trở lại catốt do hiệu ứng khuếch tán ngược các nguyên tử. Tuy nhiên, hiệu ứng khuếch tán ngược cần quan sát thấy khi áp suất vượt mức giá trị ngưỡng nhất định. Thí nghiệm cho thấy, dòng catốt và tỉ lệ tăng trưởng màng không còn tăng theo áp suất khi chân không giảm xuống, áp suất vượt giá trị $1,3 \times 10^{-1} \text{ Torr}$. Tỉ lệ tăng trưởng tối ưu trong trường hợp phún xạ bằng khí argon nằm ở khi áp suất phún xạ bằng $5 \div 6 \times 10^{-2} \text{ Torr}$.

c) Nhiệt

Khác với áp suất, nhiệt là yếu tố phức tạp, trong một số trường hợp, tốc độ lắng đọng phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ. Ví dụ, khi hình thành SiO_2 , AsGa, Ge trên nhiệt độ thấp, tốc độ lắng đọng rất thấp. Còn đối với các trường hợp khác thì tốc độ lắng đọng tăng đáng kể khi nhiệt độ giảm thấp. Trên hình 7.16 là đồ thị phụ thuộc vào nhiệt độ của tốc độ lắng đọng ở các giá trị phân áp trên.



Hình 7.16. Vai trò của nhiệt độ đối với tốc độ lắng đọng khi không rõ rệt trong phún xạ.

7.2.5. Các loại bia phún xạ

a) Bia kim loại

Có thể nói trong các loại vật liệu phún xạ thì vật liệu kim loại nên chọn là dung dịch công nghiệp. Ví dụ, bia vàng, đồng, tantan, platin, v.v... có thể chế tạo bằng cách khuôn đúc kích thước của catốt. Do kim loại dễ bị oxy hóa và dễ bị nhiễm bẩn nên dùng magnetron cao áp để chế tạo phún xạ các loại bia kim loại này sẽ cho hiệu suất phún xạ cao. Ví dụ, trong phương pháp hiển vi điện tử (SEM và TEM) người ta thường dùng phôi vàng hay platin rất mỏng lên bề mặt mẫu cách điện (để dễ dàng xử lý catốt). Lớp vàng này có lắng đọng trong buồng phún xạ mà chân không không bị hút.

bằng hình học mặt thì tính kính hiển vi. Các bia vàng hay platin sẽ dùng để rít lâu, bởi vì môi trường phun xạ chúng cho bề mặt lý tưởng dày vài chục nanômét. Màng mỏng kim loại vàng còn có thể lên thành tinh thể làm giảm bán phản xạ sẽ dùng trong các thiết bị quang học và laser. Màng platin hay palađi phân tán bằng phun xạ tạo ra lớp hoạt hóa trên bề mặt các vật liệu silic xuph hay SnO_2 cấu trúc nano tinh thể. Nhờ đó mà nhạy cảm các cảm biến khí chất lượng vật liệu trên tăng lên đáng kể.

b) Bia hợp kim

Các vật liệu hợp kim như CoCrTa , CoNiCrTa , CoCrPt , CoFeTb và CoCrNiPt (đây không phải các thành phần vào trong công thức công nghệ phun xạ). Do màng mỏng của các hợp kim đòi hỏi khi chế tạo thành phần, hỗn hợp, chúng có tính chất làm nguội nhanh để duy trì từ tính bằng magnetron, cho nên vì các gia công bề mặt của chúng phải áp dụng: (i) nguội nhanh thành phần, (ii) hợp thành trong quá trình của bề mặt có tính không đồng nhất hóa học khác nhau của các thành phần sao cho khi phun xạ có thể hình thành màng ứng dụng theo mong muốn.

c) Bia hợp chất chalcogenide

Các loại màng có cấu trúc lưỡng thành phần như màng sắt BaTiO_3 , LiNbO_3 , SrTiO_3 hay màng siêu dẫn nhiệt độ cao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ công nghệ chế tạo bằng phun xạ magnetron. Vì các gia công bia cho các vật liệu trên quy trình sản xuất công nghệ công nghệ. Có thể chế tạo bằng các thành phần cấu tạo trên, nhưng hàm lượng các nguyên tố thì cần chú ý sao cho hợp thành trong màng phù hợp với cấu trúc cần chế tạo. Cách thứ hai là chế tạo hai hoặc ba bia là các oxit, sẽ dùng phương pháp phun xạ tạo hai hoặc ba bia để hình thành màng có hợp thành và cấu trúc mong muốn.

Cuối cùng, có thể hình thành thành phần, phương pháp phun xạ magnetron còn có thể chế tạo những hợp kim vật liệu khác mà phương pháp bay không thể hình thành được. Các vật liệu màng mỏng oxit hay nitrua có thể chế tạo bằng cách phun xạ kim loại trong khí argon hoặc oxy hoặc nitơ - gọi là phun xạ phản ứng. Thiết bị phun xạ hình thành thành phần hóa học cao, cho nên quá trình lắng đọng màng mỏng có thể khống chế chính xác hơn. Hiện tại các thiết bị có thể chế tạo hai hoặc ba nguyên tố phun xạ (hai

n ba bia), như có thể thấy hình phóng xạ cũng thể hiện nhiều loại vật liệu khác nhau, tạo ra các màng mỏng hợp chất, vật liệu pha tạp, vật liệu cấu trúc nano phức tạp khác, ... Vì thế Nam hiện nay cũng đã có nhiều công trình nghiên cứu và tạo ra các tranh ảnh các thí nghiệm phóng xạ hiện có các hình ảnh trên.

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

4. Môi trường plasma: đặc trưng tính chất và cách nhận plasma trong điều kiện thực tế?
5. Nguyên lý phóng xạ cao áp mặt chiếu và cao tần, so sánh ưu và nhược điểm của hai loại phóng xạ trên?
6. Vì sao sử dụng magnetron trong phóng xạ cao áp mặt chiếu và cao tần lại nâng cao hiệu suất phóng xạ, khi nhận phóng xạ. Nêu lợi ích và ứng dụng của phóng xạ magnetron?

Chương 8

Các phương pháp phân tích cấu trúc màng mỏng

Các mẫu màng mỏng chế tạo bằng các phương pháp vật lý khác nhau gọi là hệ màng mỏng. Như vậy, lĩnh vực nghiên cứu màng mỏng cũng có thể coi là một hệ màng mỏng. Chương này trình bày các phương pháp phân tích cấu trúc màng mỏng và bài thực hành minh họa kèm theo, qua đó tìm hiểu kỹ thuật nghiên cứu vào thực tiễn của môn học /lĩnh vực màng mỏng. Màng mỏng là một cấu trúc phức tạp, hệ màng mỏng lại càng phức tạp hơn. Cho nên phân tích các hệ màng mỏng và các hiện tượng xảy ra khi có tác động của trường ngoài áp suất (nhiệt, điện và ánh sáng), các tiến hành nghiên cứu phương pháp phân tích khác nhau.

8.1. Giới thiệu các phương pháp phân tích màng mỏng

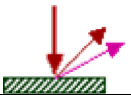
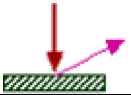
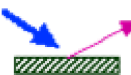


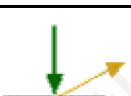

Phân tích màng mỏng hay hệ màng mỏng hiện nay có rất nhiều phương pháp áp dụng cho từng mục đích khác nhau. Nhìn chung, các phương pháp phân tích vật lý đều có thể áp dụng phân tích màng mỏng. Tuy nhiên, do màng mỏng là vật lý và vì cấu trúc của nó rất phức tạp, cho nên khi phân tích các cấu trúc của chúng, trong nhiều thì cần phải kết hợp các biện pháp chuyên dùng, hay khi phân tích đòi hỏi kỹ thuật thao tác phức tạp. Bằng cách đó sẽ loại trừ các tín hiệu, thông tin phản ánh sai về thực tế của các cấu trúc vật lý của màng. Chúng tôi tiến hành theo dõi, trên bảng 8.1 liệt kê các phương pháp phân tích thường áp dụng, trong đó có thể nhận thấy rằng việc phân tích về hệ màng mỏng, có thể chia thành hai là các phương pháp thích hợp nhất về cấu trúc.

Bảng 8.1. Các phương pháp phân tích

Đối tượng nghiên cứu	Phương pháp-thí nghiệm
Thành phần: <ul style="list-style-type: none"> - Vật liệu - Vật liệu - Thành phần nguyên tố 	<ul style="list-style-type: none"> - Kính hiển vi quang học - Kính hiển vi quét (SEM) - Kính hiển vi truyền qua (TEM) - Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM)
Cấu trúc: <ul style="list-style-type: none"> - Cấu trúc bên trong - Mật độ - Thành phần vật liệu và nguyên tố 	<ul style="list-style-type: none"> - Nhiễu xạ tia X (XRD) - Phân tích nhiễu xạ tia X - Dao động cơ học bề mặt - Ellipsometry - Nhiễu xạ tia X nhiễu xạ (LEED) - Nhiễu xạ tia X nhiễu xạ cao phân giải (RHEED)
Thành phần hóa học, cấu trúc phân tử: <ul style="list-style-type: none"> - Thành phần nguyên tố - Tính chất - Trạng thái liên kết hóa học 	<ul style="list-style-type: none"> - Phân tích Auger (AES) - Phân tích tán xạ tia X - Phân tích quang- tia X (X-ray) - Photo-electron Spectroscopy - XPS - Tán xạ neutron Rutherford (RBS)
Tính chất quang: <ul style="list-style-type: none"> - Phân tích quang, phản xạ, hấp thụ - Chỉ số khúc xạ, độ trong suốt - Hằng số môi trường 	<ul style="list-style-type: none"> - Quang phổ - Ellipsometry
Tính chất điện: <ul style="list-style-type: none"> - Tính chất điện trở, điện dung - Tính chất điện môi - Điện trở / điện dung, điện dung 	<ul style="list-style-type: none"> - Phương pháp đo điện trở - Phương pháp đo điện dung - Phương pháp đo điện môi
Tính chất từ: <ul style="list-style-type: none"> - Vòng trễ (hysteresis) 	<ul style="list-style-type: none"> - Hiệu ứng Kerr quang-từ - Cộng hưởng từ (Ferro-Magnetic Resonance - FMR)
Tính chất cơ học: <ul style="list-style-type: none"> - Sự biến dạng trong biên phân cách màng- - Độ bền, độ dẻo 	<ul style="list-style-type: none"> - Phân tích cơ học - Phân tích độ bền - Phân tích độ dẻo

Trên bảng 8.2 minh họa nguyên lý cơ bản trong một số phương pháp kỹ thuật và sự tương tác của các chùm tia điện tử, ion và bức xạ (ánh sáng) trên mẫu, cách thu nhận tín hiệu và phương pháp phân tích tương ứng.

Bảng 8.2. Nguyên lý cơ bản của các phương pháp phân tích

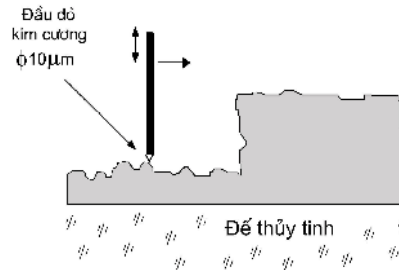
Chùm tia kích thích	Mô hình	Chùm tia thu	Kỹ thuật tương ứng
Điện tử năng lượng cao (30 keV)		Điện tử tán xạ ngược và điện tử thứ cấp	Hình ảnh điện tử quét (SEM)
Điện tử năng lượng trung bình (5 keV)		Điện tử thứ cấp	Phổ điện tử Auger (AES)
Bức xạ tia X (1 keV)		Điện tử thứ cấp	Phổ quang-điện tử tia X (XPS)
Điện tử năng lượng thấp (100 eV)		Điện tử nhiễu xạ	Nhiễu xạ điện tử năng lượng thấp (LEED)
Điện tử năng lượng thấp (5 keV)		Điện tử nhiễu xạ	Nhiễu xạ điện tử năng lượng cao phản xạ (RHEED)
Ion năng lượng thấp (2-30 keV)		Ion thứ cấp	Phổ khối lượng ion thứ cấp (SIMS)
Ánh sáng phân cực (2 eV)		Ánh sáng phân cực	Ellipsometry

Đi đây, sẽ giới thiệu một số phương pháp chính phân tích và khảo sát tính chất của màng mỏng, như các phương pháp xác định chiều dày, hình ảnh điện tử quét (SEM), hình ảnh lực nguyên tử (AFM), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ điện tử-quang tia X (XPS), phổ truyền qua và phản xạ, ellipsomet, và các phép đo khác.

8.2. Các phương pháp xác định chiều dày màng mỏng

8.2.1. Phương pháp đo biến dạng bằng đầu dò hình kim

Mô hình cấu tạo của thí nghiệm xác định chiều dày và độ cứng theo nguyên lý cảm biến biến dạng được mô tả trên hình 8.1.



Cảm biến này được sử dụng để đo biến dạng của mẫu vật theo phương pháp biến dạng (suy ra chiều dày của màng) trong khi kim dò chuyển động theo phương nằm ngang, từ đó xác định được chiều cao của màng. Phân tích theo phương pháp là $10A^\circ$, bước dịch chuyển từ 200 Å đến $65 \mu\text{m}$. Phân tích theo phương pháp nằm ngang phụ thuộc vào bán kính của kim dò.

8.2.2. Phương pháp dao động thính thanh

theo dõi quá trình bốc bay (tức bốc bay) trong chân không, bằng cách dùng dao động thính thanh và các thiết bị đo lường khác. Nguyên lý của phương pháp dao động thính thanh là dựa vào sự phụ thuộc của tần số cộng hưởng và khối lượng của phiến thạch. Khối lượng của phiến thạch tăng lên khi nó bám thêm lớp màng mỏng. Cấu tạo của đầu thu là một phiến thạch anh mỏng, có mài song phẳng hai mặt. Trên các mặt tiếp xúc tiếp xúc với vi mạch phát tần số và mạch cộng hưởng. Phiến thạch anh có tần số dao động tự nhiên (có trong tự nhiên) theo một tần số nhất định. Theo hình thức của mặt đó, tần số cộng hưởng dao động thính thanh phụ thuộc vào chiều dày của phiến là:

$$f_o = N/d_q, \quad (8.1)$$

trong đó:

f_o là tần số cơ bản,

$N = 1,67 \times 10^6 \text{ Hz} \cdot \text{mm}$,

d_q là chiều dày của phiến thạch anh.

Khi bề mặt phiến thạch anh được phủ một lớp màng mỏng, chiều dày của phiến tăng lên làm cho tần số cơ bản giảm đi. Để tính biến thiên tần số do sự thay đổi chiều dày của lớp màng, ta có công thức sau:

$$\Delta f = - \frac{K \cdot N \cdot \Delta M}{\rho_q d_q^2 A_m}, \quad (8.2)$$

trong đó:

K là hằng số phụ thuộc vào,

ΔM là khối lượng chất bám tính theo g/cm^2 ,

ρ_q là khối lượng riêng của thạch anh (g/cm^3),

A_m là diện tích bề mặt của phiến thạch anh.

Một cách gần đúng, cho rằng khối lượng riêng của màng mỏng (ρ_m) bằng khối lượng riêng của vật liệu gốc, và trong trường hợp diện tích $A_m = 1 \text{ cm}^2$, chúng ta có $\Delta M = \rho_m \times V = \rho_m \times d \times A_m$. Công thức (8.2) cho thấy sự phụ thuộc của biến thiên tần số theo chiều dày của màng mỏng có dạng:

$$\Delta f = -K \cdot N \cdot \left(\frac{\rho_m}{\rho_q \cdot d_q^2} \right) \cdot d. \quad (8.3)$$

Dao động cơ bản của thạch anh rất nhạy với sự thay đổi khối lượng (tức là thay đổi khối lượng trên phiến dao động), cho nên biến thiên tần số của thạch anh cho phép theo dõi quá trình bám chất trong chân không với độ chính xác cao.

Thay đổi chiều dày của màng có thể phát hiện được đến 1 Å . Tuy nhiên, tác động nhiễu từ môi trường làm cho phép đo trở nên khó khăn, do đó người ta phải tính đến các nhiễu loạn trong quá trình bám chất. Chiều dày tối đa của lớp phủ trên phiến dao động quy định bởi biến thiên tần số cơ bản. Với phiến dao động có tần số cơ bản 5 MHz thì biến thiên tần số cho phép trong khoảng $50 \div 100 \text{ kHz}$. Do đó, khối lượng bám lên bề mặt có thể là $\Delta M_{\max} = 1 \div 2 \text{ mg/cm}^2$, chiều dày lớp bám tối đa là $500 \div 5000 \text{ nm}$.

hay $0,5\mu\text{m} \div 5\mu\text{m}$. Bình thường sau khi uốn b c bay ng i ta ph i thay phi n c ng h ng th ch anh. Vi c t y l p ph tr n phi n th ch anh c ng cho phép dùng l i m t hai l n phi n th ch anh ó, tuy nhiên k t qu o không còn c chính xác nh nh ng l n u.

8.2.3. Ph ng pháp hi n vi giao thoa

Kính hi n vi giao thoa c ch t o kh o sát c u trúc hình thái h c b m t c a v t r n, ng th i quan sát g gh c a b m t m u. Vì th , chỉ u dày c a màng c ng có th xác nh b ng ph ng pháp này m t cách khá chính xác. c i m chính c a hi n vi giao thoa là t m t ngu n chi u sáng, có th t o ra hai tia sáng nh các l ng kính bán trong su t. Do ó m à hi n t ng giao thoa x y ra khi s d ng ch c n ng chi u sáng ng th i hai chùm tia có quãng ng quang h c khác nhau. o d ch chuy n c a vân giao thoa nh n c trên biên phân cách màng và s xác nh c chi u dày c a màng. có k t qu o chính xác, trong m u o c n t o ra ranh gi i rõ r t phân chia và màng.

Khi chi u ánh sáng n s c (thí d ánh sáng qua phin l c v i $\lambda=546,1\text{ nm}$) lên b m t m u ch a ranh gi i trên, chúng ta quan sát th y hai h vân en và vân xanh, s nh giao thoa c trình bày trên hình 8.2. d ch chuy n c a vân giao thoa (mà giá tr c a nó g i là l) t l v i chi u dày c a màng, theo công th c sau:

$$d = \frac{\lambda}{2} \times \frac{1}{L}, \quad (8.4)$$

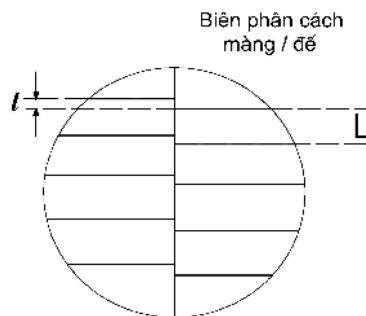
trong ó:

L là kho ng cách gi a các vân giao thoa,

λ là b c sóng n s c c a ánh sáng s d ng trong kính hi n vi.

chính xác c a ph ng pháp này t ng i cao. V i kính hi n vi giao thoa hi n i nh ngày nay, t s l/L có th c c trên thang chia chính xác t i 0,05. Do ó chi u dày nh nh t có th xác nh c vào kho ng:

$$d = \frac{\lambda}{2} \times 0,05 = \frac{546,1 \times 0,05}{2} \approx 14 \text{ (nm)}.$$



Hình 8.2. S các vân giao thoa nh n c trên kính HVGT t i biên phân cách a màng và

8.2.4. Màng mỏng quang học ideal

Các lớp màng mỏng được coi là các lớp song phẳng kéo dài vô tận mà chỉ có độ dày mỏng so với bước sóng ánh sáng. Tính chất quang của các lớp này được quy định bởi chiết suất (n), hệ số phản xạ (α) và chiều dày (d) của lớp.

Mối liên hệ giữa hệ số phản xạ của ánh sáng tới $I_0(\lambda)$ và cường độ ánh sáng truyền qua $I_T(\lambda)$ khi đi qua màng tuân theo định luật Bouguer-Lambert:

$$I_T(\lambda) = I_0 e^{-\alpha d}. \quad (8.5)$$

Để tìm mối liên hệ giữa hệ số phản xạ và hệ số truyền qua T , chúng ta tính cường độ ánh sáng đi qua màng $I_T(\lambda)$, tính năng suất phản xạ bên trong màng trên hai bề mặt và góc khúc xạ nhỏ để $\sin\theta \ll 1$.

$$\begin{aligned} I_T(\lambda) &= (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} + R^2 (1-R)^2 I_0 e^{-3\alpha d} + R^4 (1-R)^2 I_0 e^{-5\alpha d} + \dots \\ &\approx (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} + R^2 (1-R)^2 I_0 e^{-3\alpha d} \\ &\approx (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} / (1 - R^2 e^{-2\alpha d}). \end{aligned} \quad (8.6)$$

Thế hệ số truyền qua:

$$\begin{aligned} T &= I_T(\lambda) / I_0 = (1-R)^2 e^{-\alpha d} / (1 - R^2 e^{-2\alpha d}) \\ &= \left[(1-R)^2 \times e^{\alpha d} \right] / (e^{2\alpha d} - R^2). \end{aligned} \quad (8.7)$$

Suy ra:

$$\alpha d = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]. \quad (8.8)$$

công nghệ bay chân không, có thể chế tạo các hệ màng mỏng quang học có tính chất quang theo ý muốn. Đây đây là một thí dụ về công nghệ chế tạo quang học mà nguyên lý hoạt động như một pin quang điện.

Thí dụ 1. Chế tạo hệ màng mỏng gồm hai thành phần với chiết suất quang học X và Y tương ứng có chiết suất thấp (L) và chiết suất cao (H). Chúng ta ký hiệu hệ màng này bằng các ký tự:

$$S X_1 L Y_1 H \dots X_i L Y_i H \dots X_{m+1} H$$

ng với trường hợp là

$$S 0,5 X_1 L (0,5 X_1 L Y_1 H 0,5 X_{i+1} L)^m 0,5 X_{m+1} L$$

hệ bằng các ký tự:

$$S Y_1 H X_1 L \dots Y_i H X_i L \dots Y_{m+1} L$$

và có thể là

$$S 0,5 X_1 L (0,5 X_1 L Y_1 H 0,5 X_{i+1} L)^m 0,5 X_{m+1} L,$$

trong đó:

S là có chiết suất n_a ,

H, L là các lớp môi trường dày $\lambda/4$ với chiết suất tương ứng cao và thấp.

X_i, Y_i là hệ số truyền cho chiết suất quang học của lớp màng,

m là tham số nhóm các lớp mà số tầng quát của nó là $N = 2m + 1$,

i là các số nguyên $1, 2, 3, \dots$

Tính chất quang học của hệ màng có xác định bởi cấu trúc của $(0,5 X_1 L Y_1 H 0,5 X_{i+1} L)$ hoặc $(0,5 Y_1 H X_1 L 0,5 Y_{i+1} H)$ và phụ thuộc vào bước sóng,

$$q = \frac{1}{2}(0,5 X_1 + Y_1 + 0,5 X_{i+1} H)$$

hay:

$$q = \frac{1}{2}(0,5 Y_1 + X_1 + 0,5 Y_{i+1} H)$$

Cấu trúc này gần như tương đương với cấu trúc $S(HL)^m H$ hoặc $S(LH)^m L$. Chiết suất quang học của các lớp trong hệ nêu trên bằng $1/4$ bước sóng ánh sáng tới (ng với trường hợp phản xạ ngược), có nghĩa là $X_1 = Y_1 = 1$.

Phản xạ của hệ màng mỏng gồm các lớp có chiết suất quang học khác nhau có thể xác định cấu trúc và có hệ số phản xạ cao vùng bước sóng dài,

$$\lambda_k = \frac{\lambda_0}{2k + 1},$$

với $k = 0, 1, 2, \dots$

trên các trục hoành và trục tung xác định bằng biểu thức:

$$\Delta\varphi = \frac{4}{\pi} \arcsin \frac{n_h/n_1 - 1}{n_h/n_1 + 1}. \quad (8.11)$$

Có thể chế tạo màng mỏng môi trường lớp phủ bằng cách chiếu sáng quang học $\lambda/4$ cho hệ phản xạ mong muốn và hệ hấp thụ phần trăm có thể bỏ qua.

Có thể chế tạo màng mỏng môi trường làm việc vùng tử ngoại và khả kiến giá trị Δq vào khoảng $0,2 \div 0,4$, tần số $\lambda = 500 \text{ nm}$. Trạng thái phản xạ nhẵn trong khoảng $100 \div 180 \text{ nm}$.

Thực nghiệm chế tạo. Cần vào tính chất quang, bản chất và hiệu suất của công nghệ chế tạo hai loại vật liệu trong suốt có chỉ số khúc xạ và độ dày $\lambda/4$ ZnS ($n = 2,35$) và MgF_2 ($n = 1,38$). Với hai loại vật liệu này tại $\lambda_0 = 550 \text{ nm}$ trạng thái phản xạ tính theo công thức (8.11) là 180 nm .

nhấn độ R cao hơn 90% màng $\lambda/4$ phải có độ dày $\lambda/4$, trong đó phần trong cùng và ngoài cùng là lớp vật liệu chỉ số khúc xạ cao. Như vậy cấu trúc của màng mỏng có dạng:

$$/ (HL)^4 / H / \text{không khí}.$$

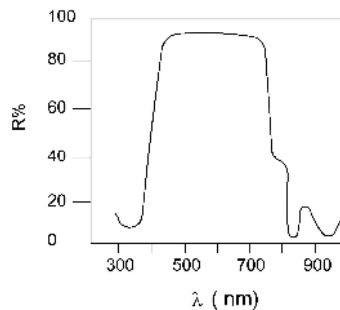
đầy đủ lớp phủ:

$$\Delta H = \Delta L = \frac{\lambda_0}{4}, \lambda_0 = 500 \text{ nm}.$$

Tổng cộng, cấu trúc màng 19 lớp có dạng:

$$/ 2L_1 (H_1 L_1)^4 H_1 L_1 (H_2 L_2)^4 H_2 2L_2 / \text{không khí}.$$

Phản xạ nhẵn của hệ thống nghiên cứu trên màng này có dạng như trên hình 8.4. Phản xạ cho thấy, màng mỏng 19 lớp có tác dụng như một phần tử ánh sáng. Nó chỉ phản xạ ánh sáng có bước sóng từ 400 nm đến 730 nm , đó là vùng khả kiến.



Hình 8.4. Phản xạ của màng mỏng quang chế tạo 19 lớp xen kẽ ZnS và MgF_2

Màng mỏng phủ trên gương có thể không phản xạ bức xạ vùng cực tím và hồng ngoại. Loại gương này vì thế có gọi là ‘gương lạnh’. Sơ đồ thiết kế chế tạo màng mỏng phủ bằng phương pháp bốc bay trong chân không trình bày trong bảng 8.4.

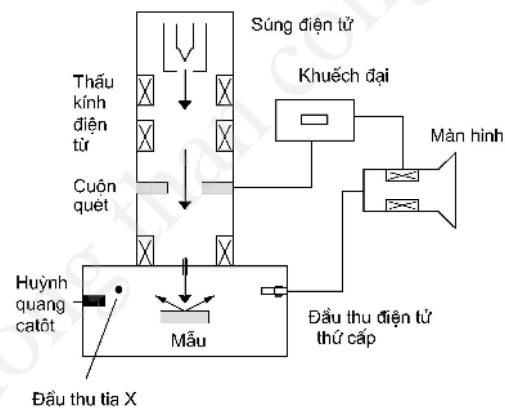
Bảng 8.3. Sơ đồ thiết kế chế tạo gương lạnh 19 lớp

S. TT	Vật liệu	Chỉ số suất	Chiều dày màng (nm)	Chiều dày quang học $n\Delta$ (nm)
	Thu tinh BK7	1,52		
1	MgF ₂	1,38	85	118
2	ZnS	2,35	50	118
3	MgF ₂	1,38	85	118
4	ZnS	2,35	50	118
5	MgF ₂	1,38	85	118
6	ZnS	2,35	50	118
7	MgF ₂	1,38	85	118
8	ZnS	2,35	50	118
9	MgF ₂	1,38	94	129
10	ZnS	2,35	59	139
11	MgF ₂	1,38	107	148
12	ZnS	2,35	63	148
13	MgF ₂	1,38	107	148
14	ZnS	2,35	63	148
15	MgF ₂	1,38	107	148
16	ZnS	2,35	63	148
17	MgF ₂	1,38	107	148
18	ZnS	2,35	63	148
19	MgF ₂	1,38	107	148

8.3. Phân tích cấu trúc bề mặt bằng hình ảnh ảnh quét và hiển vi điện tử

Hiện vi ảnh quét (SEM) là một trong các phương pháp chụp ảnh bề mặt của mẫu. Nói về phân giải của SEM, chúng ta có thể so sánh, thí dụ với kính hiển vi bình thường giải thích của phân giải là 700.000 \AA ($70 \mu\text{m}$). Phân giải cao hơn một chút là kính hiển vi quang học, phân giải bằng 300 nm . Phân giải của SEM hiện nay đạt 30 \AA . Còn hiện vi ảnh truyền qua (TEM) có phân giải cao hơn, đạt 1 \AA . Phân giải nhỏ trong khoảng từ 1 đến 100 \AA là của hiện vi ion truyền (FIM) và hiện vi dò quét truyền (NFSPM).

Kích thước nhỏ nhất của mẫu có thể là $0,1 \text{ mm}$, kích thước lớn nhất phụ thuộc vào thiết bị SEM cụ thể, thông thường các mẫu có kích thước lớn bằng bàn ghế mẫu, khoảng 50 mm . Sơ cấu của kính hiển vi ảnh quét được trình bày trên hình 8.5. Chùm tia điện tử tập trung lên mẫu tạo ra vùng tương tác có đường kính và chiều sâu khoảng $1 \mu\text{m}$.



Hình 8.5. Sơ cấu của kính hiển vi ảnh quét.

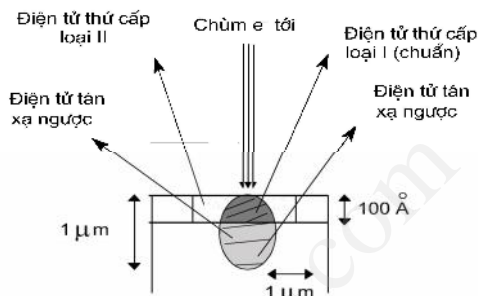
Tuy nhiên kính SEM chỉ tạo thành các ảnh có độ sâu dưới 100 A° (Hình 8.6). Cho nên với các màng quá mỏng không nên sử dụng

SEM khảo sát cấu trúc bề mặt, vì kết quả nhận được có thể biểu hiện hình dạng bề mặt.

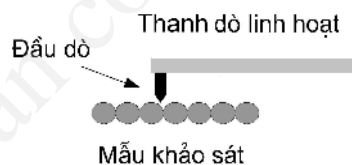
Phương pháp AFM có thể áp dụng khảo sát mặt rỗng, bởi vì như tạo bởi phương pháp này là do lực nguyên tử rất nhỏ ngoài cùng là chính. Bán kính của mũi dò thường nhỏ hơn 400 Å (hình 8.7).

Qua hình ảnh hai phương pháp SEM và AFM đều có thể tính kích thước hình tinh thể và ghi được cấu trúc màng mỏng. Tuy nhiên, phương pháp AFM cho kết quả về ghi chính xác hơn, còn SEM cho thông tin về cấu trúc hình thái bề mặt tốt hơn. Trong nhiều thí nghiệm SEM có gắn thiết bị phân tích tia X bán dẫn để phân tích tia X bán dẫn (Electron Probe X-ray Microanalysis - EPMA).

Bên cạnh thí nghiệm này, có thể khảo sát phân bố thành phần cấu tạo của màng mỏng bằng cách quan sát và chụp ảnh bề mặt của mẫu bằng SEM, sau đó phân tích thành phần cấu tạo bằng EPMA.



Hình 8.6. Vùng tương tác của chùm tia điện tử với bề mặt vật rắn.



Hình 8.7. Sơ đồ trong hình vẽ lực nguyên tử (AFM).

8.4. Phân tích cấu trúc tinh thể

8.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Bước sóng trung bình của tia X trong khoảng 1 Å (thực tế, bước sóng là 1,5406 Å). Kích thước này nhỏ hơn hoặc cùng cỡ với khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể, cho nên khi chiếu tia X lên chất rắn chúng ta sẽ nhận được

hình ảnh nhiễu xạ của tia X với mức độ tinh khiết. Phương pháp này có khả năng xác định hình dạng của ô cơ sở, phân tích pha cấu trúc trong mẫu (với phân giải khoảng 3% khối lượng) hoặc nghiên cứu khuyết tật trong tinh thể. Các mẫu phân tích thường rất nhỏ, nếu không phải là tinh thể thì nhiễu xạ tia X không xảy ra. Các máy nhiễu xạ hiện nay có thể phân tích cấu trúc của mẫu với khối lượng chỉ từ vài mg. Xuyên sâu của tia X vào trong chất rắn từ 10 đến 100 μm .

Công thức cơ bản sử dụng trong phân tích nhiễu xạ tia X là phương trình Bragg mô tả luật nhiễu xạ tia X, đó là:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (8.12)$$

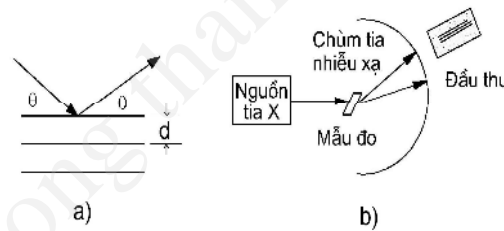
trong đó:

d_{hkl} là khoảng cách giữa hai mặt mạng liên kết (với chỉ số Miller (hkl) - đặc trưng cho vị trí của mạng),

θ là góc nhiễu xạ,

λ là bước sóng của tia X sử dụng.

Trong trường hợp này, chúng ta chỉ dùng nhiễu xạ bậc 1, cho nên vẽ phía không có hình ảnh. Trên hình 8.8a minh họa hiện tượng nhiễu xạ tia X trên mặt phẳng mạng tinh thể, qua đó có thể chứng minh công thức Bragg.



Hình 8.8. a) Hiện tượng nhiễu xạ tia X trên mặt mạng tinh thể

b) Sơ đồ nguyên lý của máy nhiễu xạ tia X.

Trong phương pháp nhiễu xạ tinh thể, để thực nghiệm ghi nhận nhiễu xạ tia X với bước sóng λ (bước sóng của nguồn phát tia X sử dụng), chúng ta xác

nhân góc nhiễu xạ, do đó tính ra khoảng cách mặt mạng d_{hkl} . Hằng số mạng a, b, c xác định d_{100} , d_{010} và d_{001} . Bằng tổng hợp các d_{hkl} cùng với cường độ nhiễu xạ có trong các tập dữ liệu về cấu trúc tinh thể (hiện nay trong phần mềm của thí nghiệm đã có sẵn các tập tra cứu này), do đó chúng ta có thể so sánh với chỉ số các tập hợp d_{hkl} nhằm tìm kiếm cấu trúc phù hợp với cấu trúc đã biết. Trong màng mỏng chứa nhiễu xạ pha cấu trúc khác nhau (thí dụ trong oxit vanadi có VO_2 , V_2O_5 , V_2O_3 , ...) thì trên giản nhiễu xạ cũng sẽ có các vạch tương ứng cho từng pha cấu trúc đó. Do vậy việc ý nghĩa thực tế thì phải áp dụng gì đó nhiễu xạ tia X chỉ là phương pháp khảo sát cấu trúc của màng trên cơ sở đã biết các cấu trúc đó. Mục nghiên cứu về cấu trúc của mặt tinh thể thì phải sử dụng phương pháp nhiễu xạ.

Hiện nay vì việc phát triển kỹ thuật nhiễu xạ tia X, nên người ta đã chứng minh được rằng phương pháp nhiễu xạ hoàn toàn có thể áp dụng xác định kích thước tinh thể trong màng mỏng (hay trong vật liệu nói chung). Đó là công thức Sherrer:

$$\tau_g = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (8.13)$$

trong đó:

τ_g là kích thước tinh thể,

β là rộng (tính theo radian) của nhiễu xạ tại $1/2$ chiều cao của đỉnh (rộng bán kính),

θ là góc nhiễu xạ,

λ là bước sóng tia X sử dụng.

Tổng thức trên chúng ta nhận thấy nếu tinh thể chỉ có cấu trúc hoàn hảo (không có hạt nano tinh thể) thì tất cả các đỉnh nhiễu xạ, không có rộng bán kính ($\beta \rightarrow 0$ thì $\tau_g \rightarrow \infty$). Nhiễu xạ tia X của màng mỏng thường cho các đỉnh không sắc nhọn như trong trường hợp tinh thể khối, còn màng mỏng cấu trúc nano cho các đỉnh rất tù vì cấu trúc nhiễu xạ không lớn.

ứng dụng. Trên mặt giản nhiễu xạ tia X của mặt màng mỏng cấu trúc nano tại góc nhiễu xạ $2\theta = 42^\circ$ có nhiễu xạ với rộng bán kính β là $0,3^\circ$. Tính kích thước của hạt tinh thể.

Trên hình vẽ chúng ta phải xác định góc 1θ : Góc nghiêng $\theta = 42^\circ / 2 = 21^\circ$, bán kính cong $0,3^\circ / 2 = 0,15^\circ$, đổi ra radian:

$$\beta = \frac{\pi \times 0,15}{180} = 0,0026.$$

Áp dụng công thức (8.13), ta có:

$$\tau_g = \frac{0,9 \times 0,15406 \text{ nm}}{0,0026 \times \cos(21^\circ)} = \frac{0,9 \times 0,15406 \text{ nm}}{0,0026 \times 0,926} \approx 60 \text{ nm}.$$

■

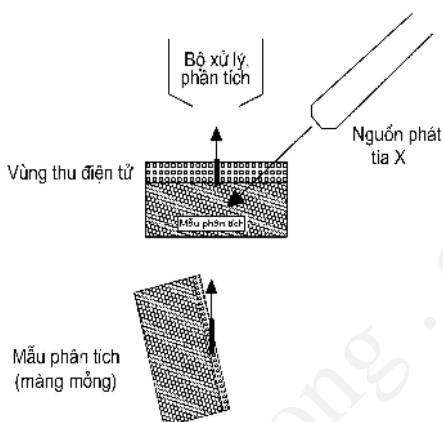
8.4.2. Phương pháp phổ quang- điện tử tia X (XPS)

Nguyên lý hoạt động của phương pháp này là dùng chùm tia X có năng lượng $h\nu$ (cỡ 1 keV) bắn lên mẫu/màng mỏng. Dưới tác động của năng lượng này điện tử của nguyên tử trong vật liệu bị phân tích bị kích thích và thoát ra khỏi bề mặt của vật liệu. Trung bình các điện tử thu được nguyên tử/phân tử ném đi bề mặt khoảng 30 Å có thể bắt ra khỏi nguyên tử.

Năng lượng của các điện tử thoát ra khỏi vật liệu ứng bằng năng lượng $h\nu$ mà chúng nhận được và chính là năng lượng liên kết của điện tử. Như vậy trong phương pháp XPS, chúng ta sẽ nhận được các điện tử (nhiều hay ít) thoát ra khỏi điện tử trong điện tử quét năng lượng tia X. Vì vậy trên phổ XPS, trục hoành là năng lượng tia X quét, nhận được gọi là trục “năng lượng liên kết”. Điều này giúp chúng ta để phân tích: các điện tử của phân tử/nguyên tử phản ánh giá trị của năng lượng liên kết của điện tử trong nguyên tử hoặc phân tử. Trục tung là cường độ theo năng lượng. Trên hình 8.9 là sơ đồ nguyên lý của phương pháp XPS. Do năng lượng liên kết của các nguyên tử khác nhau nên năng lượng liên kết của nguyên tử khác nhau trong phân tử (ví dụ Si trong tinh thể khác với Si trong SiO_2 , C-C khác với C-O-C, v.v...) cho nên XPS là phương pháp phân tích cấu trúc điện tử trong liên kết, để xác định thành phần nguyên tử và các thông tin về trạng thái hóa học khác. Tuy nhiên các mẫu phân tích bằng phương pháp XPS đòi hỏi rất kỹ thuật chế tạo mẫu, bởi vì các liên kết trên bề mặt mẫu cho các phổ XPS. Chính vì vậy, thực hiện các phép đo phổ XPS đòi hỏi

tìm hành trong chân không rất cao, hoặc chân không siêu cao (tổng áp suất dưới 10^{-9} Torr).

Trong trường hợp màng quá mỏng, chúng ta cần sử dụng phương pháp gamma nghiêng với góc lớn để tăng cường các tín hiệu phát ra từ mẫu cần phân tích (hình 8.9).



Hình 8.9. Sơ nguyên lý của phương pháp XPS.

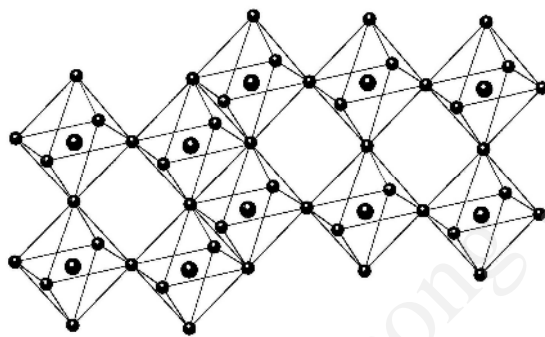
8.4.3. Vật liệu và linh kiện in-situ

a) Hiện tượng in-situ

Hiện tượng in-situ (Electrochromism) là hiện tượng vật lý xảy ra trong màng mỏng chitrin (có thể là vô cơ hoặc hữu cơ), mà trong đó tính chất quang của màng mỏng thay đổi thu nhận khi tác động của điện trường phân cực. Vật liệu có tính chất in-situ điển hình là oxit volfram (WO_3). Vật liệu in-situ catốt là loại vật liệu nhuộm màu khi nó là catốt, vật liệu in-situ anốt – nhuộm màu khi nó là anốt. Trên hình 8.10 minh họa cấu trúc của oxit volfram với các lớp tiếp xúc các điện cực bán dẫn (W-tâm) chung chung và chung chung trong màng tinh thể. Lớp tiếp xúc này dẫn đến sai lệch trong màng

và tạo ra các “kênh” khuếch tán với kích thước lớn hơn bán kính của proton (H^+) và Li^+ .

Khi có ion trong phân cực âm, các ion dễ dàng xâm nhập vào màng WO_3 theo các kênh trên, tương tác với các ion W^{6+} , ion này trở về W^{5+} , do đó WO_3 hấp thụ mạnh ánh sáng vùng nhìn thấy và màng mỏng WO_3 trở nên thay đổi trạng thái trong suốt trở nên xanh nhạt hoặc xanh sẫm, tùy thuộc mức trao đổi ion của chất điện ly và thể tích phân cực của điện trường. Vì thích hợp nhất trong ứng dụng, chúng ta sẽ mô hình cấu trúc điện tử trong oxit kim loại chuyển tiếp, trong đó các trạng thái của các điện tử mới là cần thiết.



Hình 8.10. Sơ đồ mô hình các kênh khuếch tán chung chung

Thí dụ chung chung trong tinh thể oxit WO_3 . Hình ảnh minh họa

điện tử (tính đến sự suy biến spin), và điện tử p_π có khả năng chứa 12 điện tử.

Trong WO_3 và $\beta-MoO_3$ số điện tử này là 24, vì vậy mức Fermi nằm gần khe trống của các điện tử t_{2g} và p_π . Sự chênh lệch năng lượng vào khoảng $3,2 \div 3,6 \text{ eV}$, cho nên loại vật liệu này trong suốt trong vùng nhìn thấy. Khi các ion và điện tử xâm nhập vào trong màng, mức Fermi sẽ dịch chuyển lên trên. Trong trường hợp của WO_3 và $\beta-MoO_3$, các điện tử thêm vào sẽ đi vào mức t_{2g} , vật liệu chuyển từ trạng thái trong suốt sang trạng thái hấp thụ hoặc phản xạ phụ thuộc vào vị trí của điện tử chỉ các trạng thái như vậy hay không. Khi các cation và điện tử thoát ra vật liệu từ trạng thái trong suốt ban đầu.

b) Công ngh ch t o

Ch t o màng m ng WO_3 b ng ph ng pháp b c bay chân không, s d ng thuy n r W ho c chùm tia i n t s d ng chén corund. Trong c hai tr ng h p b t tinh khi t (99,99%) WO_3 u c ép thành viên. D i áp su t 10^{-5} Torr WO_3 th ng hoa d i 900°C . truy n qua c a màng WO_3 b c bay chùm tia i n tr cao h n c a màng b c bay nhi t, ch ng t h p th c c a màng b c bay chùm tia i n t t t h n. ó là b i vì khi b c bay nhi t ph i duy trì trong chân không cao h n tránh hi n t ng thuy n W ph n ng v i WO_3 , còn b c bay chùm tia i n t c th c hi n trong ôxy áp su t th p. Cho nên nh n h p th c cao h n, sau khi b c bay màng c tái k t tinh trong th i gian i v i hai ph ng pháp c ng khác nhau. Trong b ng 8.5 trình bày các thông s công ngh c a hai ph ng pháp này.

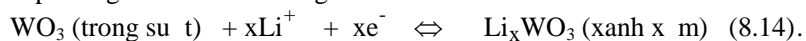
B ng 8.4. So sánh ch công ngh ch t o màng WO_3 trong ph ng pháp b c bay chùm tia i n t và b c bay nhi t.

	B c bay nhi t	Chùm tia i n t
Chân không (Torr)	10^{-5}	3×10^{-5} (oxy)
($30\Omega/\square$)	ITO	ITO
Nhi t ($^\circ\text{C}$)	200°C	200°C
Công su t (VA)	375 VA	300 VA
T c trung bình (nm/s)	0,5	1,0
Chi u dày trung bình (nm)	250	300
Nhi t / Th i gian ($^\circ\text{C}$) / (gi)	450 / 2	450 / 1

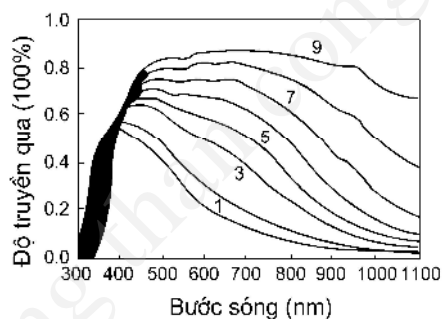
c) Phân tích k t qu

Hì u ng i n s c c a màng b c bay nhi t th hi n kém h n so v i màng chùm tia i n t. Trên hình 8.11 là ph truy n qua c a h màng WO_3/ITO (chùm tia i n t) nhúng trong dung d ch 0,1M $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ (propylene cacbonat) nh n c trong i n tr ng phân c c t -1,0 - 0,5 V. Phép o ph truy n qua t c thì c th c hi n trên h o OMA g n v i máy i n hóa Potentiostat -PGS30.

Kết quả phép đo phổ phản xạ quét vòng và phân tích cấu trúc (XRD) cho thấy, ngay khi trạng thái nhuộm màu (phản xạ qua gương) là lúc diễn ra các phản ứng phân cực âm. Cation Li^+ đã xâm nhập vào trong màng và hình thành cấu trúc giả lập Li_xWO_3 , với $0 < x < 1$. Điều này cho phép chúng ta mô tả quá trình xảy ra như sau:



Một tên gọi khác trong quá trình cho thấy hiệu ứng xảy ra một cách thuận nghịch. Sự thay đổi màu sắc trên hoàn toàn phụ thuộc vào quá trình biến đổi cấu trúc tinh thể. Chu kỳ biến đổi là thời gian thực hiện hiệu ứng “trong suốt \rightarrow nhuộm màu \rightarrow trong suốt”. Hệ màng mỏng cấu trúc lớp ITO/ LiClO_4 +PC/ WO_3 /ITO gọi là linh kiện hiển thị điện sắc (ECD). Linh kiện ECD biến đổi hóa là lúc nó không còn khả năng thay đổi phản xạ qua gương tác động của điện trường. Sự biến đổi các chu kỳ biến đổi cấu trúc tinh thể ECD là thông số cơ bản của linh kiện này. Ngày nay, người ta đã chế tạo linh kiện ECD có số chu kỳ biến đổi rất cao, nó hoàn toàn thay đổi ngay khi biến đổi cấu trúc tinh thể.



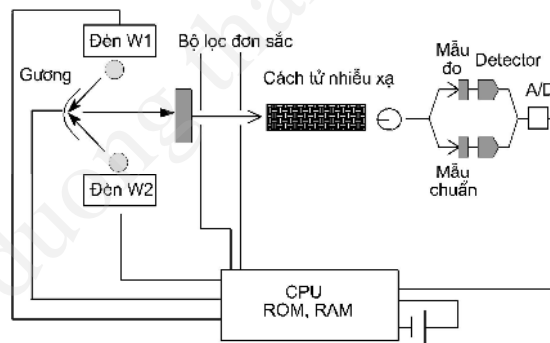
Hình 8.11. Phản xạ qua các linh kiện hiển thị điện sắc thu được vào điện áp trên điện cực ITO. Các số 1 đến 9 trên hình tương ứng với điện áp phân cực lần lượt là 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 V.

8.5. Phương pháp nghiên cứu tính chất quang

8.5.1. Ph ́ truy ́n qua và ph ́ n x

Hình 8.12 là sơ đồ nguyên lý quang phổ truy n qua và phân tích quang phổ khu vực nhìn thấy / hồng ngoại gần (UV/ VIS). Tuỳ thuộc vùng phổ khảo sát, một trong hai nguồn sáng có dùng là đèn có phổ liên tục vĩ bố sóng trong vùng khả kiến hay trong vùng hồng ngoại.

Chùm sáng vi ph liên t c t ền c ph n x trên g ng M t i thi t b l c s c. Sau khi qua thi t b l c s c chùm sáng i t i cách t . Thi t b l c s c F và cách t G t o ra tia vi n s c nh t nh. Tia này ph n x t i g ng bán m , m t ph n truy n qua g ng, ph n ph n x còn l i c a n m u chu n R và m u o S. Trong phép o truy n qua, m t tia truy n qua m u r i t i detector, chùm kia truy n qua m u chu n (thu tinh ch a có màng) r i t i detector. Trong phép o ph n x , các chùm tia c ph n x t ng ng trên m u và trên m u chu n. Trong tr ng h p này m u chu n th ng là g ng có ph n x cao (g ng nhôm ho c vàng). Các tín hi u quang t hai chùm tia c bi n i thành tín hi u i n và c so sánh có truy n qua ho c ph n x t ng ng v i phép o t i m i b c sóng trong vùng ph kh o sát.

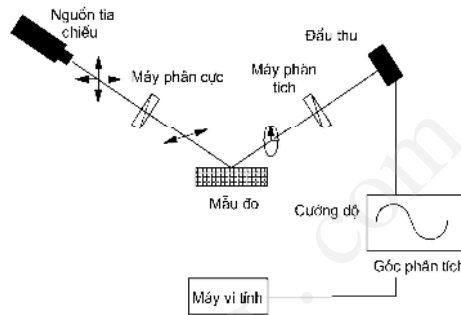


Hình 8.12. Sơ đồ ph truy n qua và ph n x

8.5.2. Ellipsomet

Phương pháp ellipsometry là một phương pháp quang học dùng để xác định các tính chất quang học của các màng mỏng: chiết suất (n), hệ số hấp thụ (k), hằng số điện môi (ϵ), chiều dày (d) của màng mỏng. Nguyên tắc phân cực của ánh sáng sau khi phản xạ trên bề mặt của vật liệu sẽ thay đổi tùy theo tính chất quang của vật liệu hoặc của môi trường xung quanh.

Trong trường hợp của các màng mỏng, chiết suất và hệ số hấp thụ của màng mỏng có thể xác định được khi biết sự thay đổi trạng thái phân cực của ánh sáng phản xạ. Hình 8.13 là sơ đồ nguyên lý của phương pháp phân cực tia phản xạ ánh sáng của ellipsometer. Nguồn laser L phát ra ánh sáng đơn sắc chiếu qua bộ phân cực P (Polarizer) và bộ bù C (Compensator) chiếu lên mẫu S (Sample) dưới góc tới ϕ . Sau khi phản xạ trên mẫu S với cùng góc ϕ , tia phản xạ đi qua bộ phân tích A (Analyzer) và qua bộ lọc nhiễu F (Filter) đến cảm biến quang D (Detector). Các bộ phân cực P và bộ phân tích A quay sao cho ánh sáng tới cảm biến D biến thiên tuần hoàn. Lúc này các thông số phân cực Ψ (góc biên độ), Δ (góc pha) có thể xác định được qua các góc quay của các bộ phân cực P và bộ phân tích A. Kính hiển vi M (Microscoper) được dùng để kiểm tra vị trí của mẫu S. Cấu hình của hệ thống trong hình này có thể gọi là cấu hình PCSA, lần lượt theo chiều truyền của chùm sáng gồm: bộ phân cực P, bộ bù C, mẫu S, bộ phân tích A. Góc tới có thể thay đổi để có các giá trị 60° , 70° và 80° . Bộ phân cực P và bộ phân tích A có thể quay bất kỳ góc nào theo chương trình điều khiển.



Hình 8.13. Sơ đồ máy ellipsomet

Trong trường hợp của các màng mỏng, chiết suất và hệ số hấp thụ của màng mỏng có thể xác định được khi biết sự thay đổi trạng thái phân cực của ánh sáng phản xạ. Hình 8.13 là sơ đồ nguyên lý của phương pháp phân cực tia phản xạ ánh sáng của ellipsometer. Nguồn laser L phát ra ánh sáng đơn sắc chiếu qua bộ phân cực P (Polarizer) và bộ bù C (Compensator) chiếu lên mẫu S (Sample) dưới góc tới ϕ . Sau khi phản xạ trên mẫu S với cùng góc ϕ , tia phản xạ đi qua bộ phân tích A (Analyzer) và qua bộ lọc nhiễu F (Filter) đến cảm biến quang D (Detector). Các bộ phân cực P và bộ phân tích A quay sao cho ánh sáng tới cảm biến D biến thiên tuần hoàn. Lúc này các thông số phân cực Ψ (góc biên độ), Δ (góc pha) có thể xác định được qua các góc quay của các bộ phân cực P và bộ phân tích A. Kính hiển vi M (Microscoper) được dùng để kiểm tra vị trí của mẫu S. Cấu hình của hệ thống trong hình này có thể gọi là cấu hình PCSA, lần lượt theo chiều truyền của chùm sáng gồm: bộ phân cực P, bộ bù C, mẫu S, bộ phân tích A. Góc tới có thể thay đổi để có các giá trị 60° , 70° và 80° . Bộ phân cực P và bộ phân tích A có thể quay bất kỳ góc nào theo chương trình điều khiển.

Từ các thông số phân cực Ψ và Δ (mô tả trạng thái phân cực của ánh sáng phản xạ) và hàm phân cực $r_p/r_s = \tan \Psi \times \exp(i\Delta)$ của màng mỏng và các hằng số n, k , có thể xác định được chiều dày của các màng mỏng bằng chương trình DAFIBM bán kèm theo hình thức in.

8.5.3. Màng mỏng nhiệt sắc và chuyển màu nhiệt-quang

Khái niệm “nhiệt sắc” có thể hiểu là “thermochromism”. Hiện tượng nhiệt sắc là hiện tượng vật lý xảy ra khi có nhiệt tác động lên màng mỏng làm chúng thay đổi truyền qua, phản xạ hay hấp thụ. Khi hiện tượng, tính chất quang biến đổi đáng kể thì gọi là nhiệt sắc, nghĩa là sự biến đổi nhiệt-quang xảy ra một cách thuận nghịch. Vật liệu có tính chất này gọi là vật liệu nhiệt sắc. Hiện nay, i-oxit vanadi (VO_2) hoặc VO_2 pha tạp chất W là vật liệu nhiệt sắc có triển vọng ứng dụng nhiệt-quang. Nhiệt chuyển pha bán dẫn kim loại (BDKL) của VO_2 (τ_c) nằm trong khoảng $67^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Giá trị nhiệt của màng VO_2 là T , khi $T < \tau_c$ màng mỏng VO_2 trong suốt đối với ánh sáng vùng nhìn thấy và hồng ngoại. Khi $T > \tau_c$ màng trở nên trong suốt trong vùng nhìn thấy, nhưng phản xạ hồng ngoại. Đó là bản chất vật lý của hiện tượng nhiệt sắc xảy ra trên màng VO_2 . Nhiệt chuyển pha BDKL của VO_2 có thể hạ thấp xuống đến $35\text{--}45^\circ\text{C}$ nhờ kỹ thuật pha tạp nguyên tố wolfram vào màng tinh thể VO_2 ($\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$).

a) Công nghệ chế tạo

Màng mỏng i-oxit vanadi trên chất nền có thể chế tạo bằng hai phương pháp khác nhau:

- i) Màng VO_2 bằng bay bốc chùm tia ion nhiệt sử dụng bột tinh thể V_2O_5 ;
- ii) Màng pha tạp $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron hai chùm tia (sử dụng hai bia phun xạ).

Trong trường hợp bay bốc chùm tia ion nhiệt, vật liệu gốc chế tạo là V_2O_5 - trong oxit này vanadi có hóa trị 3^+ , cho nên trong môi trường phân tử oxy có ít hơn so với i-oxit vanadi. Khi thăng hoa, oxy bị phân ly, màng mỏng dần hình thành dần dần VO_2 hơn. Bột V_2O_5 được ép thành viên có kích thước 7 mm, dày 10 mm, đặt trong chén corund (tức là chén làm từ oxit nhôm và có chịu nhiệt cao). Chén này đặt trong hộp làm nguội bằng nước. Sau khi hút chân không cao đến 10^{-5} Torr, mở van kim loại cho khí oxy chảy vào buồng (thực hiện bằng cách bay phun). Chùm tia ion nhiệt hướng vào chén, cung cấp nhiệt trực tiếp lên vật liệu. Quá trình thăng hoa oxit phun xạ vào lòng chảo đồng thời catốt và nhiệt cao áp môi trường.

Trong tr ng h p phún x hai chùm tia, bia th nh t là VO_2 có ng kính 75 mm, dày 5 mm c t vào b gá bia g n magnetron c a ngu n cao t n, còn bia th hai là a kim lo i W c ng có kích th c t ng t g n vào catôt c a ngu n cao áp m t chi u. T c phún x t hai bia ph thu c vào áp su t h nh p khí Ar/O_2 và công su t c a t ng ngu n. Hàm l ng t p ch t W trong VO_2 có th i u ch nh nh kh ng ch t ng quan công su t phún x c a hai ngu n.

Trên b ng 8.6 trình bày các thông s công ngh áp d ng ch t o màng m ng nhi t s c b ng hai ph ng pháp k trên.

B ng 8.5. Các i u ki n công ngh ch t o màng m ng nhi t s c.

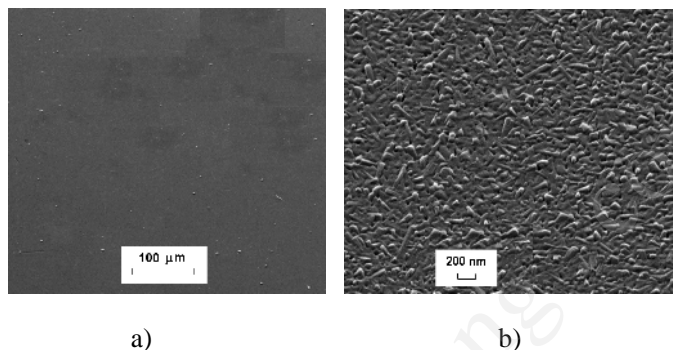
Chùm tia i n t (VO_2)		Phún x magnetron ($\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$)	
Chân không (Torr)	5×10^{-5} (oxy)	Chân không (Torr)	3×10^{-2} (Ar/O_2)
		Hai bia (Dc/Rf)	W/ VO_2
	Th y tinh		Th y tinh
Nhi t ($^{\circ}\text{C}$)	200°C	Nhi t ($^{\circ}\text{C}$)	400°C
		T l khí phún x (O_2/Ar)	5%
Công su t	7,5 kVx60 mA (450 VA)	Công su t: Dc-/Rf-magnetron	500 W /350W
T c trung bình (nm/s)	0,7	T c trung bình (nm/s),	$0,01 \div 0,1$
Nhi t /Th i gian ($^{\circ}\text{C}$) / (gi)	450 / 4	Nhi t /Th i gian ($^{\circ}\text{C}$) / (gi)	450 / 1
Chi u dày trung bình	180 nm t ng n 200 nm	Chi u dày trung bình (nm)	200 nm (không t ng)

b) Phân tích k t qu

B ng ph ng pháp ch p nh m t c t vuông góc trên kính hi n vi i n t quét (SEM) ã xác nh chi u dày c a màng. Màng m ng oxit vana i ngay sau khi b c bay là 180 nm, sau khi màng c t i nhi t 450°C trong 4 gi d i áp su t ôxy th p, chi u dày c a màng t ng lên c 200 nm. i u này ch ng t khi trong màng ã x y ra hai quá trình là ôxy hoá và tái k t tinh.

Màng VO_2 trên nền x-p-h-n. Các biệt là vì quá trình thích hợp ảnh hưởng đến cấu trúc hạt kích thước cỡ 100 nm (hình 8.14).

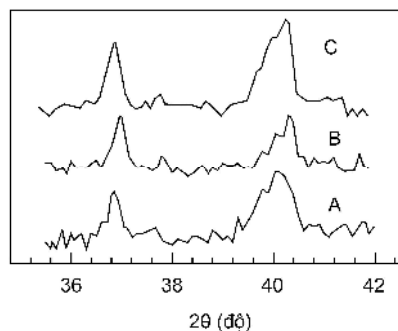
Kết hợp với phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X, phương pháp nhiễu xạ điện tử và hình ảnh nhiễu xạ truyền qua để nghiên cứu quá trình hình thành cấu trúc tinh thể VO_2 . Nhiễu xạ điện tử cho thấy, vì vì môi trường khí, nhiễu xạ điện tử có dạng vòng khuyết thể hiện cấu trúc vô định hình giàu kim loại vanadi và sau khi có vật nhiễu xạ biểu hiện cho cấu trúc tinh thể.



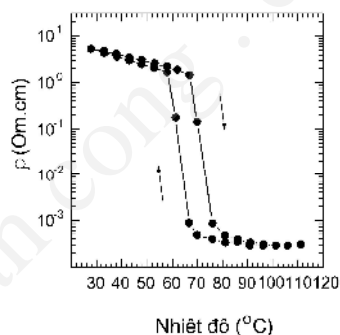
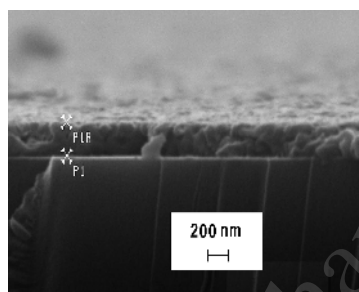
Hình 8.14. Hình ảnh SEM chụp trên mặt cắt vuông góc của màng oxit vanadi bay chùm tia điện tử trước (a) và sau khi nhiệt (b).

Hình ảnh nhiễu xạ truyền qua (TEM) cho thấy, màng VO_2 có cấu trúc nanô với kích thước hạt trung bình ≈ 120 nm. Thông qua nhiễu xạ tia X ghi trên máy SIMENS-5000 và 5005 cho kết quả tương tự. Vì vì màng chưa thì chưa có nhiễu xạ (cấu trúc vô định hình), sau khi màng có các hạt phù hợp với cấu trúc VO_2 . Hơn nữa, áp dụng công thức (8.13) tính kích thước hạt tinh thể cũng như đo trực tiếp trên SEM để cho kết quả phù hợp (hình 8.15).

Điện trở suất để xác định bằng phương pháp đo điện trở vuông (xem công thức 8.16 phần sau) với chiều dài và điện trở vuông trên thiết bị đo có tương ứng là 230 nm và $300 \text{ k}\Omega$. Chiều dài trong trường hợp này cũng được kiểm tra bằng SEM (hình 8.16).



Hình 8.15. *Giản đồ nhiễu xạ tia X chụp trên mẫu VO_2 : A – tại N , B – tại 90°C và C – ngưng tụ N . Giản đồ A và C tương ứng với cấu trúc màng mỏng, giản đồ B – hàm nhiễu xạ của VO_2 .*

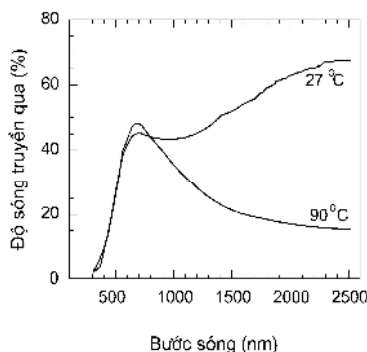


Hình 8.16.

Ảnh SEM chụp cắt ngang góc nghiêng của màng mỏng VO_2 thu được bằng phương pháp lắng đọng chùm tia điện tử. Trên hình ảnh có thể thấy rõ cấu trúc lớp mỏng VO_2 nằm trên lớp nền. Nhiệt độ chụp ảnh là 90°C , qua nhiệt độ chuyển pha. Trong khoảng nhiệt độ 67°C , truyền qua gần như không thay đổi và đạt 65%. Điều này chứng tỏ đặc tính thích hợp của màng VO_2 thu được pha bán dẫn với vùng vùng cấm rộng trên 3 eV. Khi nhiệt độ tăng lên cao hơn 67°C , truyền qua giảm đáng kể do màng VO_2 chuyển sang pha kim loại, mặt khác nhiệt độ trong pha này tăng lên. Truyền qua giảm xuống chỉ còn 15%. Truyền qua giảm mạnh phản ánh phản xạ tăng (vì hệ số phản xạ của màng mỏng VO_2 như hình ảnh).

Hình 8.17.

không). Vì tính chất phản xạ cao trong vùng hồng ngoại, màng mỏng VO_2 đã thể hiện tính chất của pha kim loại. Màng mỏng VO_2 ở nhiệt độ phòng, quá trình xảy ra ngược lại (hình 8.18). Như vậy, gần như tính chất cấu trúc



Hình 8.18.

Pha truyền qua của màng mỏng VO_2 tại

nhiệt độ $27^\circ\text{C} (< \tau_c)$ và $90^\circ\text{C} (> \tau_c)$.

trên, tính chất biến đổi nhiệt - quang của màng mỏng VO_2 có ứng dụng tính thuận nghịch. Vì tính chất này, VO_2 có ứng dụng chế tạo kính phản xạ nhiệt và cửa biến đổi nhiệt quang.

8.6. Phương pháp nghiên cứu tính chất điện

8.6.1. Phương pháp điện trở vuông

Vì màng mỏng điện trở có chiều dày không lớn lắm, thí dụ $d(300\text{nm})$, chúng ta có thể dùng phương pháp điện trở vuông tính điện trở suất của màng. Điện trở vuông là điện trở của hai điện cực đặt trên bề mặt mẫu điện tích hình vuông (hình 8.19). Điện cực kim loại (Au, Ag hay Al) chế tạo bằng phương pháp bay chân không. Như đã biết, công thức tính điện trở có dạng như sau:

$$R = \rho \times \frac{l}{S}, \quad (8.15)$$

trong đó:

ρ là điện trở suất,

l là chiều dài của mẫu,

S là diện tích cắt ngang của dây dẫn cho dòng điện đi qua.

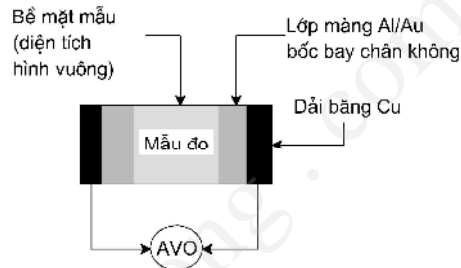
Trong trường hợp mẫu có diện tích hình vuông như trên hình 8.19, thì tỉ lệ diện tích có diện tích bằng $S = l \times d$. Vì vậy chúng ta có điện trở bề mặt (điện trở “vuông”) bằng:

$$R_{\square} = \rho \times \frac{l}{l.d} = \frac{\rho}{d}.$$

Do đó:

$$\rho = R_{\square} \times d. \quad (8.16)$$

Công thức (8.16) cho thấy, khi đã biết giá trị chiều dày của màng mỏng chúng ta có thể xác định điện trở suất giá trị thực nghiệm của điện trở vuông. Điện trở vuông còn có ký hiệu là $R_{\square}(\Omega/\square)$, ô vuông đại diện cho điện trở cho biết giá trị điện trở ảnh hưởng của mẫu có diện tích bề mặt là hình vuông. Thực nghiệm cho thấy vì mẫu càng mỏng thì phép đo càng chính xác, trong trường hợp này giá trị sai số trong phép đo điện trở vuông (tính ra điện trở suất) có cùng thứ bậc so với sai số trong phép đo bằng nam châm.

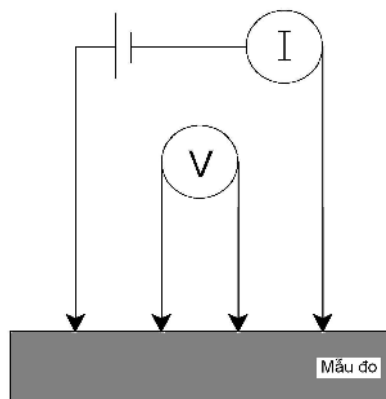


Hình 8.19. Mẫu màng mỏng điện trở vuông.

8.6.2. Phương pháp bốn mối dò

Phương pháp này có thể áp dụng cho tất cả các loại mẫu dày hay mỏng. Hình 8.20 là sơ đồ minh họa bốn mối dò. Gia công mối dò cần thỏa mãn các điều kiện sao cho khoảng cách (l) giữa hai mối dò liên tiếp hoàn toàn như nhau và khoảng cách từ mối dò gần nhất đến biên ngoài của mẫu phải lớn hơn $3l$. Trong kỹ thuật vật lý bán dẫn, điện trở suất của chất bán dẫn, thí dụ Si hay Ge, bốn mối dò thường được làm bằng thanh

kim loại vonfram trong kính nhúng, uốn nhúng lên mẫu. Mẫu bố trí p
xúc tiếp, uốn dò ép xuống mẫu để tiếp xúc.



Hình 8.20. Sơ đồ thí nghiệm đo điện trở suất bằng phương pháp bốn mũi dò.

Công thức tính điện trở suất khi đó là:

$$\rho = 2\pi l \frac{U}{I}, \quad (8.17)$$

trong đó:

l là khoảng cách giữa hai mũi dò,

U là hiệu điện thế giữa hai mũi dò trong,

I là dòng điện qua mẫu hai mũi dò ngoài.

Công thức trên ứng cho trường hợp màng dày hơn $3l$. Trong trường hợp màng mỏng hơn $3l$, công thức tính điện trở suất là:

$$\rho = 2\pi l \times \frac{U}{I} \times \frac{1}{F(d/l)}, \quad (8.18)$$

trong đó: d là chiều dày của màng, $F(d/l)$ là hệ số hiệu chỉnh nằm trong khoảng từ 1,025 đến 20 tùy thuộc vào giá trị của d/l giảm từ 3 đến 0,02. Như vậy nếu màng có chiều dày nhỏ hơn $1 \mu\text{m}$ thì khoảng cách giữa các mũi dò liên tiếp phải nhỏ hơn $0,33 \mu\text{m}$. Các mũi dò kim loại (thí dụ W) cần có kính vào khoảng $0,3 \mu\text{m}$. Điều này khi cần vì gia công

các mặt dò sẽ rất khó khăn. Do đó phương pháp bán mặt dò *in situ* của màng mỏng thường ít được sử dụng.

Hệ thống tất cả các tính chất của màng mỏng chúng ta cần kết hợp nhiều phương pháp nghiên cứu khác nhau để tiến hành trên cùng một mẫu, thí dụ phân tích cấu trúc tinh thể, hình thái học bề mặt, tính chất điện và quang. Trong nhiều trường hợp việc phân tích màng mỏng nên hay không /linh kiện màng mỏng nói chung cần thiết cần thì (các phép đo *in situ*) trong lúc mẫu được đặt trong buồng nghiên cứu điện trường, ánh sáng, nhiệt độ, dòng ion,... Ngoài ra, các phép đo khác trên các mẫu cần kết hợp với nhiều phương pháp khác nhau như quét vòng, phân tích nhiệt hóa. Có nhiều ví dụ chúng ta mới làm sáng tỏ các đặc tính của hệ thống hay hệ thống vật lý xảy ra trong hệ màng mỏng.

8.6.3. Diode phát quang hữu cơ (OLED)

a) Những nét chung về OLED

Trong khoảng 10 năm qua, người ta phát hiện ra các chất polyme dẫn điện (gọi tắt là polyme dẫn) hay cao phân tử có khả năng phát quang ánh sáng vùng nhìn thấy với dải bước sóng rộng, trong đó có các màu cơ bản là xanh, vàng và đỏ. Từ đó việc nghiên cứu về linh kiện in huỳnh quang hữu cơ và diode phát quang hữu cơ (Organic Light Emitting Diode - OLED) ngày càng trở nên hấp dẫn. Có thể nói OLED là một trong những phát minh quan trọng trong lĩnh vực quang điện tử và quang tử. Các chất polyme dẫn điện có cấu trúc vùng năng lượng điện tử chất bán dẫn vô cơ. Trong vùng cấm (E_g) của chúng tồn tại các mức khác biệt về năng lượng của hai mức HOMO và LUMO (*Highest occupied molecular orbital* - quỹ đạo phân tử chiếm yếm cao nhất và *Lowest unoccupied molecular orbital* - quỹ đạo phân tử chưa chiếm yếm thấp nhất), tương ứng với vùng hóa trị và vùng dẫn trong bán dẫn vô cơ. Do khả năng phát xạ phong phú hơn bán dẫn vô cơ cho nên về nguyên tắc, có thể tạo ra E_g như mong muốn. Về trình bày công nghệ ngày nay, người ta đã chế tạo được các chất phát quang (emitter) cho nhiều màu sắc, chúng được xếp nối với nhau trong cùng một lớp. Do đó, đã hình thành các diode ánh sáng trắng, nhưng mà vì diode vô cơ không thể chế được. Diode phát quang hữu cơ điển hình có cấu trúc kiểu ITO/HTL/Emitter/ETL/Al. Trong đó ITO là Indium-Tin-Oxide, lớp màng

màng dẫn in trong suốt ph trên thu tinh dùng làm anôt; HTL là lớp truyền tải điện, có thể dùng PVK, vì thế tạo ra poly(N-vinylcarbazole); Emitter là lớp phát quang, có thể là các chất polymer dẫn như poly(P-paraphenylenevinylene) (PPV), MEH-PPV hay Alq₃; ETL là lớp truyền tải điện, có thể dùng PEDOT, LiF và catôt (Al, Ag hay hợp kim AlMn). Mô hình cấu trúc OLED là lớp (vì khi cần cần đưa vào thành phần trong thí nghiệm) trình bày mô cấu trúc cùng cấu trúc này. Bằng phương pháp chân không có thể chế tạo toàn bộ các lớp trên.

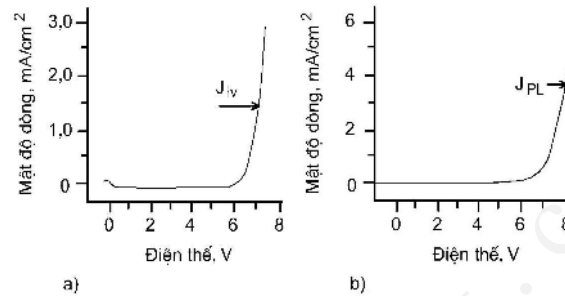
b) Bay liên tiếp

Các màng mỏng (trên ITO) như PVK, Alq₃, LiF và Al được chế tạo bằng phương pháp chân không sử dụng thuy, tungsten là Ta, W, Ta và Mo để áp suất 10^{-5} Torr. Ngoài ra Al, các chất còn lại sử dụng hóa nhiệt để chế tạo, ví dụ, ví dụ PVK là 250°C, Alq₃ là 280°C, LiF cao hơn một chút, khoảng 350°C. Bay chế tạo liên tiếp bằng cách dùng 3 thuy và một thuy nhôm (cho Al). Trình tự bay như sau: đầu tiên là PVK trên ITO (PVK/ITO), tiếp theo là Alq₃ (Alq₃/PVK/ITO), tiếp theo là lớp mỏng LiF (LiF/Alq₃/PVK/ITO) và cuối cùng là lớp nhôm (Al/LiF/Alq₃/PVK/ITO). Chiều dày của các lớp là ≈ 70 nm (PVK), ≈ 50 nm (Alq₃), $\approx 1 \div 10$ nm (LiF) và 100 nm (Al). Cùng với lớp ITO dày 200 nm, tổng chiều dày cấu trúc OLED (không tính đến lớp điện cực) vào khoảng 450 nm.

c) Phân tích kết quả

Lớp siêu mỏng LiF (1-10 nm) tạo ra tiếp xúc “nông” Al/LiF/Alq₃ thay vì tiếp xúc Al/Alq₃, lớp tiếp xúc này có tác dụng ngăn chặn sự truyền điện, hiệu suất truyền điện tăng lên là nhờ liên kết LiF-Al trong lớp này ảnh hưởng đến quá trình tiêm điện tử catôt công thoát cao vào lớp phát quang Alq₃ và tăng hiệu suất chuyển điện tử từ lớp vận chuyển điện tử vào lớp vận chuyển điện tử tiếp theo. Kết quả về hiệu suất phát quang của linh kiện cấu trúc Al/LiF/Alq₃/PVK/ITO trình bày trên hình 8.21. Điện trở nội của thiết bị phát có giá trị tăng lên (trên hình 8.21a, hiệu suất phát có giá trị dưới 7 V, tăng lên với điện trở nội khoảng 5 MV/m).

Trong phạm vi nhỏ, mật độ dòng phát của OLED còn khá cao. Mặc dù vậy, tính chất phát quang của linh kiện đã thể hiện rõ: Khi nâng điện thế giá trị cao hơn ngừng phát, dòng điện huỳnh quang tăng nhanh, đạt giá trị gần 6 nA/cm^2 (Hình 8.21b). Mật độ dòng điện huỳnh quang khá cao cho thấy, quá trình “bơm” exciton của linh kiện khá tốt, ít xảy ra tái hợp không phát xạ nội tại, hoặc nội tại bị bẫy bởi các khuyết tật trong cấu trúc vật liệu polymer, ...



Hình 8.21. Đặc tính IV (a) và PL (b) của OLED

1. Các phương pháp phân tích màng mỏng có gì khác với phân tích vật liệu khối?
2. Nguyên lý và cách đo chiều dày bằng nhiễu giao thoa, cách khắc ghi chiều dày bằng công nghệ quang phổ trong quá trình lắng đọng màng?
3. Phương pháp xác định nội trở suất thông qua xác định nội trở bề mặt (hay nội trở vuông), điện áp và ghi nhận chính xác so với phương pháp đo dòng?
4. Trình bày các hiệu ứng quang điện trên mặt phẳng màng mỏng?

Tài liệu tham khảo

1. Smith D., *Thin-films deposition: Principles and practice*, McGraw-Hill, New York, 616 p, 1995.
2. Mahan J., *Physical vapor deposition of thin films*, John Wiley & Sons, New York, 312 p, 2000.
3. Ohring M., *The materials science of thin films*, Academic Press, San Diego, 783p, 2002.
4. *Handbook of thin film technology*, Eds. Leon Maissel and Reinhard Glang, Part I: Deposition of thin films, McGraw-Hill, New York, 653p, 1970.
5. *Thin film processes*, Eds. John Wossen and Werner Kern, Academic Press, London, 857 p, 1991.
6. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, Ed. Donald M. Mattox, Noyes Publications, New Jersey, 663p, 1998.
7. *Handbook of thin film deposition processes and techniques*, Ed. Krishna Seshan, Noyes Publications/William Andrew Publishing, New York, 461p, 2002.
8. Chapman B., *Glow Discharge Processes*, John Wiley and Sons, New York, 579p, 1980.
9. Graper, E. G., “*Electron Beam Evaporation*”, In: *Handbook of Thin Film Process Technology*, (D. B. Glocker and S. I. Shah, eds.), Sec. A1.2, Institute of Physics Publishing, 1995.
10. Schiller S., Neumann M., and Kirchoff V., “*Progress in High-Rate Electron Beam Evaporation of Oxides for Web Coating*” Proceedings of the 36th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters, p. 278, 1993.
11. Schiller S.H. and Panzer S., *Electron Beam Technology*, John Wiley and sons, New York, 457 p, 1982.

12. Graper E. B., "Evaporation Characteristics of Materials from an Electron Beam Gun: II," J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 5/4 (1987) p.2718.
13. Bunshah R. F., and Juntz R. S., "The Influence of Ion Bombardment on the Microstructure of Thick Deposits Produced by High Rate Physical Vapor Deposition Processes", J. Vac. Sci. Technol., 9 (1972) p.1404.
14. Class W. H., *Thin Solid Films*, Vol.107 (1983) p.279.
15. Rossnagel S. M., In: *Handbook of Vacuum Science and Technology*, (Eds.: D.M. Hoffman, B. Singh, and J. H. Thomas, III.), Academic Press, San Diego - 1998.
16. Rossnagel S. M., Mikalsen D., Kinoshita H., and Cuomo J., *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol A9 (1991) p.261.
17. Ngan K., Xu Z. and Raaijmakers I., *Proc. VMIC Conf.* (1994) p.452.
18. Rossnagel S. M., *Thin Solid Films*, Vol. 263 (1995) p.1.
19. Dinh N.N., V.T.Bich, N.H.Hoang, V.N.Quynh, N.V.Chanh, *Phys. Stat. Sol.(a)*, Vol.106 (1988) K.147.
20. Dinh N.N., V.T.Bich, N.H.Hoang and L.Q.Minh, *Phys. Stat. Sol.(a)*, Vol. 108 (1988) K.157.
21. Erlandsson O., J.Lindvall, N.N.Toan, N.V.Hung, V.T.Bich and N.N.Dinh, *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol.139 (1993) p. 451.
22. Nguyen Nang Dinh, Vu Thi Bich, P.V. Ashrit, G.Barder, Tran Quang Trung and Vo-Van Truong, In: "The modern problems in Optics and Spectroscopy" (Vietnamese), Eds Nguyen Van Hieu, Vol. 1, Ha Noi, (1996) p. 302.
23. Thanh D.H., P.D.Long, V.T.Bich and N.N.Dinh, *Communications in Physics*, Vol. 8 (1998) p. 152.
24. Nguyen T. P., P. Le Rendu, N. N. Dinh, M. Fourmigué, C. Mézière, *Synthetic Metals*, Vol.138 (2003) N1/2 p. 229.
25. Dinh N.N, D.V.Thanh, P.D.Long, T.Q.Trung, *Proc. of International Workshop on Photonics and Application – IWPA-2004*, 5-8 April, Hanoi, Vietnam - 2004.