

Download Tài liệu, bài giảng, bài tập
và đề thi các năm trước tại địa chỉ:

<https://goo.gl/YjpcKk>



Trường ĐH Khoa học Tự nhiên Tp.HCM
Khoa Khoa học Vật liệu



Chương 1:

Giới thiệu về lĩnh vực màng mỏng

Phạm Văn Việt
(pvviet@hcmus.edu.vn)

Năm 2016

Nội dung:

1.1 Giới thiệu

1.2 Các khái niệm

1.3 Các ứng dụng

1.4 Các bước tiến hành

1.5 Câu hỏi và bài tập

1.1 Giới thiệu



Có 4.810.000 kết quả (0,86 giây) với từ khóa “vat ly mang mong” và 23.000.000 kết quả (0,38 giây) với từ khóa “thin film physics”



BM Vật liệu Nano & Màng mỏng:
Nghiên cứu chế tạo các loại màng mỏng có cấu trúc micro và nano nhằm ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực.

1.1 Giới thiệu – Lịch sử

- ~1650: Observation and interpretation of interference patterns (e. g. oil on water) by R.Boyle, R.Hooke, I.Newton.
- ~1850: Development of first deposition techniques (M.Faraday; W.Grove; T.A.Edison) and of methods of thickness determination (Arago, Fizeau; Wernicke; Wiener)
Commercial introduction of electrochemistry (Galvanics) for gold plating of uniform-accessoires.

End of 19th century - unusual properties of deposits on the walls of glass discharge tubes
eroded interest of researchers: optical&electrical properties (P. Drude, Ann. der Physik, 36(1889)532)

1927: - **electron diffraction on thin films (Davison - Germer)**

1930th- - **practical application: high reflectivity surface mirrors on non- conducting substrates**

1940th - **vacuum and thin film (PVD) techniques, devices;**

- **electron microscopy (Ruska);**

~1940: Industrial manufacturing of coatings for optical, electronical and mechanical applications (mostly military).

~1965: Thin film technology develops to an integral part of the mass manufacturing processes in semiconductor and optical industry.

~1990: Thin films of High Tc-Superconductors

1.1 Giới thiệu – Lịch sử

- ~1995: Thin film processing allows for the tailoring of microstructures of atomic and mesoscopic dimensions („Quantum-Dots“ by PVD, „Cu-technology“ by electrochemistry applied to integrated circuits).
- ~2000: Manufacturing of nanocrystalline materials with defined composition and structure for applications as protective coatings and in tribology. Deposition of highly ordered two and three dimensional objects with sizes in the nm range.
- ~2004: Upscaling of complex reactive coating processes for industrial applications (coatings on glass, thermal management). Combinatorial investigation of ternary and quaternary material systems.
- ~2006: Investigation of organic coatings leads to the emergence of organic electronics (OLED, printable circuits).

1.1 Giới thiệu – Lịch sử

The pioneering reviews - books

W. Espe and M. Knoll: *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik*, (1936)

S. Dushman: *Scientific Foundation of Vacuum Techique*, (1949)

H. Mayer: *Physik dünner Schichten, Teil I (1950) und II (1955)*

O. S. Heavens: *Optical Properties of Thin Films (1955)*

L. Holland: *Vacuum Deposition of Thin Films*, (1956)

M. Auwärter: *Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten*, (1957)

K. L. Chopra: *Thin Film Phenomena*, (1969)

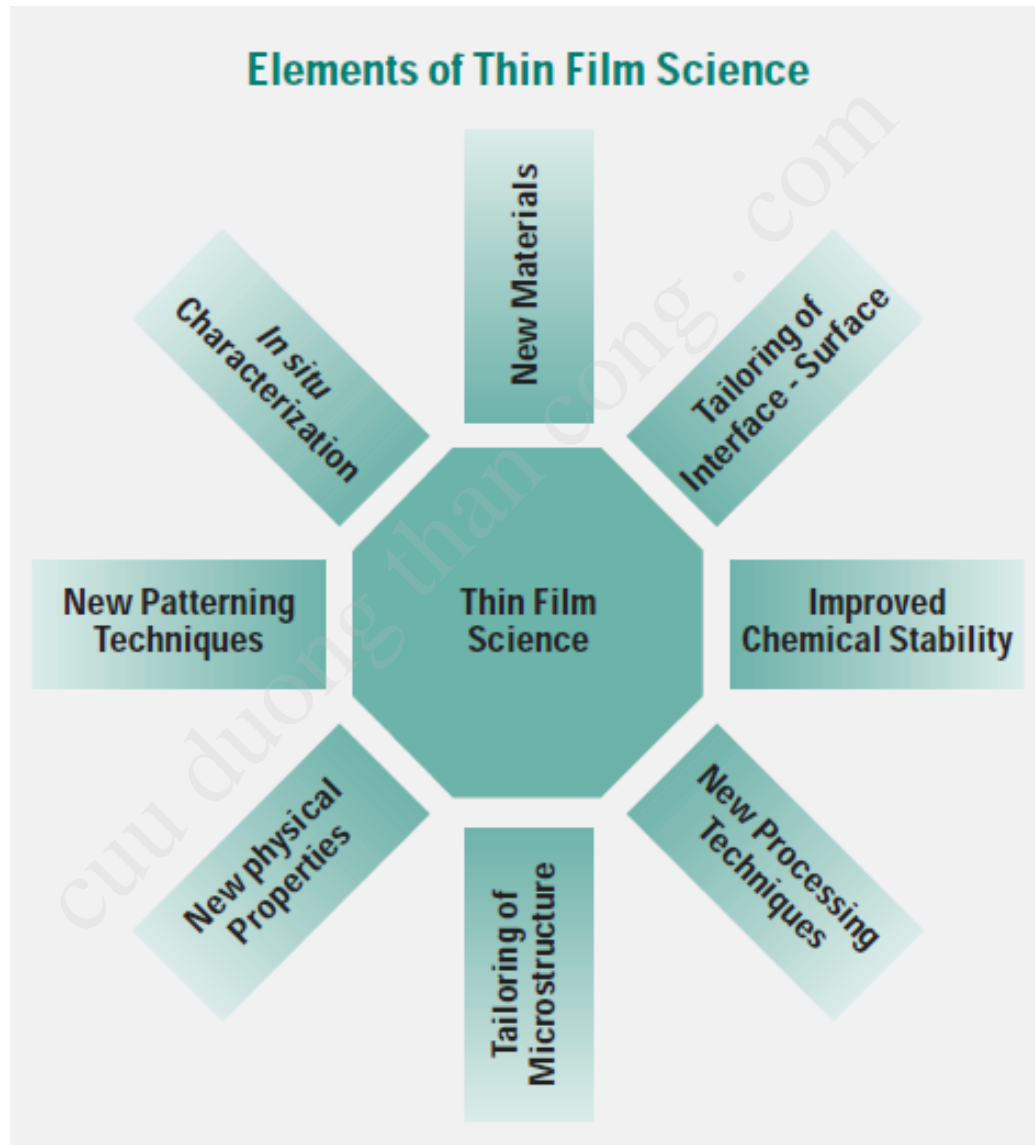
L. I. Maissel, R. Glang: *Handbook of Thin Film Technology*, (1970)

H. Mayer: *Physics of thin films Parts, I and II, (Complete bibliography)*, (1972)

B. Lewis, J.C. Anderson: *Nucleation and Growth of Thin Films (1978)*

Vật lý Màng mỏng

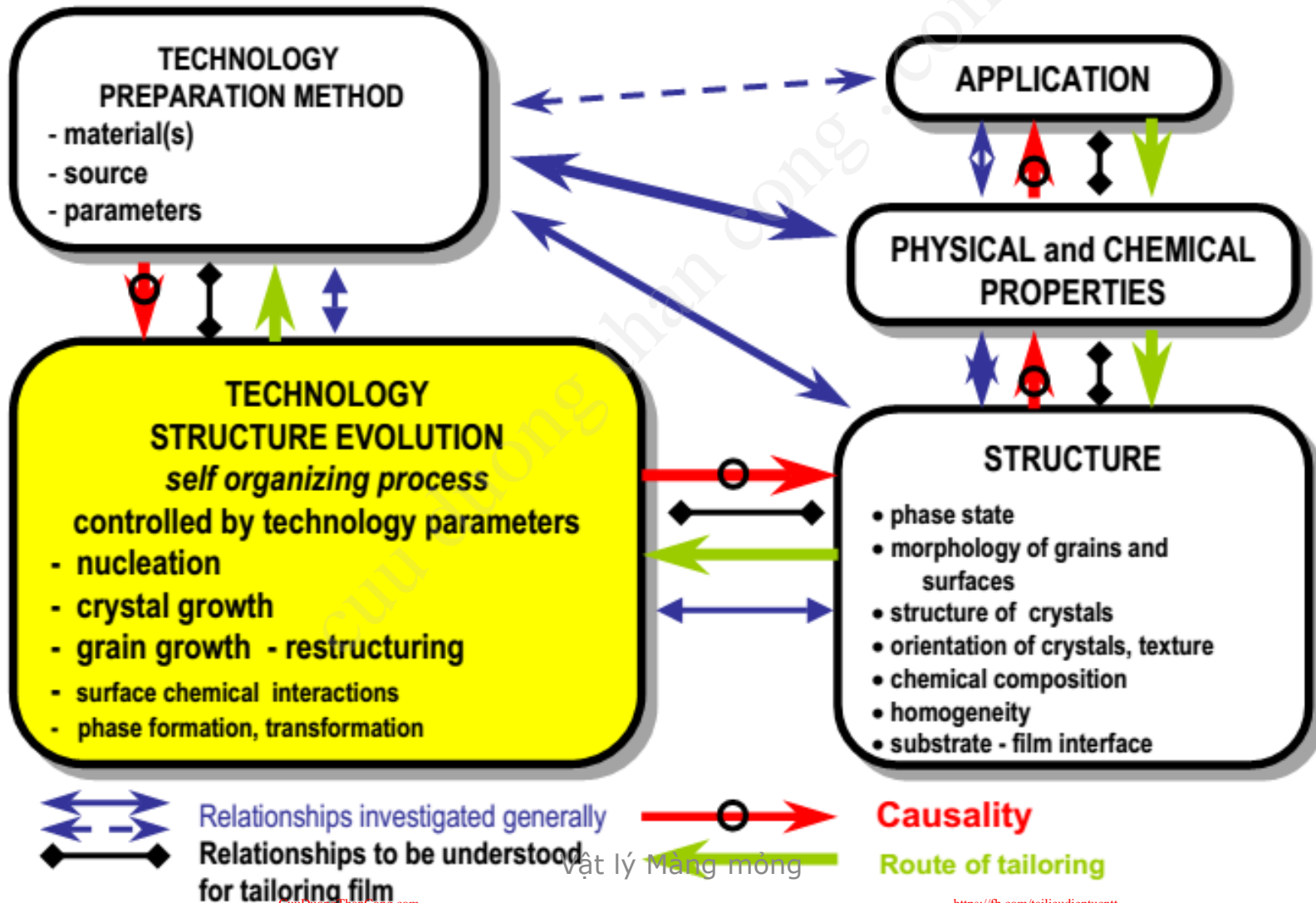
1.1 Giới thiệu



1.1 Giới thiệu

TOPICS OF INVESTIGATIONS AND THE CAUSALITY

Important aspect of technology: evolution of the material structure



Nội dung:

1.1 Giới thiệu

1.2 Các khái niệm

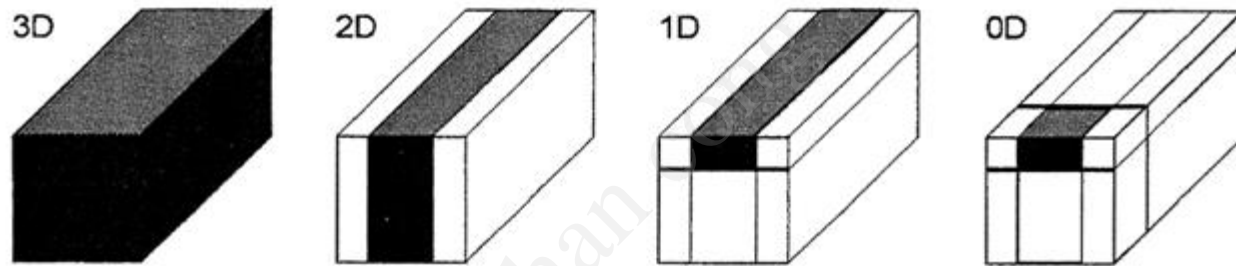
1.3 Các ứng dụng

1.4 Các bước tiến hành

1.5 Câu hỏi và bài tập

1.2 Các khái niệm

Màng mỏng là gì?



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

1.2 Các khái niệm

Tính chất bề mặt

Khi vật liệu có kích thước nm → Số nguyên tử trên bề mặt/
tổng số nguyên tử **TĂNG**

→ hiệu ứng bề mặt sẽ trở nên quan trọng → **tính chất của vật liệu có kích thước nanomet khác biệt so với vật liệu ở dạng khối.**

Ví dụ: trong các vật liệu sắt từ, ở **vật liệu dạng khối**, dị hướng từ tinh thể **ảnh hưởng rất lớn đến tính chất từ**, nhưng khi chế tạo ở các **màng đủ mỏng**, dị hướng từ tinh thể có thể biến mất mà thay vào đó là **dị hướng từ bề mặt**.

1.2 Các khái niệm

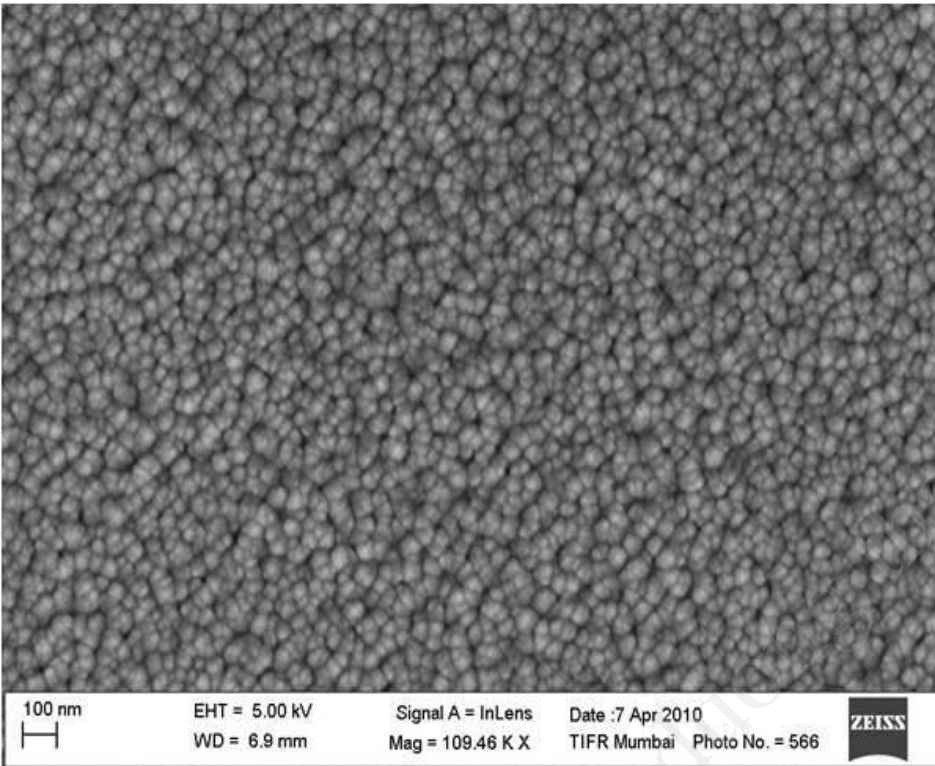
Màng đơn lớp và màng đa lớp

Màng đơn lớp (*Single-layer film*): chỉ gồm một lớp vật liệu được chế tạo trên một lớp đế.

Tính chất của màng được tạo ra từ lớp vật liệu đó (và có thể ảnh hưởng bởi tác động từ lớp đế).

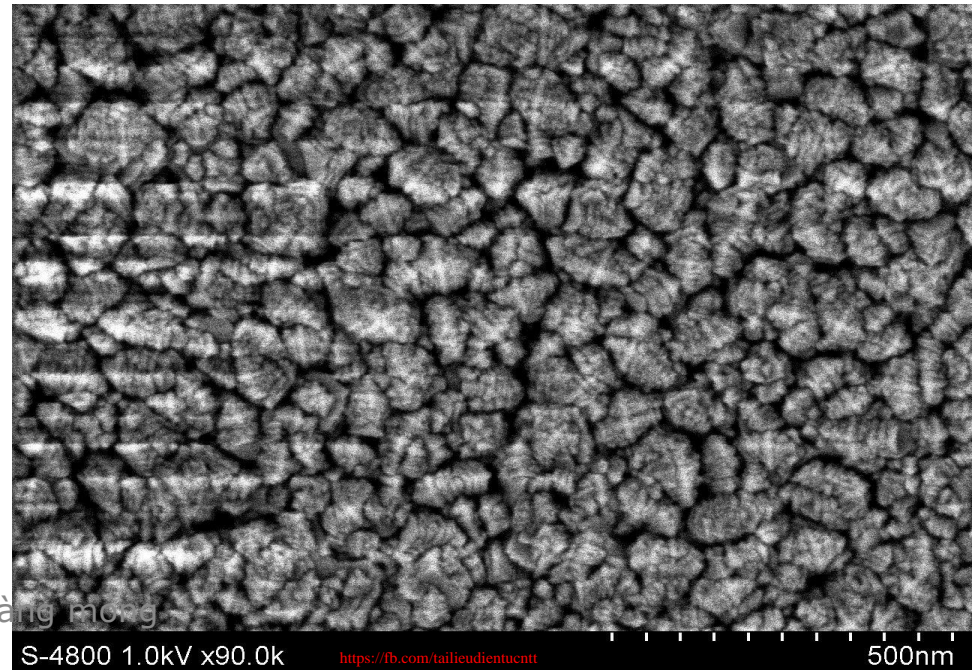
Ví dụ: Màng ZnO , TiO_2 , TiN , Ta_2O_5 , V_2O_5 ,...

1.2 Các khái niệm



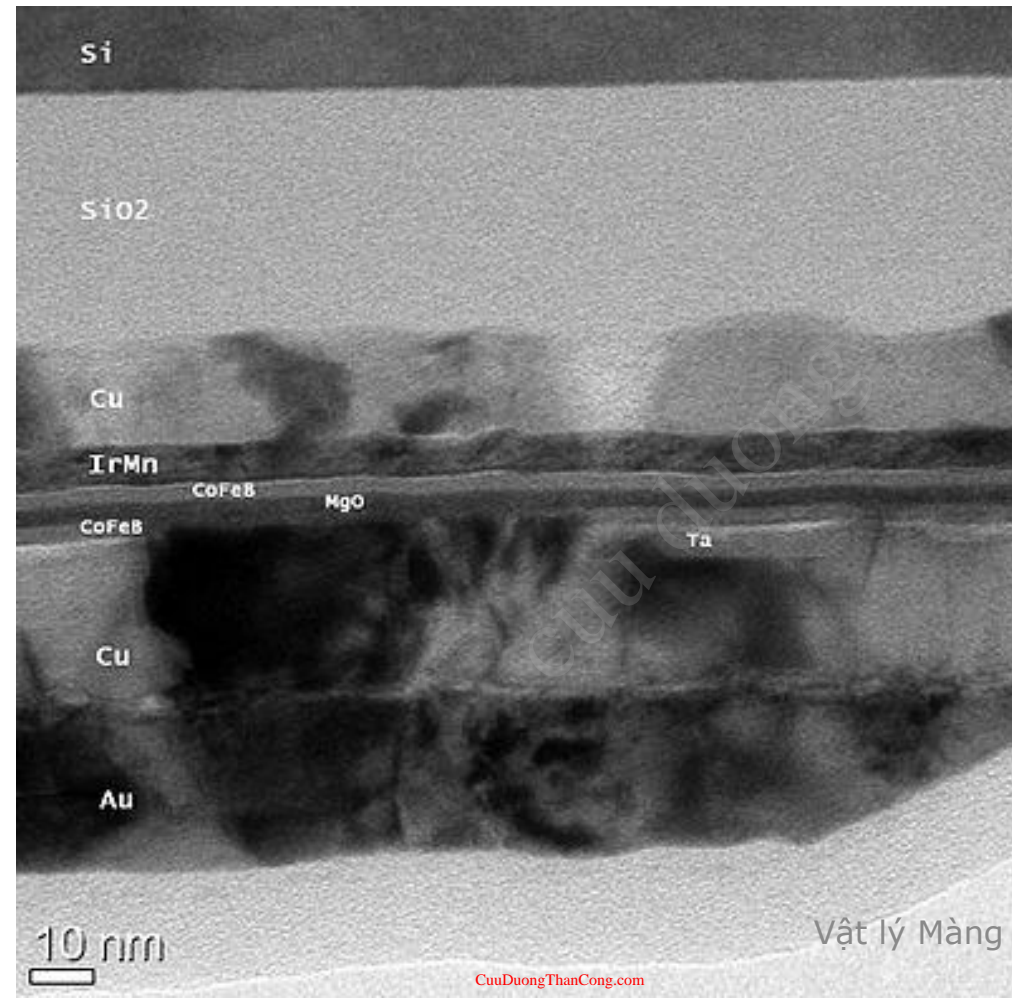
**Ảnh hiển vi bề mặt quét của
màng đơn lớp ZnO**

**Ảnh hiển vi bề mặt quét của
màng TiO₂ (Viet V. Pham, 2010)**



1.2 Các khái niệm

Màng đa lớp (*Multi-layer film*) là màng mỏng gồm nhiều lớp vật liệu khác nhau, xếp chồng lên nhau, được tạo ra nhằm thay đổi các tính chất của màng mỏng.



Ảnh TEM cắt ngang màng mỏng đa lớp
Si/SiO₂/Cu/IrMn/CoFeB/MgO/CoFeB/Ta/Cu/Au.

Nội dung:

1.1 Giới thiệu

1.2 Các khái niệm

1.3 Các ứng dụng

1.4 Các bước tiến hành

1.5 Câu hỏi và bài tập

1.3 Các ứng dụng

Lĩnh vực quang học:

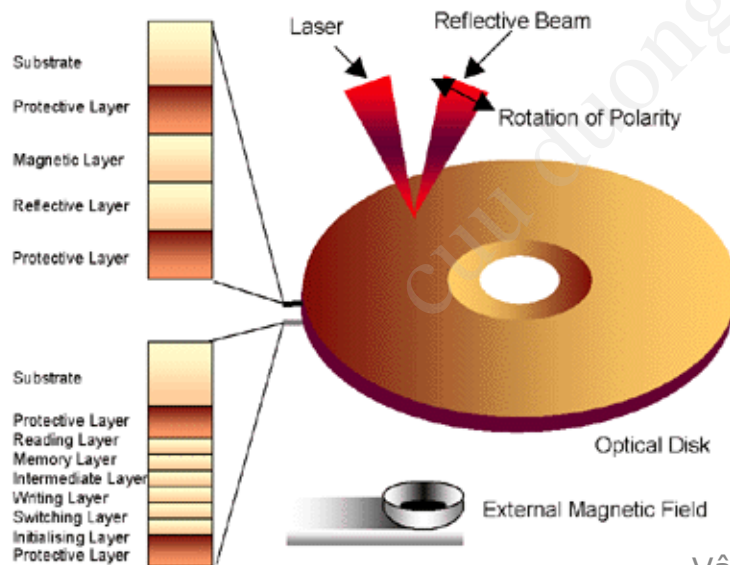
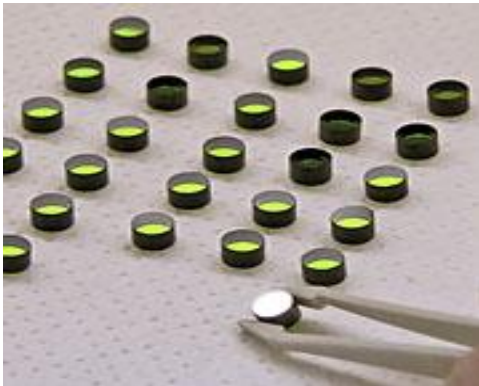
- ▶ Màn phản xạ, hấp thụ ánh sáng.
- ▶ Màn lọc sắc.
- ▶ Máy ảnh, camera (màng aSi:H).
- ▶ Màn selen VĐH cho Photocopy
- ▶ Thiết bị đo lường quang học
- ▶ Máy phát laser ...



Hình cửa sổ thông minh

MÀNG PHẢN XẠ QUANG HỌC

Phản xạ quang học không chỉ được hiểu đơn thuần ở vùng khả kiến, mà có thể mở rộng sang vùng tử ngoại, hồng ngoại ...



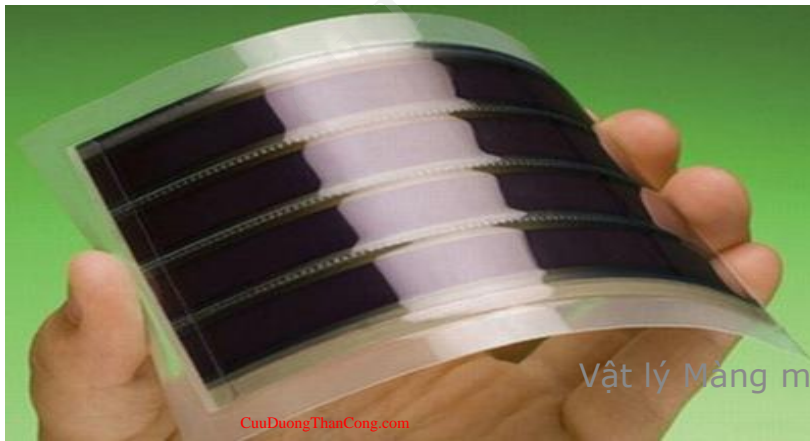
1.3 Các ứng dụng

Lĩnh vực điện, điện tử:

- Linh kiện điện tử, máy tính.
- Thiết bị nghe, nhìn.
- Thiết bị đo điện, nhiệt độ.
- Pin mặt trời ...
- Bóng đèn LED

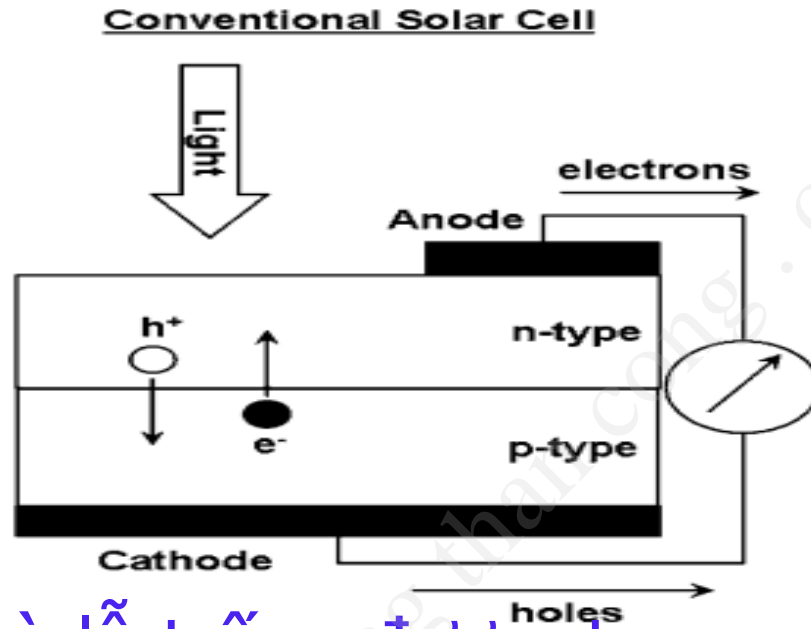
Ví dụ tiêu biểu trong quang điện tử đó là: pin mặt trời

Hiện nay trên thế giới đã đạt công suất PMT tới trên 120 MWp. Hiệu suất sử dụng PMT khoảng 5 -6% tương đương với các dạng năng lượng điện khác.



Hình: PMT màng mỏng trên nền polymer

1.3 Các ứng dụng



- Điện tử và lỗ trống được tạo ra và liên kết yếu với nhau.
- Điện tử và lỗ trống được phân tách bởi điện trường built-in tại mặt phân giới.
- Điện tử và lỗ trống (hạt tải thứ cấp) di chuyển về điện cực tương ứng để thoát khỏi cấu trúc pn → dòng điện.

1.3 Các ứng dụng

Lĩnh vực từ

Các màng làm từ vật liệu Co-Ni và Co-Cr được sử dụng chủ yếu vào các loại băng từ, chế tạo theo phương pháp làm nguội nhanh vật liệu và bay hơi bằng chùm tia điện tử

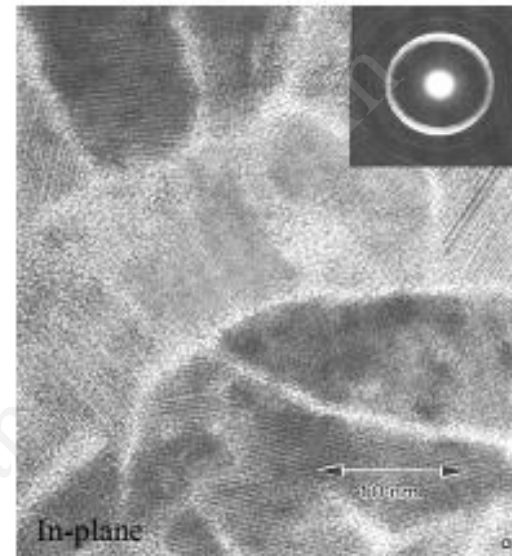
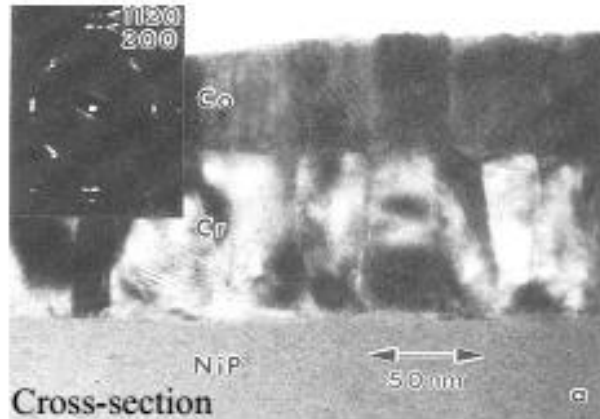
... Audio, video and computer memories

... Magnetic read/write heads

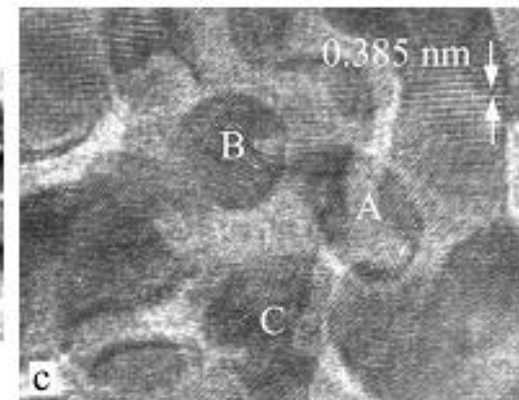
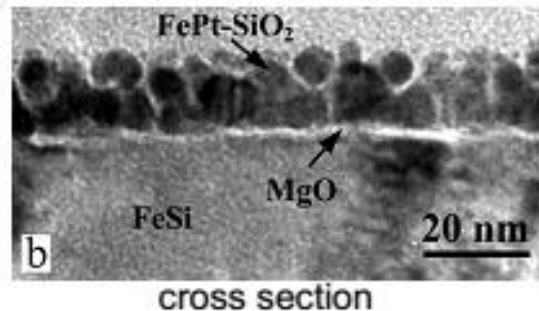
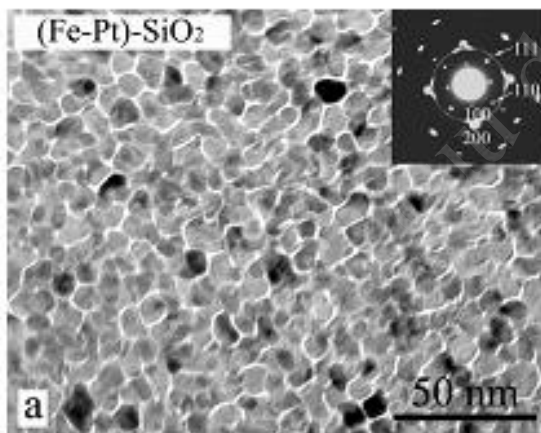


1.3 Các ứng dụng

Physically separated microcrystals in CoCrTa recording media (Sinclair, 1992)



FePt recording media doped with SiO₂ (Sáfrán et.al. Thin Solid Films, in print)



1.3 Các ứng dụng

Lĩnh vực cơ



- Màng Cr trên bộ phận chất dẻo của xe hơi dùng để tăng độ cứng, ánh kim và chống tia cực tím.

- Màng TiN được phủ trên các dụng cụ cắt gọt, tạo độ cứng, chống oxi hóa cho các dụng cụ.

Vật lý Màng mỏng

1.3 Các ứng dụng

Biomedicine

... Biocompatible implant coatings

... Neurological sensors

... Claddings for depot pharmaca

1.3 Các ứng dụng

Và còn nhiều ứng dụng khác.....

- ❑ Thông tin liên lạc, truyền thanh, truyền hình, tin học, các thiết bị nghe nhìn, các linh kiện điện tử, v.v...
- ❑ Nhờ công nghệ chế tạo màng đa lớp epitaxy người ta có thể chế tạo ra hàng triệu, thậm chí có nhiều hơn nữa các linh kiện điện tử trên một diện tích vài mm^2

Nội dung:

1.1 Giới thiệu

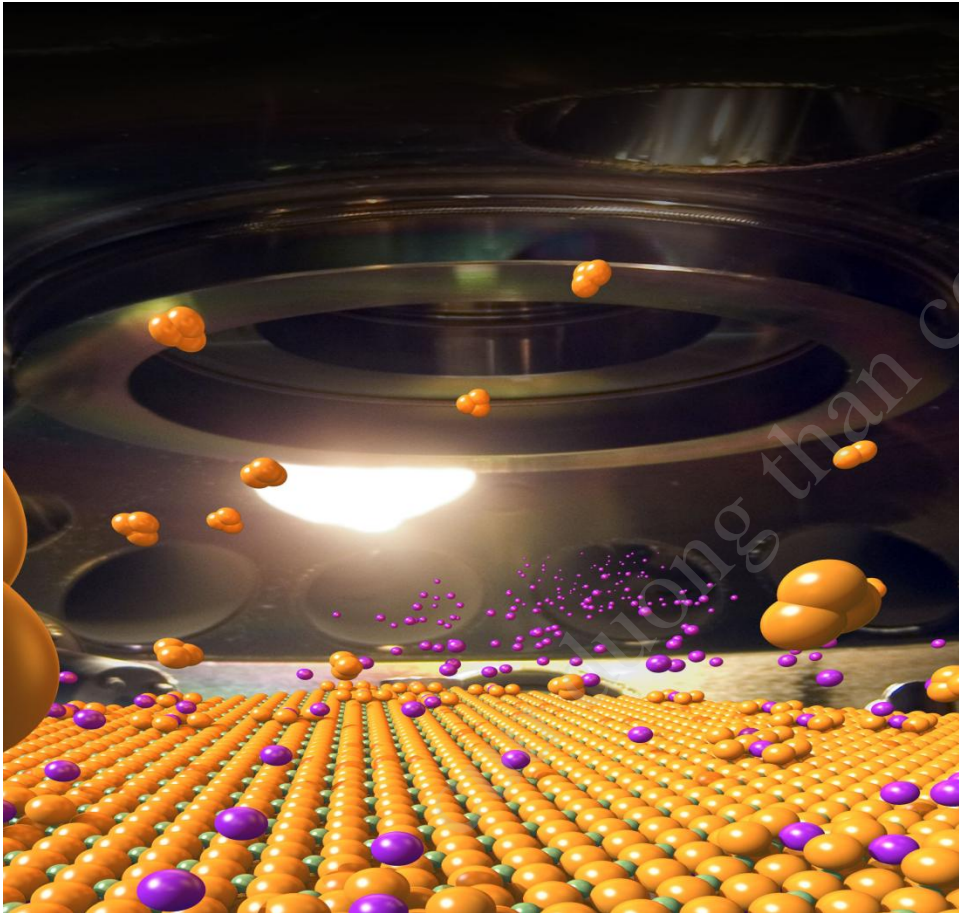
1.2 Các khái niệm

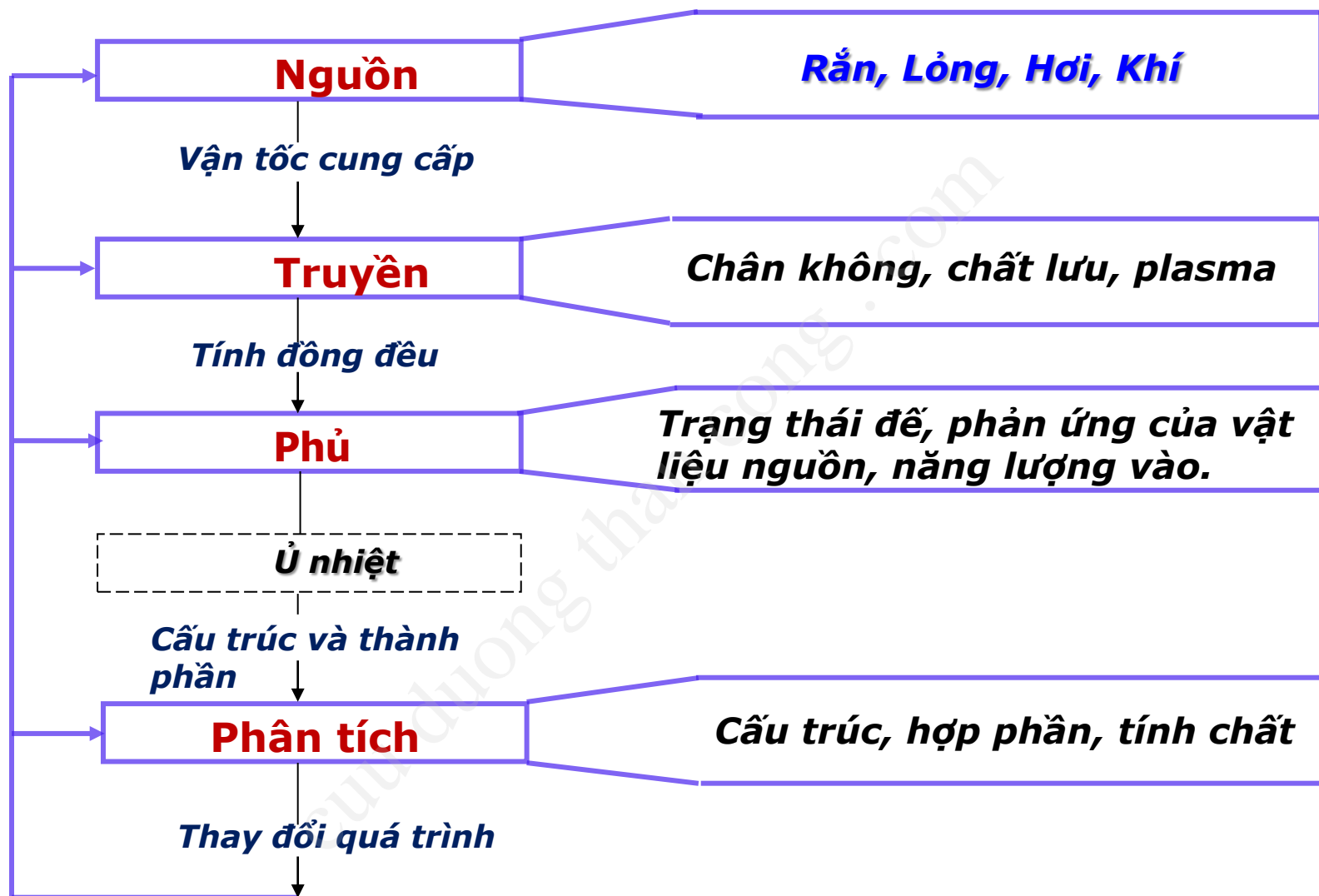
1.3 Các ứng dụng

1.4 Các bước tiến hành

1.5 Câu hỏi và bài tập

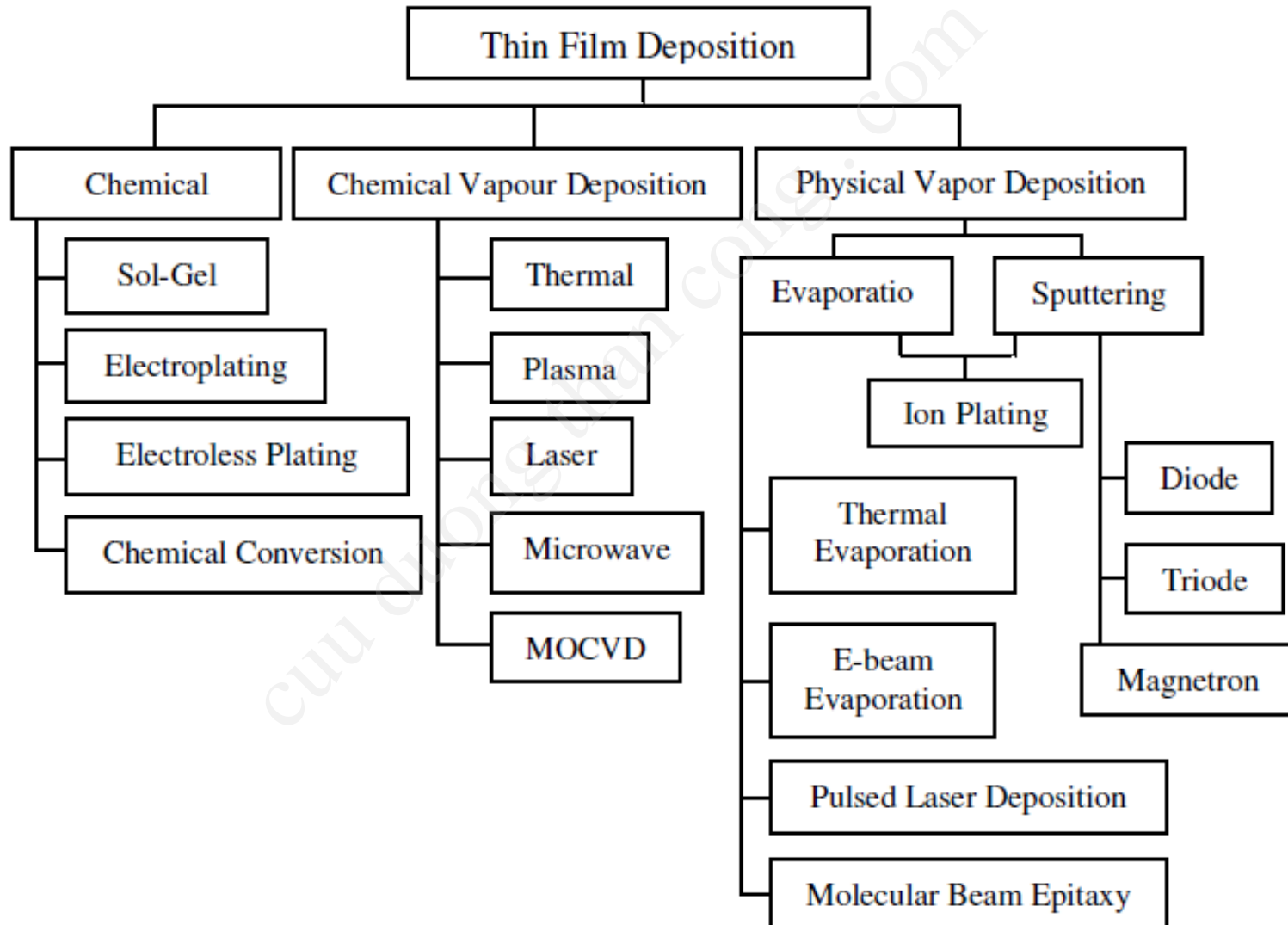
1.4 Các bước tiến hành:





Sơ đồ: Các bước tiến hành tạo màng mỏng.

Các kỹ thuật tạo màng:



Các kỹ thuật tạo màng:

PVD (Phương pháp Vật Lý)

- Nguồn: Rắn, hóa hơi bằng PP vật lý (nhiệt, chùm tia điện tử, chùm ion, laser,..)
- Truyền: Vật liệu từ nguồn đến đế trong chân không cao
- Nhiệt độ đế : $T_s < 500^{\circ}\text{C}$

CVD (Phương pháp Hóa học)

- Nguồn: Khí, chất rắn dễ hóa khí bằng hóa học, chất lỏng dễ bay hơi
- Truyền: tạo phản ứng bề mặt theo dòng chất lưu ở áp suất khí quyển hoặc chân không thấp
- Nhiệt độ đế: $T_s \simeq 900 \div 1200^{\circ}\text{C}$

1.5 Câu hỏi và bài tập

1

Anh (Chị) hãy cho biết Vật Lý Màng Mỏng là môn học nghiên cứu về cái gì?

2

Hãy cho biết các bước tiến hành tạo màng và phân tích chi tiết các bước tiến hành đó?



Anh (chị) hãy nêu 5 ứng dụng tiêu biểu của công nghệ màng mỏng trong đời sống? Đối với từng ứng dụng, hãy nêu ví dụ về loại vật liệu dùng trong ứng dụng đó?



Hãy phân biệt tạo màng theo phương pháp vật lý (PVD) và tạo màng bằng phương pháp hóa học (CVD)?



Hãy nêu khái quát về hiện tượng quang điện? Ứng dụng màng mỏng trong chế tạo pin mặt trời tiếp xúc p-n?



Vật liệu màng có tính chất gì so với vật liệu khối cùng loại? Giải thích? Nêu ví dụ và phân tích cụ thể (VD: màng mỏng Si và vật liệu khối Si).



Biết Si kết tinh theo mạng lập phương với hằng số mạng $a = 0,5431\text{nm}$.

a/ Hãy vẽ các mặt mạng (100), (110), (111) ?

b/ Hãy xác định khoảng cách mặt mạng đối với từng bộ chỉ số Miller ở trên?

Hết chương 1



Trường ĐH Khoa học Tự nhiên Tp.HCM
Khoa Khoa học Vật liệu



Chương 2: **Cơ sở của Vật lý màng mỏng**

Phạm Văn Việt
(pvviet@hcmus.edu.vn)

Năm 2016

Vật lý Màng mỏng

Nội dung

1. Động học vật liệu

- 1.1 Phân bố Maxwell - Boltzmann
- 1.2 Định luật của khí lý tưởng
- 1.3 Phương trình Knudsen
- 1.4 Phương trình Fick I, II

2. Nhiệt động lực học của vật liệu

- 2.1 Một số khái niệm
- 2.2 Hệ nhiệt động với số hạt biến đổi
- 2.3 Phản ứng hóa học
- 2.4 Sự chuyển pha
 - 2.4.1 Các loại chuyển pha
 - 2.4.2 Chuyển pha loại 1
 - 2.4.3 Chuyển pha đối với vật chất đơn giản
 - 2.4.5 Tính gần đúng của áp suất hơi

3. Câu hỏi và bài tập

4. Sự phủ màng

1. ĐỘNG HỌC CỦA VẬT LIỆU

1.1 Phân bố Maxwell - Boltzmann

Phân bố Maxwell – Boltzmann được biểu diễn bởi:

$$f(v) = \frac{dN / dv}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (2.1)$$

Trong đó, N là tổng số phân tử trong phân bố

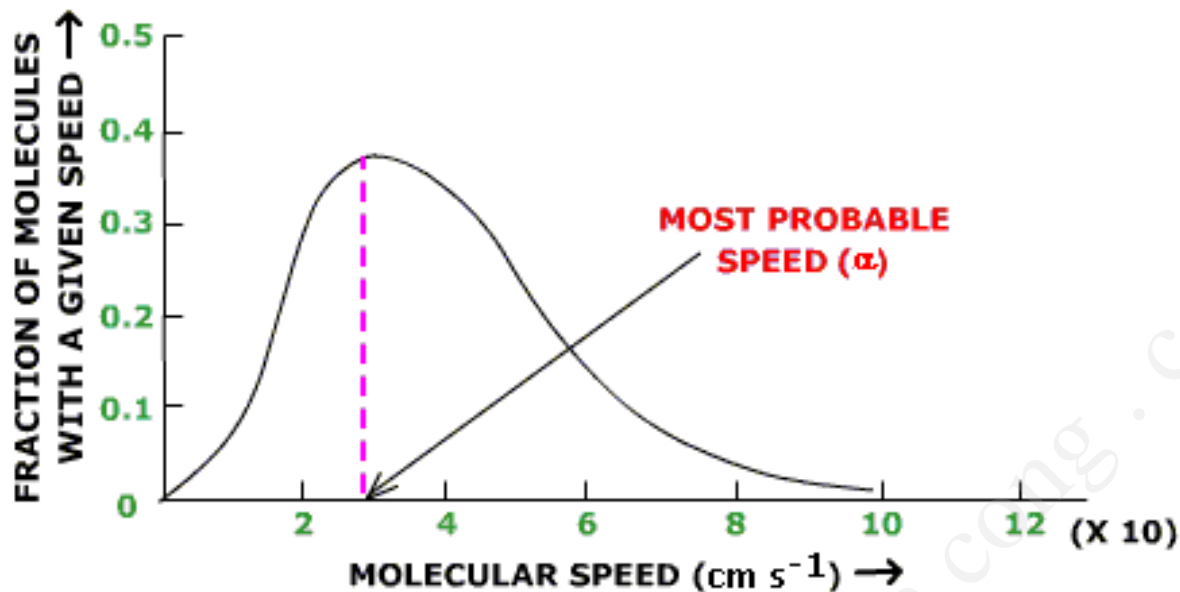
v là tốc độ của các phân tử (m/s)

dN/dv là số tăng các phân tử dN với sự tăng dv

m là khối lượng phân tử (kg)

k_B là hằng số Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K

T là nhiệt độ tuyệt đối (K)



Vận tốc trung bình của khí trong phân bố:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.2)$$

Vận tốc căn quân phương

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.3)$$

Trong đó,

$R = k_B N_A = 8,31 \text{ J/mol.K}$

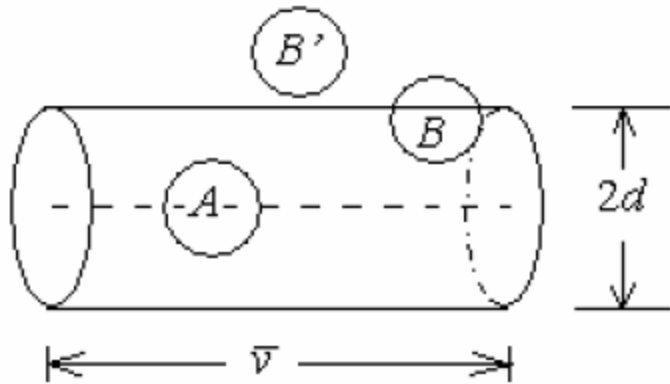
$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ phân tử/mol: là số Avogadro

$M = m N_A$ là khối lượng mol

Gas constant

Values of R [1]	Units ($V P T^{-1} n^{-1}$)		
		$8.314\,472 \times 10^{-2}$	L bar $K^{-1} \text{mol}^{-1}$
$8.314\,4621(75)^{[2]}$	J $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	62.363 67(11)	L mmHg $K^{-1} \text{mol}^{-1}$
5.189×10^{19}	eV $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	62.363 67(11)	L Torr $K^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.082 057 46(14)	L atm $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	6.132 440(10)	ft lbf $K^{-1} \text{g-mol}^{-1}$
1.985 8775(34)	cal $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	1,545.348 96(3)	ft lbf $^{\circ}R^{-1} \text{lb-mol}^{-1}$
$8.314\,472(15) \times 10^7$	erg $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	10.731 59(2)	ft ³ psi $^{\circ}R^{-1} \text{lb-mol}^{-1}$
8.314 472(15)	L kPa $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	0.730 2413(12)	ft ³ atm $^{\circ}R^{-1} \text{lb-mol}^{-1}$
8.314 472(15)	m ³ Pa $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	1.314 43	ft ³ atm $K^{-1} \text{lb-mol}^{-1}$
8.314 472(15)	cm ³ MPa $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	998.9701(17)	ft ³ mmHg $K^{-1} \text{lb-mol}^{-1}$
$8.314\,472 \times 10^{-5}$	m ³ bar $K^{-1} \text{mol}^{-1}$	1.986	Btu $\text{lb-mol}^{-1} \text{ }^{\circ}R^{-1}$
$8.205\,746 \times 10^{-5}$	m ³ atm $K^{-1} \text{mol}^{-1}$		
82.057 46	cm ³ atm $K^{-1} \text{mol}^{-1}$		
$84.784\,02 \times 10^{-6}$	m ³ kgf/cm ² $K^{-1} \text{mol}^{-1}$		

Quãng đường tự do trung bình: là quãng đường mà trên đó tính một cách trung bình phân tử không bị va chạm với phân tử khác



$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}.$$

Ví dụ:

Khí Oxy, có đường kính hiệu dụng phân tử là $d = 0.29$ nm. Trong điều kiện bình thường $T = 300\text{K}$, $p = 1\text{at}$ thì quãng đường tự do trung bình là 27 nm.

1.2 Định luật của khí lý tưởng

Khí lý tưởng
là gì?

Khí lý tưởng: trong đó các hạt có kích thước rất nhỏ so với thể tích khối khí và không tương tác với nhau.

Phương trình trạng thái khí lý tưởng là phương trình thể hiện mối quan hệ giữa áp suất, thể tích và nhiệt độ ở thể tích khí cao và khí quyển

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = nk_B T = n_m RT = \frac{N_m RT}{V} = \frac{RT}{V_m} \quad (2.4)$$

Trong đó,

p là áp suất ($\text{N/m}^2 = \text{Pa} = \text{kg.m/s}^2$)

n là nồng độ phân tử

n_m là nồng độ mol (mol/m^3) = $n/N_A = 2,4.10^{14}$ phân tử/ cm^3 ở 25°C

$N_m = N/N_A$: là số phân tử khí

V là thể tích (m^3)

V_m : là thể tích mol ở ĐKTC = $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ở 0°C và 1 atm

1.3 Phương trình Knudsen

- Thông lượng va chạm của các phân tử tại bề mặt được xác định từ tốc độ lắng đọng màng

$$J_i = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (2.5)$$

Trong đó:

J_i là thông lượng va chạm của các phân tử khí (phân tử/m².s)

\bar{v} là vận tốc trung bình của các phân tử khí tính ở (2.2)

Bây giờ chúng ta thể hiện (2.5) bằng các thông số năng lượng, tốc độ, nồng độ và tốc độ chảy của các phân tử khí trong giới hạn của các đại lượng vĩ mô.

Ta có:

$$J_i = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (2.6)$$

Ở pt (2.6) J_i ta dùng đơn vị là phân tử/ m².s.

Thế số N_A và dùng đơn vị cho J_i là phân tử/cm².s, ta được **phương trình Knudsen** như sau:

$$J_i = 2,63.10^{20} \frac{p}{\sqrt{MRT}} \quad (2.7)$$

1.4 Phương trình Fick I, II

- Trong thể rắn, sự truyền khối lượng được thực hiện bằng sự khuếch tán
- Mối quan hệ giữa gradien nồng độ với dòng khuếch tán được cho bởi **phương trình Fick I**

$$j = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.8)$$

- Hệ số khuếch tán D có dạng:

$$D = D_0 \exp - \frac{E_D}{KT} \quad (2.9)$$

trong đó, E_D - năng lượng kích hoạt đối với khuếch tán

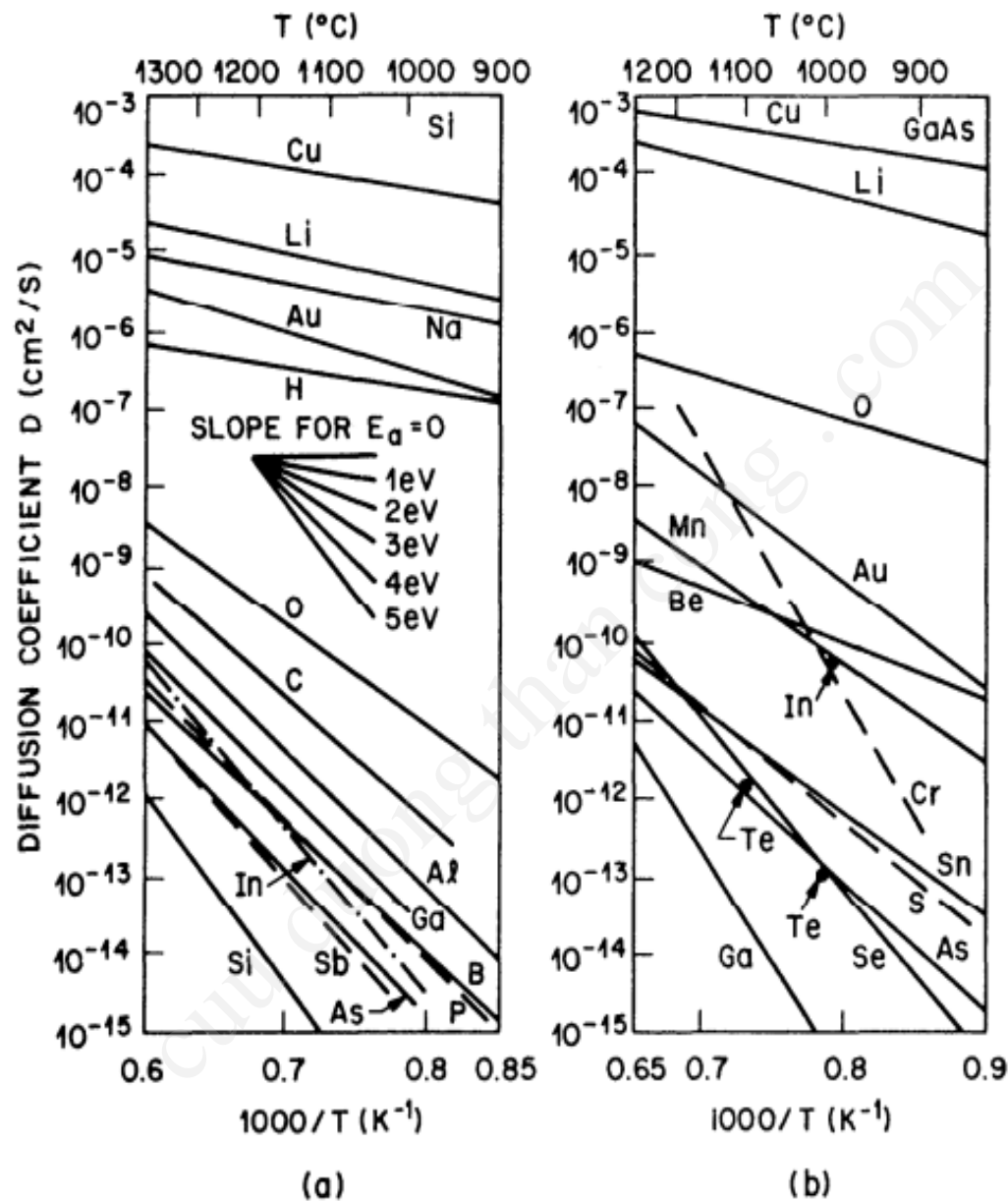


Figure 8.3: Diffusion coefficient (also called diffusivity) as a function of the reciprocal of temperature for **(a)** silicon and **(b)** gallium arsenide.

- Vì C không chỉ phụ thuộc vào x mà còn phụ thuộc vào t nên (2.8) được viết dưới dạng.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

Đây chính là **Phương trình Fick II.**

Giải phương trình Fick II bằng cách đặt ẩn số phụ Boltzmann

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (2.11)$$

Thế (2.11) vào (2.10)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{dC}{d\lambda} \cdot \frac{x}{2t^{3/2}}$$

và

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \frac{d^2 C}{d\lambda^2} \left(\frac{d\lambda}{dx} \right)^2 = D \frac{d^2 C}{d\lambda^2} \cdot \frac{1}{t} \quad (2.12)$$

Phương trình (2.10) trở thành:

$$\lambda \frac{dC}{d\lambda} = -2D \frac{d^2 C}{d\lambda^2} \quad (2.13)$$

Chọn:

$$\frac{dC}{d\lambda} = A e^{-a\lambda^n} \quad (2.14)$$

Trong đó, A và n là những hằng số

Thay (2.14) vào (2.13):

$$Ae^{-a\lambda^n} \cdot \lambda = 2DAe^{-a\lambda^n} \cdot an\lambda^{n-1}$$

Đồng nhất hai vế ta được:

$$n = 2 \quad a = \frac{1}{4D}$$


$$\frac{dC}{d\lambda} = Ae^{-\frac{\lambda^2}{4D}} \quad (2.15)$$

$$C = A \int_0^{\lambda} e^{-\lambda^2/4D} d\lambda + B \quad (2.16)$$

Trong đó, A và B là các hằng số tích phân

Đặt

$$\xi = \frac{\lambda}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Ta được

$$C = A2\sqrt{D} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi + B$$

$$C = A' \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi + B$$

(2.17)

Tích phân trong (2.16) được tính sẵn dưới dạng bảng hàm sai số

Định nghĩa hàm sai số:
$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi$$

Tính chất quan trọng của hàm sai số:

$$\operatorname{erf}(0) = 0 ; \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

$$\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z)$$

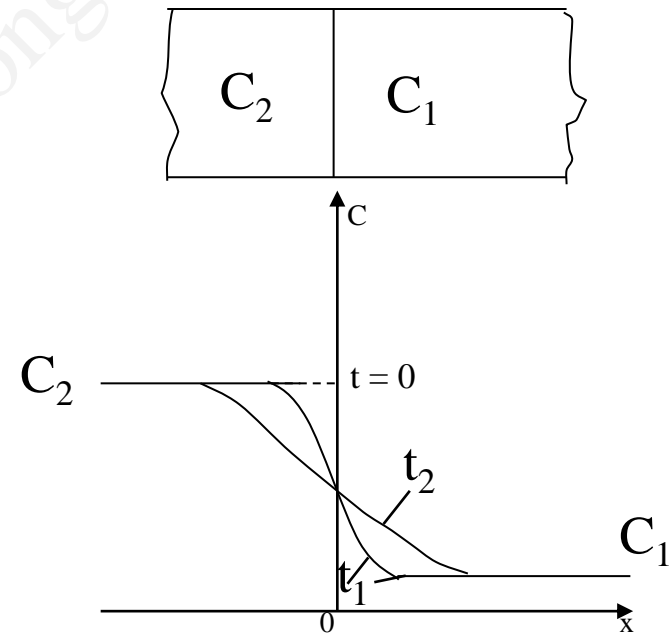
Dưới đây sẽ giải phương trình (2.17) trong một vài trường hợp với những điều kiện biên cụ thể

A. Khuếch tán giữa hai mẫu với kích thước đủ lớn có nồng độ ban đầu là C_1 và C_2 .

Trường hợp này có thể xem như là khuếch tán giữa hai bán mặt vô hạn với các điều kiện biên sau

$$t = 0 \quad \begin{cases} C = C_1 & \text{neu } x > 0 \\ C = C_2 & \text{neu } x < 0 \end{cases}$$

$$t > 0 \quad \begin{cases} C = C_1 & \text{neu } x = +\infty \\ C = C_2 & \text{neu } x = -\infty \end{cases}$$



Phân bố nồng độ theo phương khuếch tán trong hệ 2 bán mặt vô hạn

Thay điều kiện $t = 0$ vào pt (2.17) ta được

$$C_1 = A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$

$$C_2 = -A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$

Do đó:

$$A' = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{C_2 - C_1}{2}$$

$$B = \frac{C_2 + C_1}{2}$$

Từ đó:

$$C(x, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Nếu $C_1=0$ thì :

$$C(x,t) = \frac{C_2}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} = \frac{C_2}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.18)$$

Ở đó :

$$\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Bảng tính chất của hàm sai số

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad ;$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0$$

$$\operatorname{erf}(\infty) = 1$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \quad \text{khi } x \ll 1$$

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \operatorname{erf}(x) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2}$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \{1 - \operatorname{erf}(x)\}$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-x^2}}{x} \quad \text{khi } x \gg 1$$

$$\int_0^{\infty} \operatorname{erfc}(y') dy' = x \operatorname{erfc}(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} (1 - e^{-x^2})$$

$$\int_0^{\infty} \operatorname{erfc}(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

B. Khuếch tán của hạt có mật độ mặt là không đổi

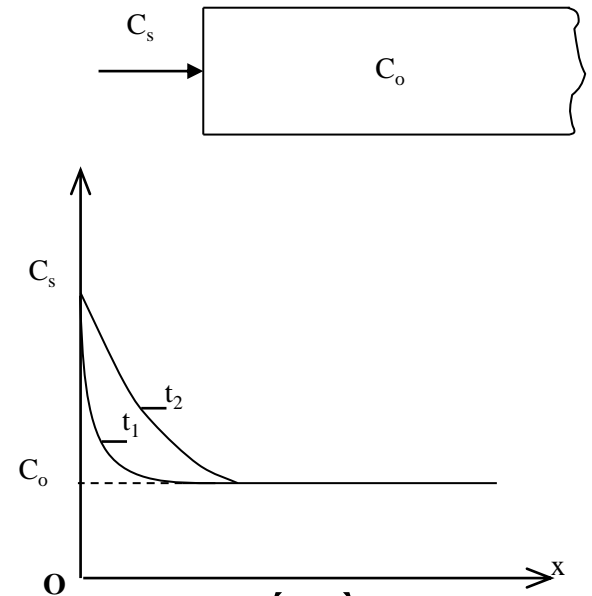
Khi đó, điều kiện ban đầu và điều kiện biên là:

$$t = 0 \quad \begin{cases} C = C_s & \text{neu } x = 0 \\ C = C_0 & \text{neu } x > 0 \end{cases}$$

$$t > 0 \quad \begin{cases} C = C_s & \text{neu } x = 0 \\ C = C_0 & \text{neu } x = +\infty \end{cases}$$

$$C_s = A' \cdot 0 + B$$

$$C_0 = A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$



Phân bố nồng độ theo
phương khuếch tán
vào mẫu vô hạn

Do đó $B=C_s$

$$A' = (C_o - C_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

$$\text{và } C(x, t) = (C_o - C_s) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + C_s$$

Nếu $C_o = 0$, thì PT trên có dạng:

$$C(x, t) = C_s \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}$$

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

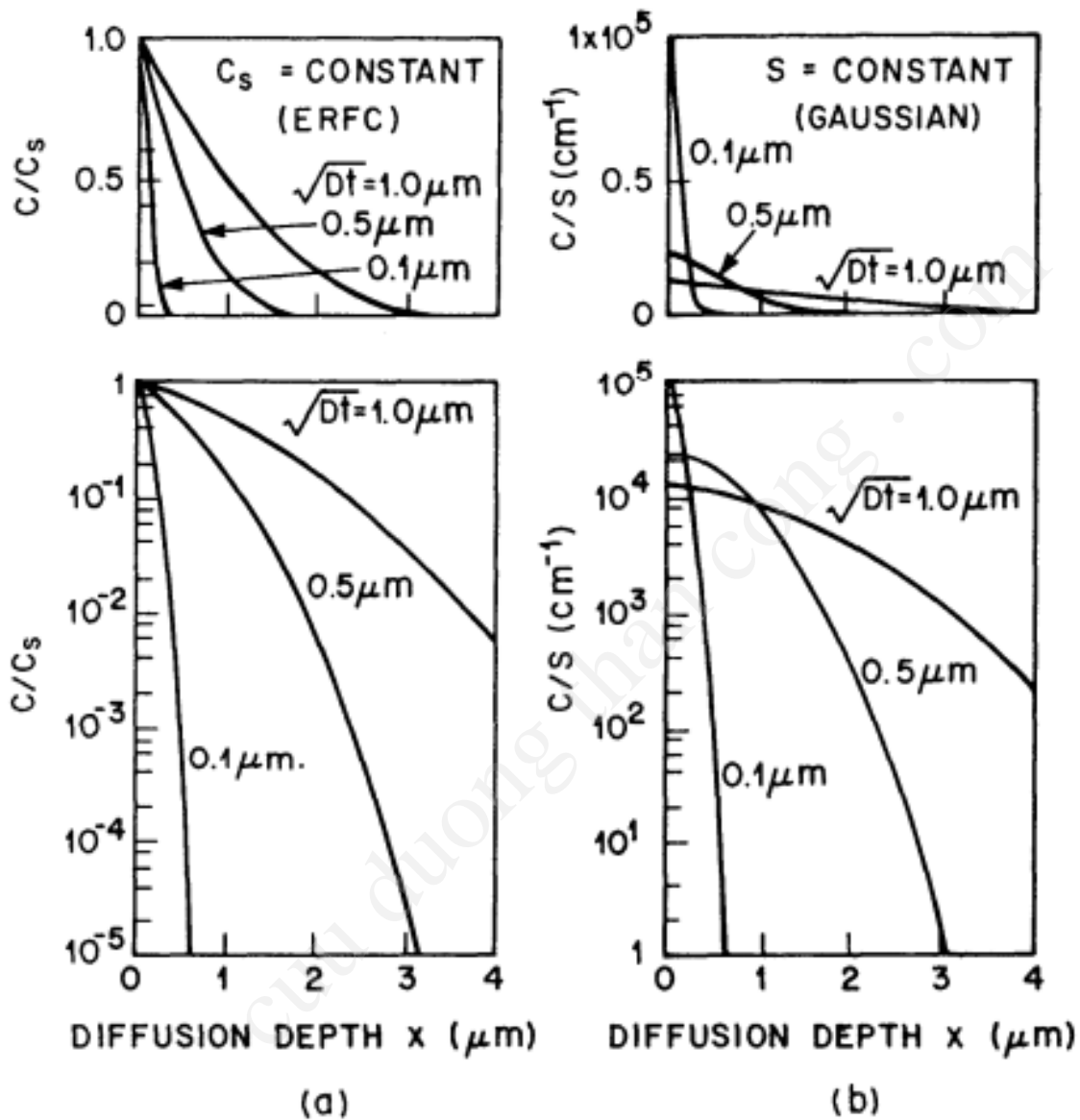


Figure 8.4: Diffusion profiles. (a) Normalized complementary error function (*erfc*) versus distance for successive diffusion times. (b) Normalized Gaussian function versus distance for successive times.

C. Sự khuếch tán của hạt pha tạp với tổng số hạt của nó là không đổi

- Một lượng tạp chất cho trước được phủ một lớp mỏng trên bề mặt bán dẫn, và sau đó chúng khuếch tán vào sâu bên trong bán dẫn. Điều kiện biên:

$$C(\infty, t) = 0$$

Điều kiện biên:
$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = S \quad (2.19)$$

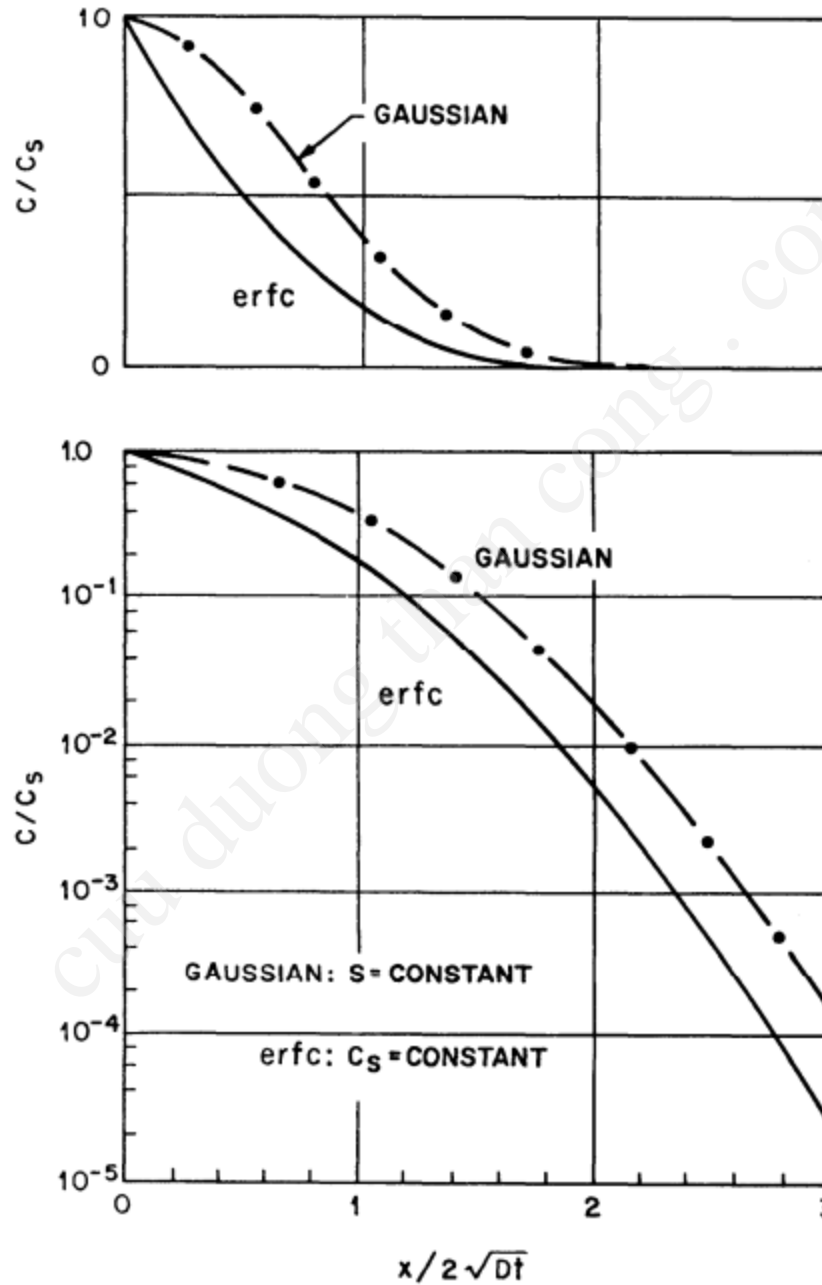
ở đó, S – tổng số lượng pha tạp trên 1 đơn vị diện tích.

- Nghiệm của phương trình Fick II (3.10) với các điều kiện ban đầu và điều kiện biên trên có dạng:

$$C(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

Vật lý Màng mỏng

Figure 8.5: Normalized concentration versus normalized distance for the *erfc* and Gaussian functions.



Bài tập ví dụ

Phosphorus is added to a silicon wafer from a gaseous source at 975°C for 30 minutes. Determine the junction depth for: (a) 0.3 Ω -cm p-type substrate and (b) 20 Ω -cm p-type substrate. Assume that the diffusion coefficient of phosphorus is $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and that its solid solubility is 10^{21} cm^{-3} at 975°C.

Cho biết thêm: Resistivity = 0.3 Ω -cm p-type or $N_A = 6.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Resistivity = 20 Ω -cm p-type or $N_A = 6.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Solution

The diffusion mechanism is governed by the complementary error function:

$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right\}$$

$$C_s = 10^{21} \text{ cm}^{-3}; D = 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ at } 975^\circ\text{C}$$

Câu a) Resistivity = 0.3 Ω -cm p-type or $N_A = 6.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

$$C / C_s = 6.3 \times 10^{16} / 10^{21} = 6.3 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 2.83 \text{ from Fig. 8.5}$$

$$x_j = (2.83)(2)[(10^{-13})(1800)]^{1/2} = 7.6 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0.76 \mu\text{m}$$

Câu b) Resistivity = 20 Ω -cm p-type or $N_A = 6.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

$$C / C_S = 6.8 \times 10^{14} / 10^{21} = 6.8 \times 10^{-7}$$

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 3.5$ from **Fig. 8.5** (Extending the erfc line linearly on a log scale is reasonable in this range)

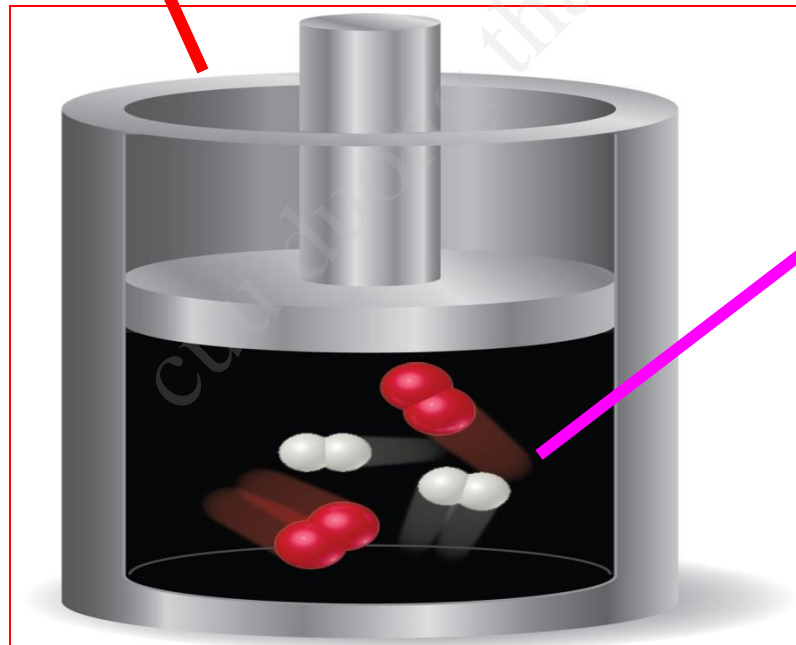
$$x_j = (3.5)(2)[(10^{-13})(1800)]^{1/2} = 9.4 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0.94 \text{ } \mu\text{m}$$

2. NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC CỦA VẬT LIỆU

2.1 Một số khái niệm

HỆ HÓA HỌC

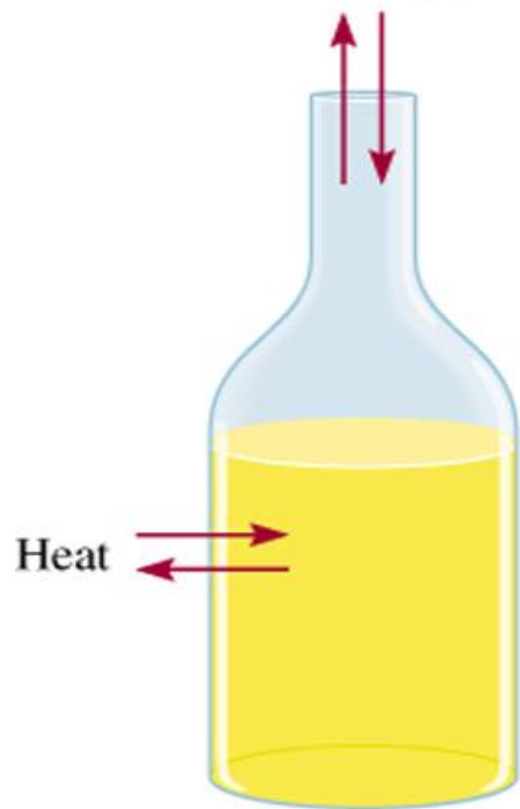
Môi trường



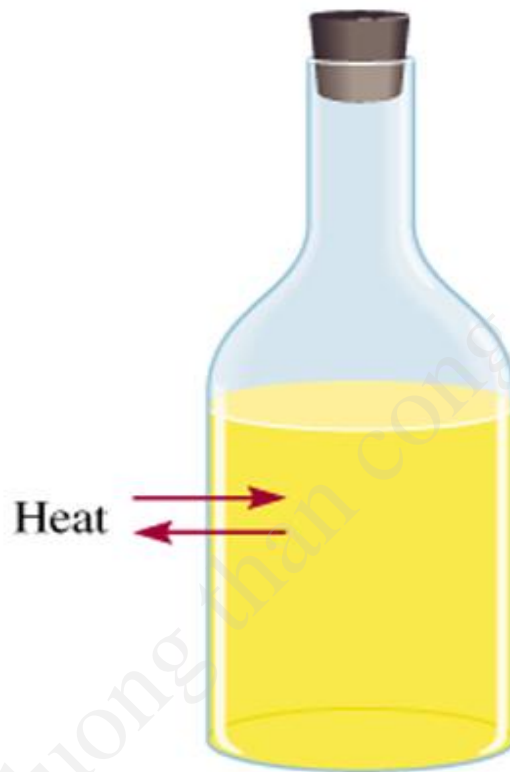
Vật lý Màng mỏng

Hệ hoá học
khí H₂ và O₂

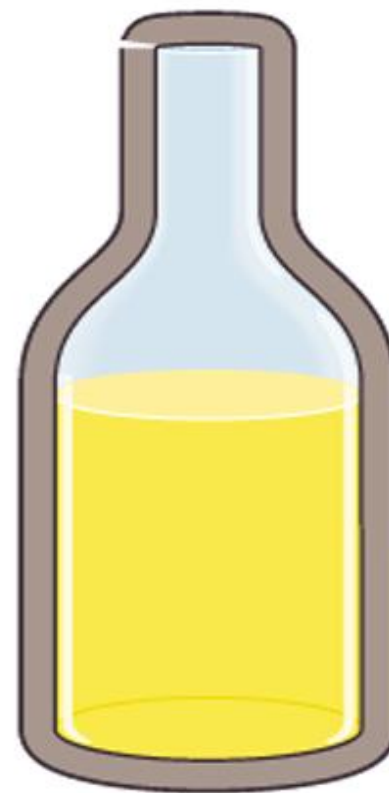
Water vapor



HỆ HỎ



HỆ KÍN

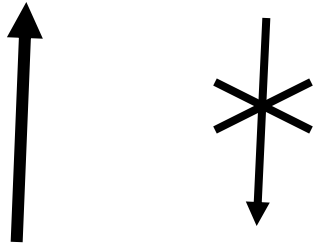


HỆ CÔ LẬP

Hệ đoạn nhiệt - không trao đổi chất và nhiệt.

- Có thể trao đổi công

Hệ đồng thể - không có bề mặt phân chia



Hệ đồng nhất - thành phần tính chất như nhau

Hệ dị thể - có bề mặt phân chia

PHA

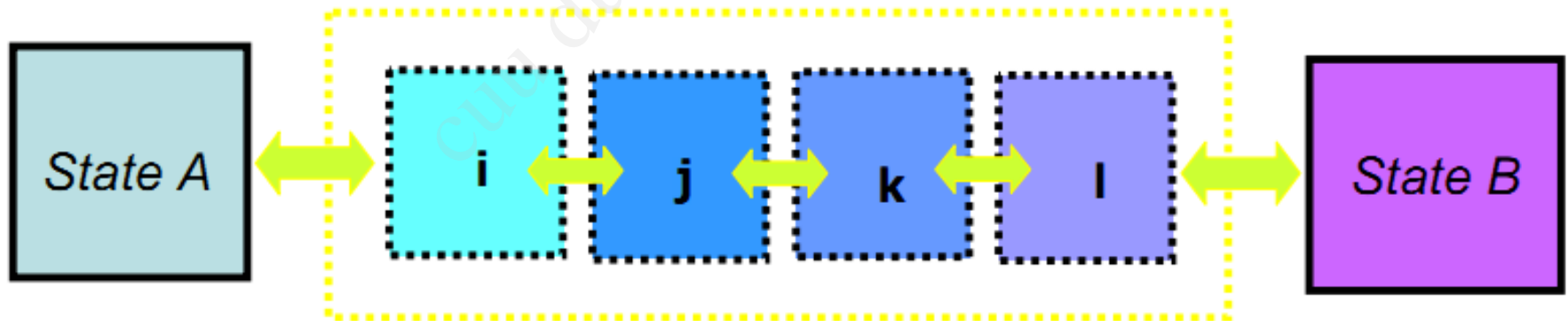
- Là tập hợp những phần đồng thể của hệ
- Giống nhau về thành phần hóa học và tính chất hóa lý.
- Được phân cách với các pha khác bởi bề mặt phân chia pha.
- **Hệ 1 pha: hệ đồng thể**
- **Hệ nhiều pha: hệ dị thể**

Ví dụ: Nếu hệ gồm chất lỏng và hơi. Thì người ta nói hệ có 2 pha: pha lỏng và pha hơi

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

Ví dụ: pha khí thì gồm nhiều thành phần như khí CO_2 , N_2 , H_2 , He ,...

➤ **QUÁ TRÌNH:** là con đường mà hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác có sự biến đổi ít nhất một thông số trạng thái

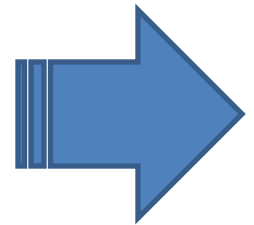


HÀM TRẠNG THÁI

- Là hàm của các thông số trạng thái
- Hàm trạng thái phụ thuộc vào trạng thái của hệ
- Các thông số trạng thái có thể là hàm trạng thái nhưng cũng có thể là biến số trạng thái

Ví dụ: Các hàm trạng thái thường gặp

- *Entanpi (H)*
- *Entropi (S)*
- *Năng lượng tự do (F)*
- *Năng lượng tự do Gibbs (Z hoặc G)*
- *.....*



Phụ lục

ENTANPI: (enthalpy) hàm trạng thái nhiệt động của hệ. Kí hiệu là H , được định nghĩa như sau: đối với một hệ nhiệt động có thể trao đổi nhiệt và công với môi trường xung quanh **$H = U + pV$** ;
trong đó U là nội năng, p - áp suất và V - thể tích.
Và H có thứ nguyên của năng lượng.

ENTROPI: (entropy), đại lượng đặc trưng cho trạng thái nhiệt động của một hệ, thường kí hiệu là S .

Độ biến thiên của S tức ΔS thường có ý nghĩa hơn là chính giá trị của nó.

❑ Đối với một quá trình thuận nghịch, **$dS = dQ/T$** ; trong đó dQ là lượng nhiệt trao đổi khi trạng thái của hệ thay đổi vô cùng nhỏ ở nhiệt độ T .

❑ Đối với một quá trình không thuận nghịch, S của hệ luôn luôn tăng lên và do đó được xem như là số đo tính không thuận nghịch của các quá trình trong một hệ cô lập.

Theo Boltzmann, S của một hệ ở một trạng thái xác định liên hệ với *xác suất nhiệt động* W của trạng thái đó bằng hệ thức

$$S = K \ln W; K \text{ là hằng số Boltzmann.}$$

- S của hệ cực đại ở trạng thái vĩ mô có xác suất lớn nhất (gồm nhiều trạng thái vi mô nhất, cũng là hỗn độn nhất).
- Về mặt định tính có thể hiểu: S của hệ tăng, tức là mức độ hỗn độn trong hệ tăng. Ngược lại, mức độ trật tự trong hệ tăng thì S giảm.

Nguyên lí thứ hai của nhiệt động học: S của một hệ cô lập chỉ có thể tăng và đạt cực đại khi hệ ở trạng thái cân bằng.



S



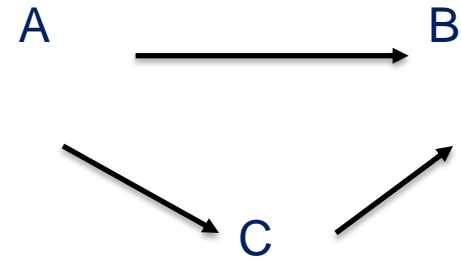
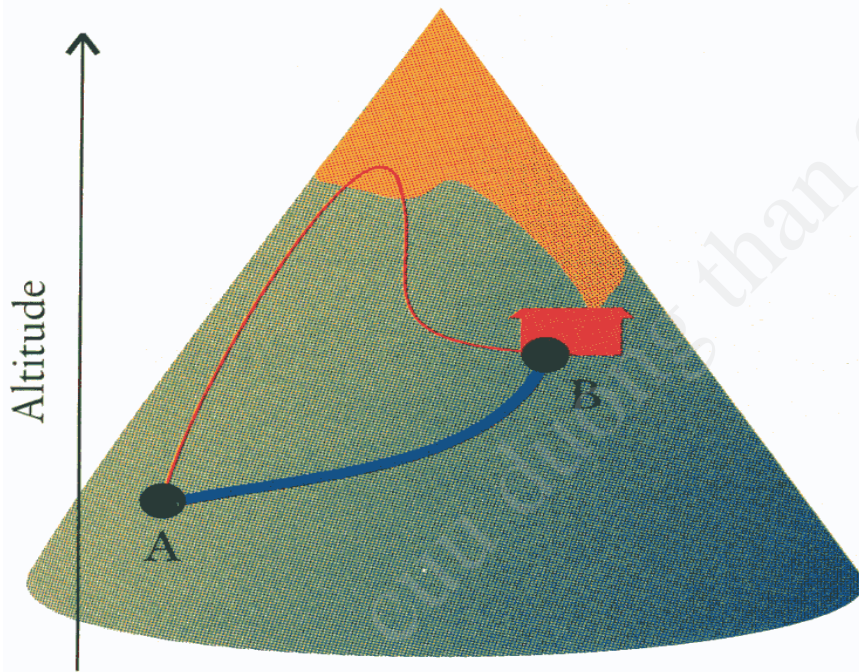
Trước

Thông tin của
hệ giảm

ENTROPI HOẠT HOÁ: (kí hiệu: ΔS), biến thiên [entropi](#) của phức hoạt động so với các chất phản ứng.

- ☐ $\Delta S < 0$: Trạng thái chuyển tiếp ít tự do hơn so với chất ban đầu.
- ☐ $\Delta S > 0$: Trạng thái chuyển tiếp tự do nhiều hơn so với các chất ban đầu.

Trong quá trình biến đổi trạng thái, biến thiên của hàm trạng thái *chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối* chứ không phụ thuộc vào đường đi.



2.2 Hệ nhiệt động với số hạt biến đổi

Quá trình chuyển pha luôn kèm theo sự thay đổi năng lượng

Năng lượng tự do Gibbs:

$$Z = H - TS$$

Trong đó, H – Enthalpy, S – Entropy, T – nhiệt độ tuyệt đối của hệ

Độ biến đổi năng lượng tự do:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

Ở đó ΔH và ΔS là biến đổi Enthalpy và Entropy

T = const
P = const

$\Delta Z < 0$: Phản ứng hóa học xảy ra

$\Delta Z = 0$: Hệ đạt trạng thái cân bằng

$\Delta Z > 0$: Phản ứng không xảy ra

Do Công, nhiệt
Khi số hạt biến đổi  Nội năng biến đổi
Và sự biến đổi số hạt

 Định luật nhiệt động thứ nhất có dạng:

$$dU = \delta Q + \delta A + \sum_k \mu_i dN_i$$

Từ đó, ta lần lượt có các biểu thức cho nội năng U , năng lượng tự do F , thế nhiệt động Gibbs và enthalpy H là:

Nội năng U:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_i dN_i$$

Năng lượng tự do F:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_i dN_i$$

Thế nhiệt động Gibbs

$$dZ = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_i dN_i$$

Enthalpy H:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_i dN_i$$

Từ đó suy ra ,thế hóa học μ của hạt i:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p}$$

Các đại lượng nhiệt động là:


$$U = Nf_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad Z = Nf_3(T, p)$$

$$F = Nf_2\left(T, \frac{V}{N}\right) \quad H = Nf_4\left(\frac{S}{N}, p\right)$$

Nếu hệ gồm nhiều hạt khác nhau,thì:

$$U = \sum_i N_i f\left(\frac{S_i}{N_i}, \frac{V_i}{N_i}, C_i\right)$$


$$Z = \sum_i N_i f(T, p, C_i)$$


$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right) = f(T, p, C_i)$$

Do đó: $Z = \sum_i \mu_i N_i$

Nhưng: U, H, F không thỏa đk đó

Xét hệ một thành phần $Z = N_i \mu_i$


$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

2.3 Phản ứng hóa học:

Phản ứng hóa học có dạng là: $aA + bB \rightarrow cC$

Biến đổi năng lượng tự do của phản ứng cho bởi

$$\Delta Z = cZ_c - aZ_a - bZ_b \quad (2.21)$$

Trong trường hợp các chất tham gia phản ứng đều ở trong pha khí và là lý tưởng:

$$Z_i = Z_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.22)$$

Trong đó, R là hằng số khí, Z_i^0 là năng lượng tự do của hạt ở trạng thái chuẩn và a_i là nồng độ nhiệt động hiệu dụng khi không ở trạng thái chuẩn

Thế (2.22) vào (2.21) ta được



$$\Delta Z = \Delta Z^0 + RT \ln \frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \quad (2.23)$$

Nếu hệ cân bằng thì $\Delta Z = 0$ và giá $a_i = a_{i(\text{eq})}$
trị

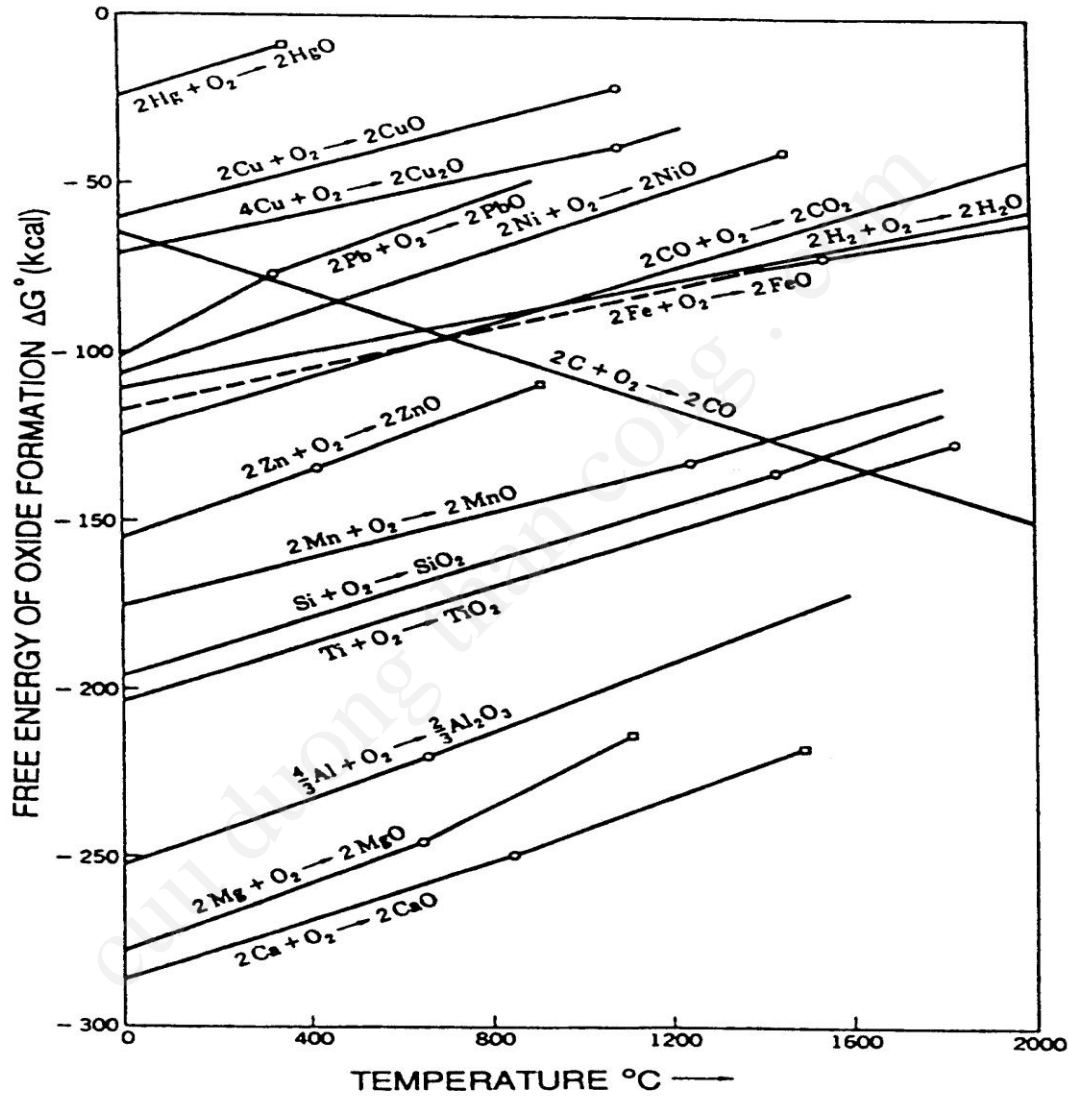
$$0 = \Delta Z^0 + RT \ln \left\{ \frac{a_{C(\text{eq})}^c}{a_{A(\text{eq})}^a a_{B(\text{eq})}^b} \right\} \xrightarrow{(1.2.23)} \Delta Z = RT \ln \left\{ \frac{(a_C / a_{C(\text{eq})})^c}{(a_A / a_{A(\text{eq})})^a \cdot (a_B / a_{B(\text{eq})})^b} \right\}$$

Mỗi số hạng $\frac{a_i}{a_{i(\text{eq})}} > 1$

Biểu diễn sự quá bão hòa của
hạt

$$\frac{a_i}{a_{i(\text{eq})}} < 1$$

Biểu diễn sự dưới bão hòa của
hạt



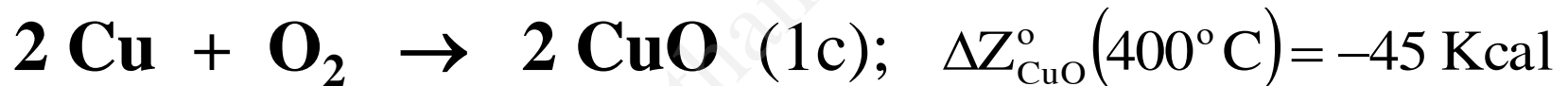
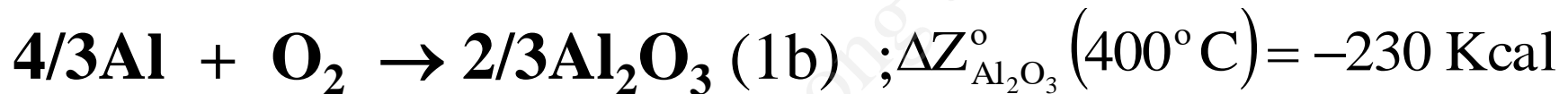
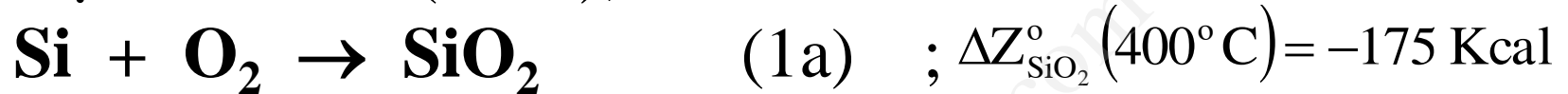
Đồ thị biểu diễn năng lượng tự do của một số hợp chất oxit theo nhiệt độ

Bài tập ví dụ:

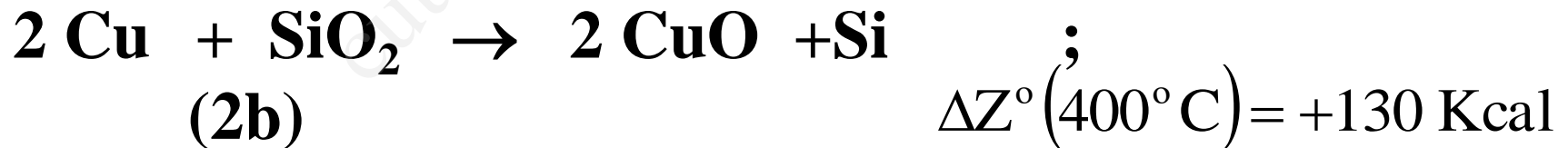
Cho hai kim loại dự tuyển là Cu và Al dùng để phủ lên SiO_2 – làm màng nối tiếp trong vi mạch điện tử. Theo anh (chị) thì kim loại nào được chọn để phủ? Biết rằng màng được phủ ở 400°C ?

Giải

Dựa vào hình (1.2.1), ta có



Trừ (1a) cho (1b) và cho (1c) ta nhận được SiO_2 :



Như vậy, phản ứng (2a) là có khả năng vì $\Delta Z^o < 0$ còn phản ứng (2b) là không có khả năng.

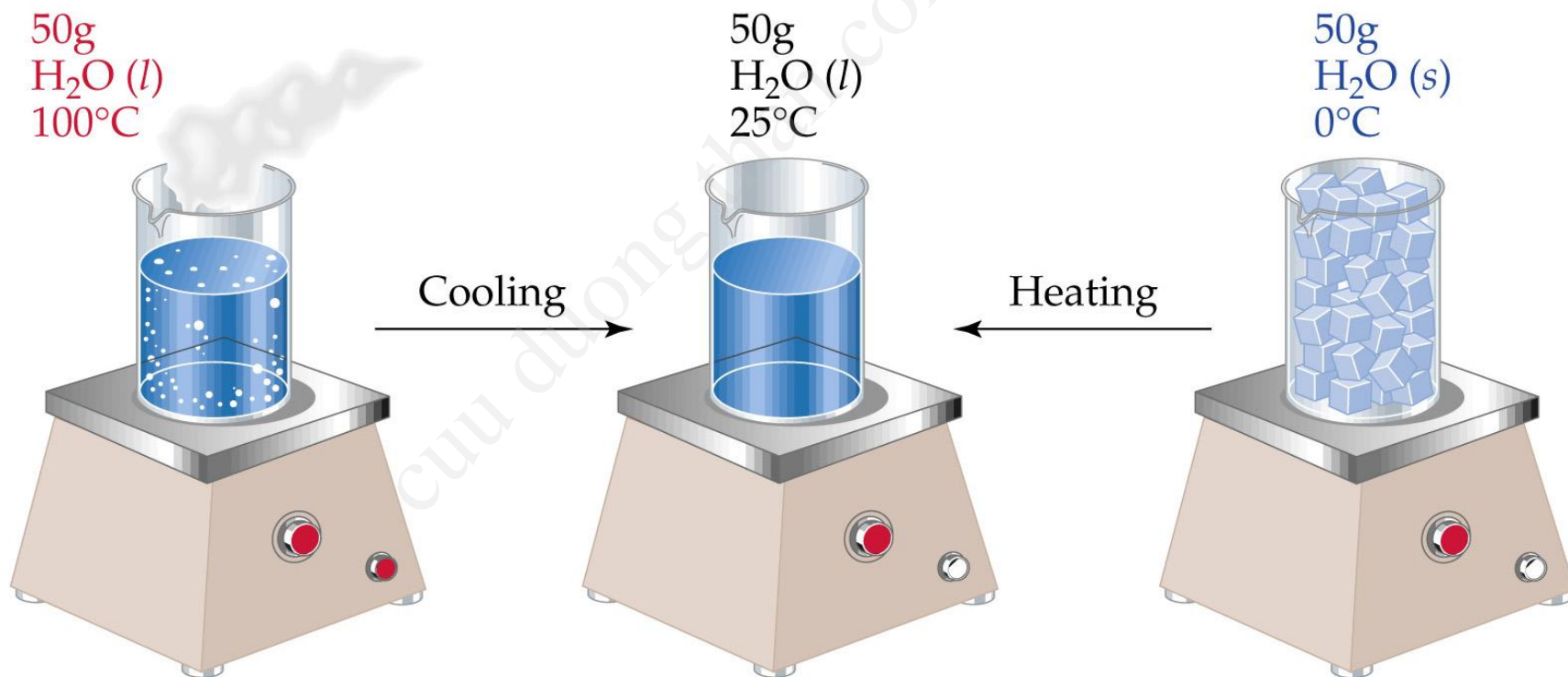
➤ Do đó, Al có khuynh hướng khử SiO_2 và để lại Si tự do.

➤ **Còn Cu không xảy ra phản ứng nên được dùng trong ứng dụng này.**

➤ Đối với Al sẽ được sử dụng để làm màng chắn khuếch tán bằng cách phủ thêm một lớp TiN hoặc W vào giữa SiO_2 và Al.

2.4 Sự chuyển pha:

Gồm các quá trình thay đổi trạng thái, thù hình, sự thành lập pha mới kèm theo sự thay đổi năng lượng tự do.



2.4.1 Các loại chuyển pha:

➤ **Chuyển pha loại 1:**

❑ Kết tinh từ pha lỏng

Ví dụ: Khi ta đúc thì kim loại chuyển từ trạng thái lỏng sang rắn

❑ Chuyển biến pha ở trạng thái rắn

➤ **Chuyển pha loại 2:**

Trạng thái vật chất chuyển từ dẫn điện sang siêu dẫn, sắt từ sang thuận từ,...

➤ **Chuyển pha loại 3 và cao hơn:** Thực nghiệm chưa quan sát được.


2.4.2 Chuyển pha loại 1

Khi chuyển pha, nếu các đạo hàm bậc nhất thể hóa học đột biến (tức thể tích $v = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$ và entropi $s = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$) thì được gọi là chuyển pha loại 1

Khi hai pha cân bằng:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$


$$d\mu_1(T, p) = d\mu_2(T, p)$$


$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T dp$$

Từ đó:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_2 - S_1)}{(\nu_1 - \nu_2)} \quad (2.34)$$

Vì:

$$d\mu_i = -S_i dT + \nu_i dp$$

Phương trình Clausius - Claypeyron

Qua một vài phép biến đổi đơn giản, ta thu được dạng khác của PT Clausius – Clapeyron như sau:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V} \quad (2.37)$$

Trong đó, L_{12} là nhiệt ẩn chuyển pha

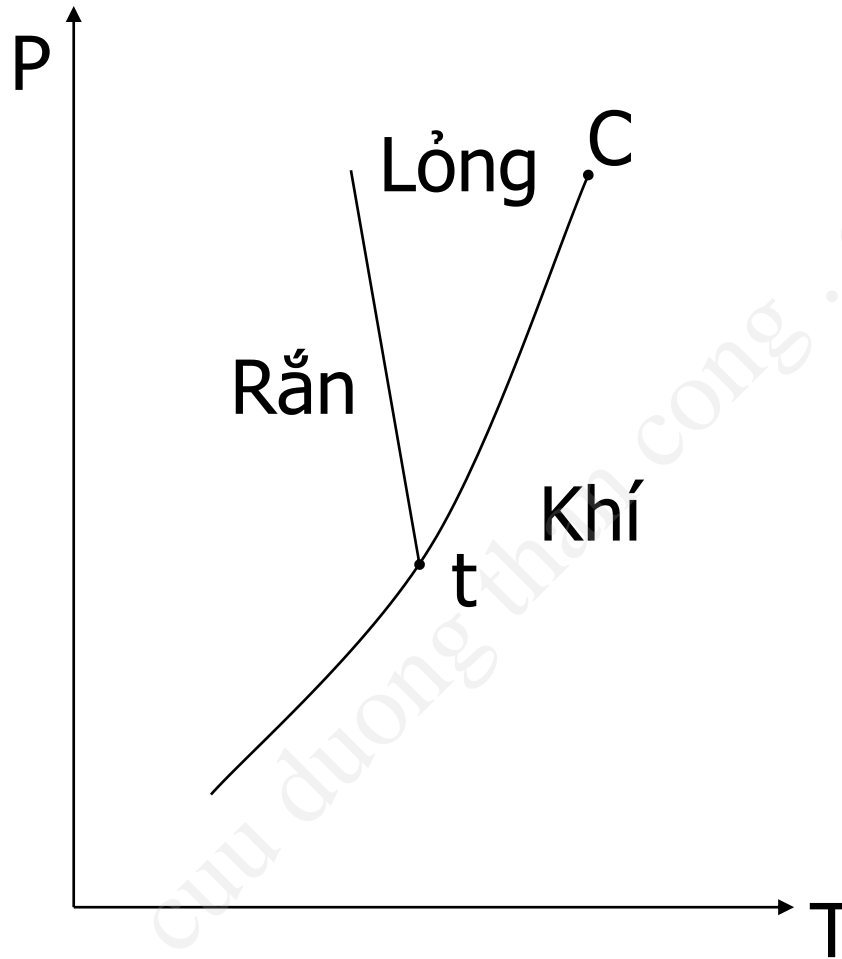
Nếu $L_{12} > 0$: xảy ra sự hấp thụ nhiệt

Nếu $L_{12} < 0$: xảy ra sự tỏa nhiệt

Trường hợp: V là thể tích 1mol thì L_{12} là nhiệt ẩn đối với 1 mol và nếu V là thể tích 1g thì L_{12} là nhiệt ẩn đối với 1g

Substance	Latent Heat Fusion kJ/kg	Melting Point °C	Latent Heat Vaporization kJ/kg	Boiling Point °C
<u>Alcohol, ethyl</u>	108	−114	855	78.3
<u>Ammonia</u>	339	−75	1369	−33.34
<u>Carbon dioxide</u>	184	−78	574	−57
<u>Helium</u>			21	−268.93
<u>Hydrogen</u>	58	−259	455	−253
<u>Lead</u>	24.5	327.5	871	1750
<u>Nitrogen</u>	25.7	−210	200	−196
<u>Oxygen</u>	13.9	−219	213	−183
<u>R134a</u>		−101	215.9	−26.6
<u>Toluene</u>		−93	351	110.6
<u>Turpentine</u>			293	
<u>Water</u>	334	0	2260	100

2.4.3 Chuyển pha đối với vật chất đơn giản



Hình: Giản đồ pha của vật chất tương tự nước.

t – điểm ba; C – điểm tới hạn.

Vật lý Màng mỏng

2.4.5 Tính gần đúng của áp suất hơi

Từ pt Clausius – Claypeyron (2.37) ta thay nhiệt ẩn chuyển pha L_{12} bằng nhiệt ẩn của sự bay hơi ΔH_v

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V}$$

Suy ra:

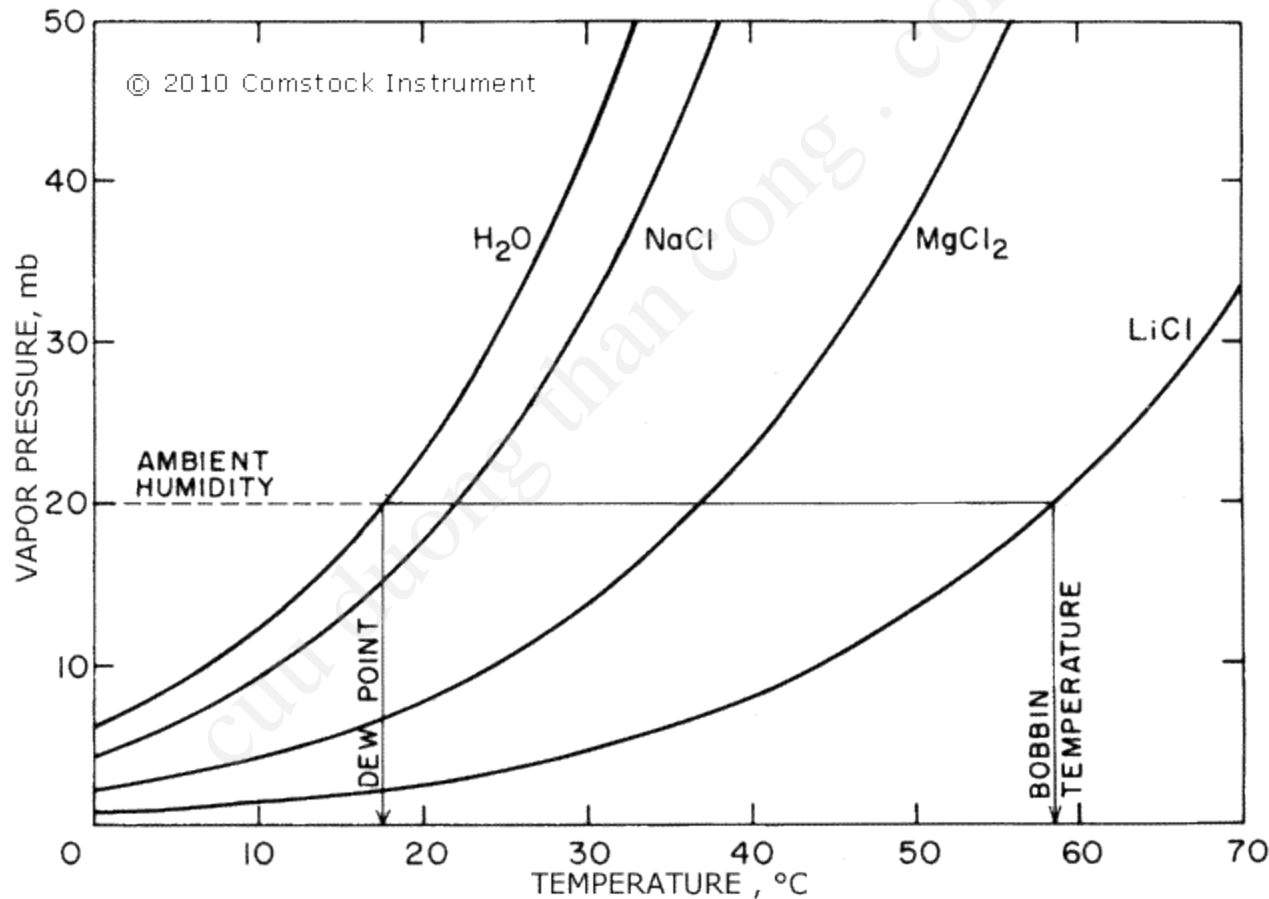
Phương Trình phụ thuộc áp suất hơi theo nhiệt độ

$$p_v = B \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right) \quad (2.39)$$

Trong đó, B là hằng số tích phân

Trong trường hợp **hệ gồm 2 pha**: Pha ngưng tụ (c) và pha hơi (v) thì **nhịệt ẩn chuyển pha** được tính bằng công thức sau:

$$\Delta H = \Delta H_v - \Delta H_c$$



Hình biểu diễn sự phụ thuộc áp suất hơi của một số chất theo nhiệt

Bài tập ví dụ

Nhiệt độ thăng hoa của TiF_4 là 284°C . Biết rằng ở nhiệt độ T, nhiệt ẩn của pha ngưng tụ và pha hơi lần lượt là

$$\Delta H_c = -1639 \text{ KJ} / \text{mol} \quad \Delta H_v = -1551 \text{ KJ} / \text{mol}$$

- a/ Viết phương trình của p_v tính bằng Pa theo nhiệt độ T (tính bằng K).
- b/ Tính p_v ở nhiệt độ phòng.
- c/ Tính áp suất để TiF_4 chuyển sang pha hơi.

Sinh viên tự giải

Phương pháp xây dựng giản đồ trạng thái

Phương pháp 1

Dựa vào định luật pha của Gibbs

$$F = m + 1 - \psi \quad (\text{trong điều kiện } p = \text{const})$$

Và giản đồ trạng thái gồm 2 trục: trục tung biểu thị nhiệt độ còn trục hoành biểu thị thành phần.

Trong hệ 2 thành phần, công thức biến đổi giữa chúng là:

$$\text{at}\%A = \frac{(\text{wt}\%A)/(\text{at.wt.A})}{\{(\text{wt}\%A)/(\text{at.wt.A})\} + \{(\text{wt}\%B)/(\text{at.wt.B})\}} \times 100\%$$

Ở đó, (at%A) là phần trăm nguyên tử của thành phần A; (wt%B) phần trăm khối lượng của thành phần B; (at.wt.A) là khối lượng nguyên tử A.

Ngược lại:

$$\text{wt\% A} = \frac{(\text{at\% A}) \times (\text{at.wt. A})}{\{(\text{at\% A}) \times (\text{at.wt. A})\} + \{(\text{at\% B}) \times (\text{at.wt. B})\}} \times 100 \%$$

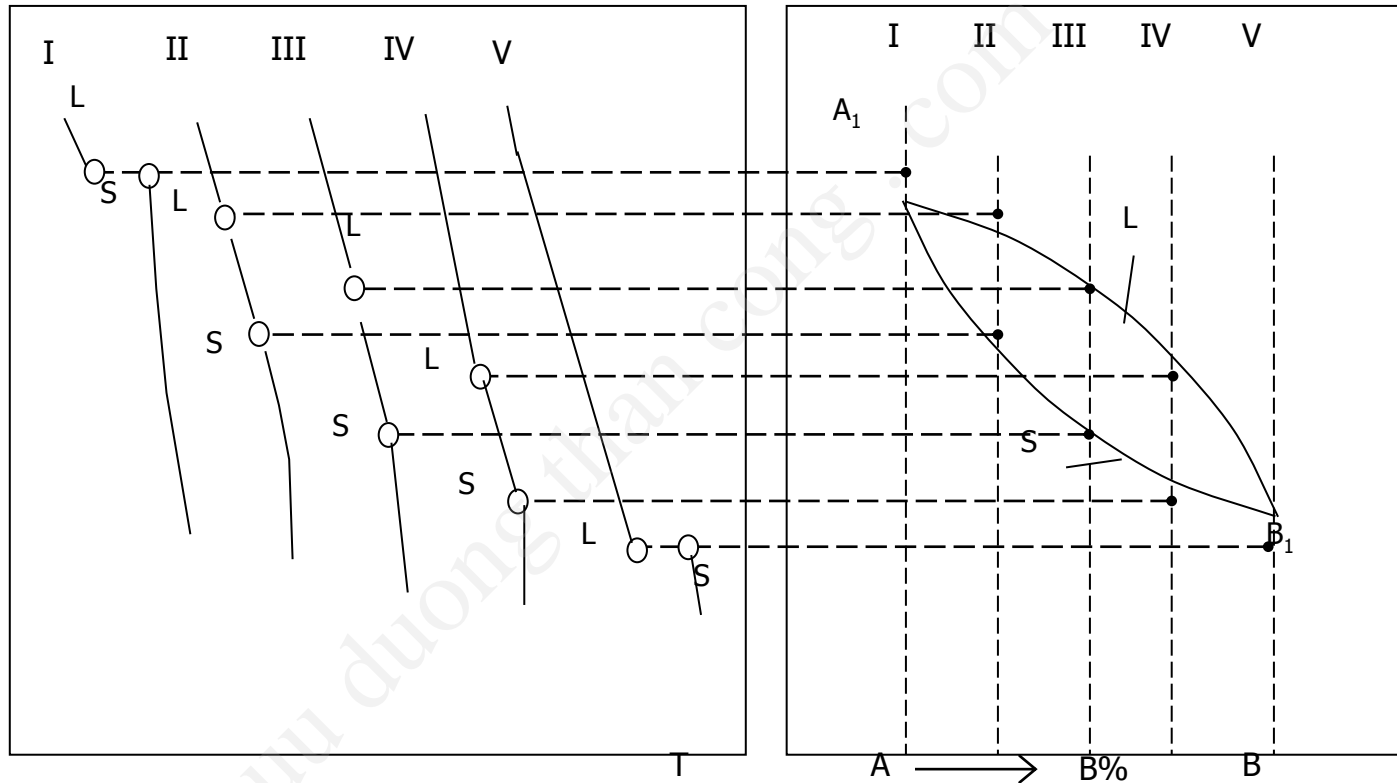
Giản đồ trạng thái được xác định bằng thực nghiệm như sau:

- Chế tạo các hợp kim có lượng thành phần A và B khác nhau.
- Ở mỗi hợp kim vừa chế tạo, người ta sẽ đi tìm nhiệt độ chuyển pha của nó.
- Làm tiếp tục như vậy ta sẽ thu được 1 bộ số liệu của nhiệt độ chuyển pha theo thành phần.
- Xác định các điểm trên đồ thị và nối lại ta được giản đồ trạng thái

Phương pháp 2

L: Điểm xác định nhiệt độ bắt đầu kết tinh hợp kim
S: Điểm xác định nhiệt độ kết thúc kết tinh

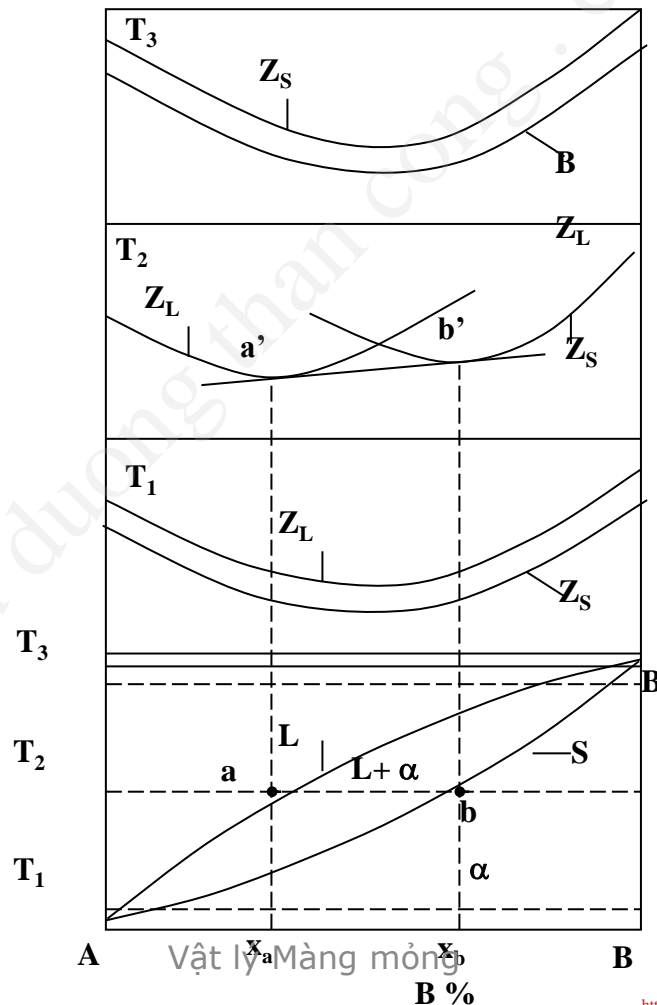
T



Sơ đồ xây dựng giản đồ trạng thái

**Phương pháp xây
 dựng giản đồ
 trạng thái cân
 bằng**

Ở trạng thái cân bằng, trong hệ chỉ có thể có các thành phần pha với năng lượng tự do cực tiểu tại nhiệt độ xác định



3. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Xem trong sách “Bài tập Vật lý Màng mỏng” – Lê Văn Hiếu, Phạm Văn Việt, 2011.

4. SỰ PHỦ MÀNG (DÉPOSITION)

4.1 Các phản ứng hấp phụ trên bề mặt thể rắn

4.2 Sự khuếch tán bề mặt

4.3 Nhiệt động học của sự tạo mầm

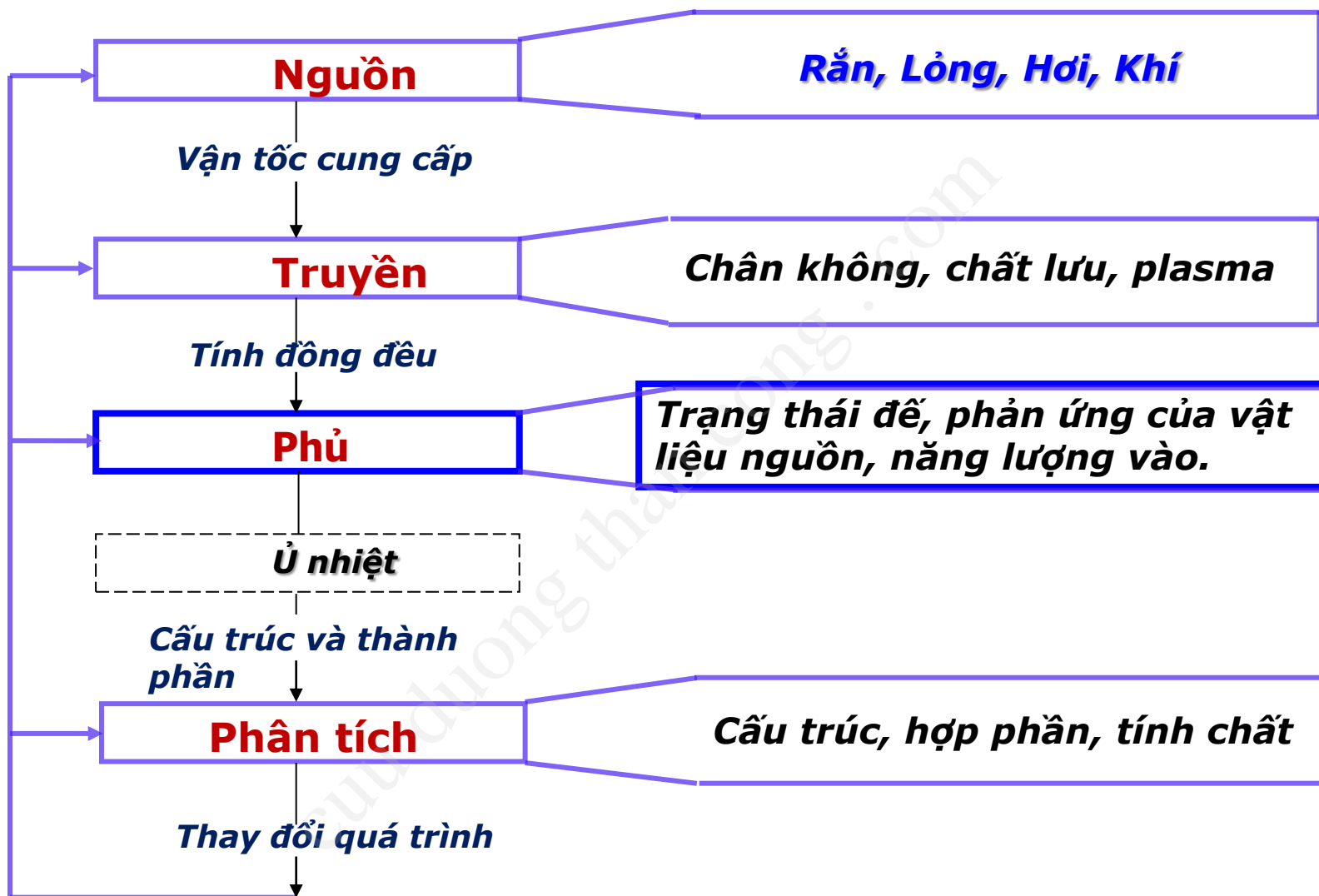
4.3.1 Sức căng bề mặt và áp suất bề mặt

4.3.2 Dạng cân bằng của tinh thể . Định lý Wulff

4.3.3 Vai trò của sức căng bề mặt khi thành lập pha hơi. Mầm đồng thể

4.3.4 Sự tạo mầm dị thể

4.4 Sự phát triển cấu trúc



Sơ đồ: Các bước tiến hành tạo màng mỏng.

Các phân bước trong phủ màng: 6 bước

- **Bước 1:** Phải hấp thụ trên bề mặt
- **Bước 2:** Khuếch tán trên một vài khoảng cách trước khi hợp nhất vào trong màng
- **Bước 3:** Phản ứng của các hạt hấp phụ với nhau và với bề mặt để thành lập liên kết của vật liệu màng.
- **Bước 4:** Sự kết tụ đầu tiên của vật liệu màng - Sự tạo mầm
- **Bước 5:** Phát triển cấu trúc hoặc hình thái học
- **Bước 6:** Tương tác khuếch tán xảy ra bên trong màng và với đế

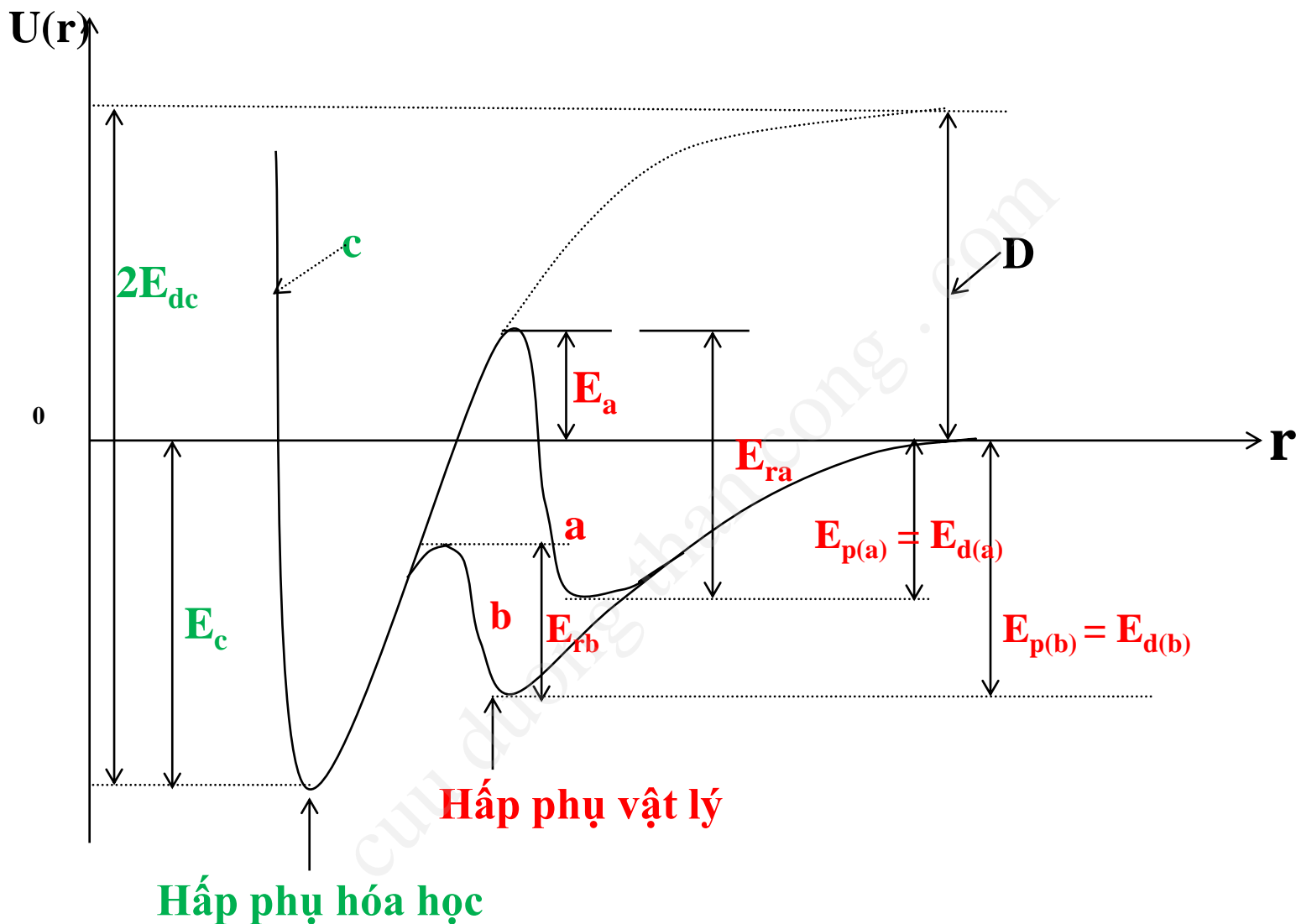
4.1 CÁC PHẢN ỨNG HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT THỂ RẮN

Hấp phụ: là quá trình trong đó các nguyên tử và phân tử đập vào và tương tác bên trong miền chuyển tiếp giữa pha khí với bề mặt để.

Có hai dạng hấp phụ:

Hấp phụ vật lý: Nếu hạt bị giãn ra hay bị uốn cong do liên kết giữa nó với bề mặt bằng lực Van-der-Waals, nhưng vẫn còn giữ nguyên thể.

Hấp phụ hoá học: Khi hạt bị biến đổi nguyên thể của nó do liên kết ion hay đồng hóa trị với nguyên tử để.



Hình 4.1.1. Thế năng tương tác của hạt hấp phụ với bề mặt thể rắn.

$$E_p \sim 3-8 \text{ Kcal/mol}, E_c \sim 30-200 \text{ Kcal/mol}$$

Vận tốc phản ứng

$$R_k = K_k n_s = K_k n_{s_0} \theta \quad (4.1.1)$$

Ở đó, R_k vận tốc phản ứng bề mặt thứ k trên 1 đơn vị diện tích bề mặt (mc/cm^2s)

K_k : hằng số vận tốc, s^{-1}

n_s : nồng độ mặt của chất phản ứng (mc/cm^2)

θ : phần bề mặt bị phủ bởi chất phản ứng

Từ phương trình Arrhenius

$$K_k = v_{0k} e^{-\frac{E_k}{RT}}$$

ở đó, v_{0k} là hằng số tần số hay hệ số của lũy thừa

E_k năng lượng kích hoạt phản ứng ($Kcal/mol$)

R : hằng số khí;

$$R = K.N = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg.K}^{-1} \times 6.023 \times 10^{23} = 8.32 \times 10^7 \text{ erg.K}^{-1} = 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Phương trình cân bằng khối lượng đối với hấp phụ:

$$J_i \delta (1 - \theta) = R_r + R_d = (K_r + K_d) n_{s_o} \theta \quad (4.1.3)$$

ở đó, J_i - dòng phân tử tới, [mc/cm²s]. (p, M, T là torr, gr, K.

Nếu p theo Pa, thì hệ số tỷ lệ bằng $2,63 \cdot 10^{20}$)

R_r vận tốc phản ứng hấp phụ hoá học

R_d vận tốc giải hấp

δ : xác suất bắt phân tử

Ở đây, chúng ta đã đưa vào một giả thuyết hợp lý là hấp phụ không xảy ra trên diện tích đã có hạt hấp phụ chiếm. Từ (4.1.3) ta có:

$$\theta = \frac{\frac{J_i \delta}{n_{os}}}{\frac{J_i \delta}{n_{os}} + K_r + K_d} \quad (4.1.4)$$

Đưa (2.1.4) vào (2.1.1):

$$R_r = K_r n_{OS} \theta = \frac{J_i \delta K_r}{\frac{J_i}{n_{OS}} + K_r + K_d} \quad (4.1.5)$$

Như vậy, **hệ số dính** chính xác trong phủ màng bằng:

$$S_c = \frac{R_r}{J_i} \quad (4.1.6)$$

ở đó, J_i - dòng phân tử tới,

R_r - vận tốc phản ứng hấp phụ hoá học

S_c phụ thuộc cả J_i và hằng số vận tốc $K_k(s^{-1})$; sự phụ thuộc đó có vai trò quan trọng đối với cấu tạo địa hình của màng CVD.

Trong trường hợp J_i bé và do đó bé, phương trình (2.1.5) được đơn giản (Weinberg, 1991):

$$R_r = \frac{J_i \delta}{1 + \frac{d}{K_r}} = J_i \left\{ \frac{\delta}{1 + \frac{\nu_{od}}{\nu_{or}} e^{\frac{E_r - E_d}{RT_s}}} \right\} = J_i \xi \quad (4.1.7)$$

Xác suất phản
ứng hấp phụ hóa
học

Khảo sát sự cân bằng giữa hấp thụ và giải hấp khi $\theta \ll 1$

➤ Vận tốc giải hấp:

$$R_d = k_d n_{os} \theta = n_{os} \theta v_d \exp(-E_d/RT_s)$$

➤ Khi $\theta \ll 1$ thì từ (2.1.7) ta có vận tốc hấp thụ hóa học

$$R_r = J_i S_c$$

➤ Số phân tử trên 1 cm² diện tích bề mặt:

$$n_{os} \theta v_d e^{\frac{-E_d}{RT_s}} = J_i S_c$$

Hay:

$$\theta = J_i S_c v_d^{-1} n_{os}^{-1} e^{\frac{E_d}{RT_s}} \quad (4.1.11)$$

Vì một lớp đơn nguyên tử với 293K có $n_{so} = 5.10^{14} \text{ cm}^{-2}$, nên:

$$\theta = 7.10^7 S_c p (MT)^{-1/2} v_d^{-1} e^{\frac{E_d}{RT_s}} \quad (4.1.12)$$

Ở đó T – nhiệt độ khí, T_s – nhiệt độ bề mặt, p(Torr).

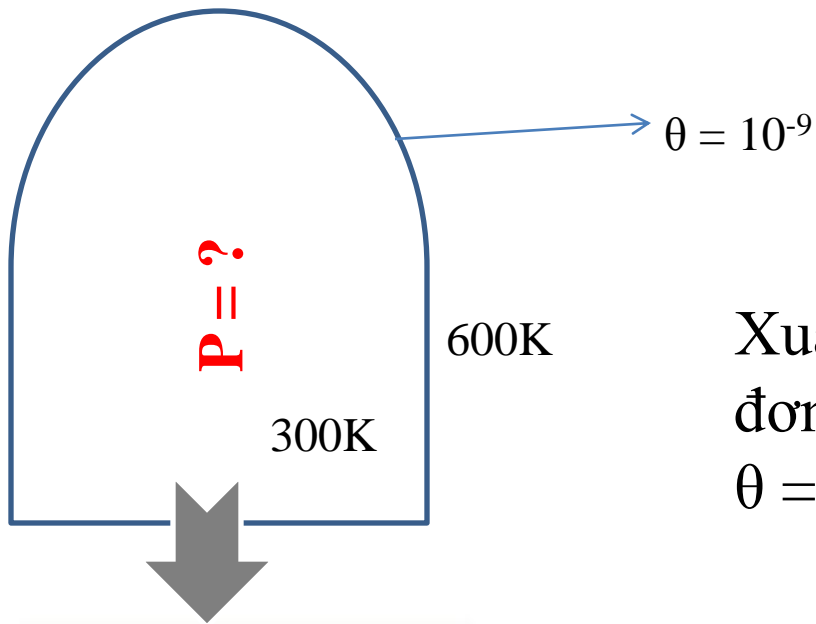
Từ pt (4.1.12) ta có nhận xét:

- 1. PT (4.1.12) xác định lượng khí cực đại có thể hấp phụ vật lý ở nhiệt độ phòng*
- 2. Nếu E_d lớn hơn thì cần tăng T_s để khí bắt đầu giải hấp*
- 3. Khi nhiệt độ thấp, thì θ trở nên lớn, ngay cả khi E_d nhỏ như trường hợp hấp phụ vật lý.*

Bài tập áp dụng

Để giải hấp hơi nước hấp phụ vật lý trên thành buồng chân không còn lại cỡ 10^{-9} lớp đơn, người ta dùng phương pháp đốt nóng buồng và hút chân không. Nếu đốt ở 600K thì áp suất tới hạn của buồng bằng bao nhiêu, biết năng lượng giải hấp $E_d = 4 \text{ Kcal/mol}$; hệ số dính $S_c = 1$ và nhiệt độ khí trong buồng chân không là 300K?





Bài giải

Xuất phát từ công thức xác định số lớp đơn

$$\theta = 7.10^7 S_c \cdot p(\text{MT})^{-1/2} \nu_d^{-1} e^{Ed/RT_s}$$



$$p = \frac{\theta(MT)^{1/2} \nu_d}{7.10^7 e^{Ed/RT_s}} = \frac{10^{-9} (18.300)^{1/2} \cdot 10^{13}}{7.10^7 e^{4/(2 \cdot 10^{-3} \cdot 600)}}$$

Suy ra $p = 3,75 \cdot 10^{-4}$ torr



4.2 SỰ KHUẾCH TÁN BỀ MẶT

Sự khuếch tán bề mặt là một trong những phương thức quan trọng của cấu trúc màng, vì nó cho phép các hạt hấp phụ tìm đến lẫn nhau, tìm đến vị trí hoạt hoá nhất, hoặc tìm đến vị trí epitaxy.

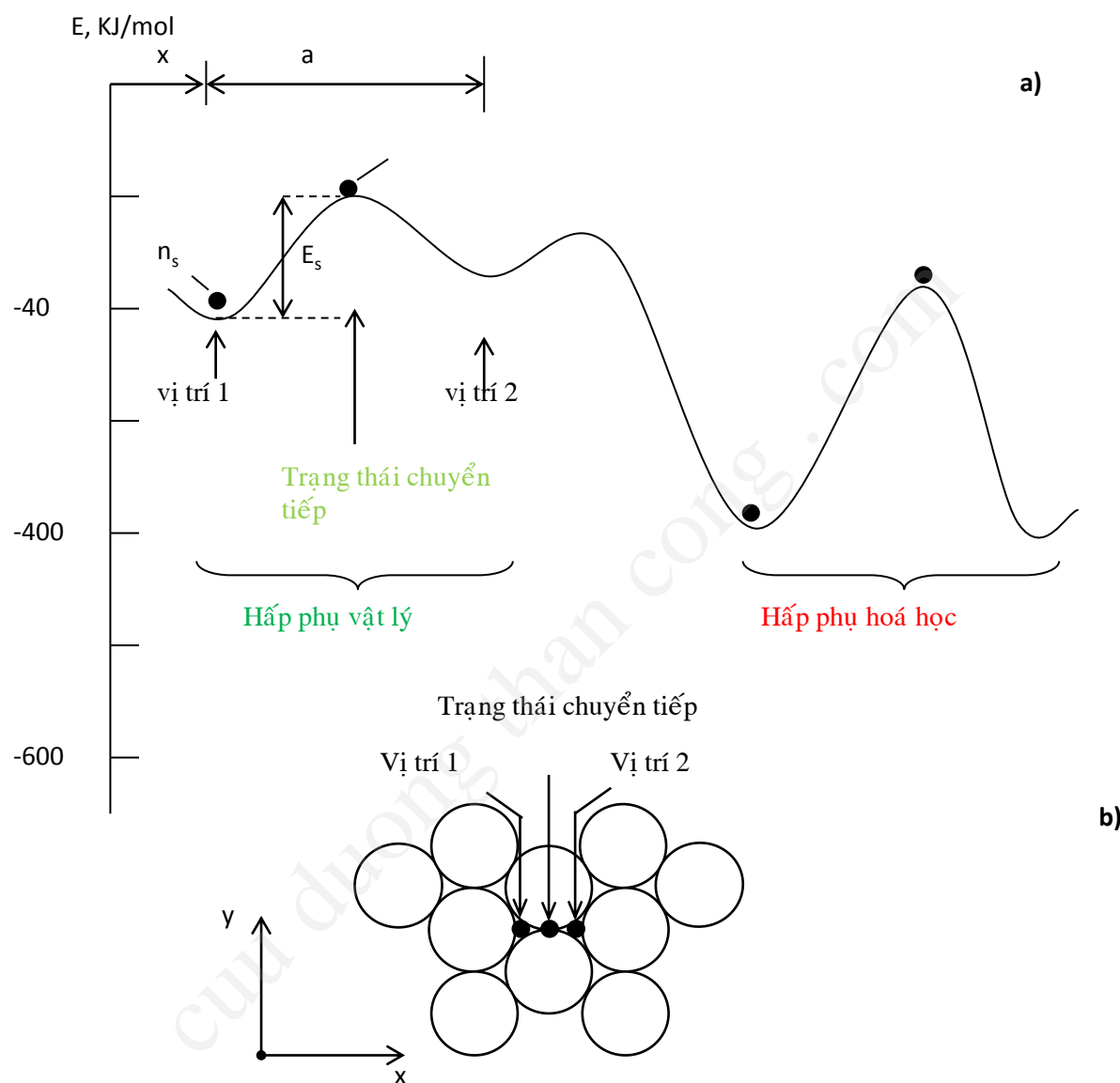
4.2.1 VẬN TỐC KHUẾCH TÁN BỀ MẶT

Xét thông lượng của chất bị hấp phụ J_s (phan tu/cm².s) đi ngang qua hàng rào E_s giữa hai vị trí 1 và 2 theo hướng x của hình 4.2.1b.

Nếu khoảng cách giữa hai vị trí là a, thì vận tốc dịch chuyển ngang qua hàng rào bằng trạng thái chuyển tiếp của phân tử trên 1 đơn vị diện tích bề mặt bằng:

$$R_s = \frac{J_s}{a} \quad (\text{mc/cm}^2.\text{s}) \quad (4.2.1)$$

Chất lý Màng mỏng



Hình 2.2.1: Sự khuếch tán bề mặt

a/Sự phụ thuộc của thế năng theo x dọc theo bề mặt.
b/Vị trí hấp phụ điển hình trên mạng bề mặt.

Vật lý Màng mỏng

Khi chất bị hấp phụ là khí 2 chiều trong cân bằng nhiệt. Áp dụng hàm phân bố Maxwell – Boltzmann, pt (4.2.1) thành

$$R_s = \frac{1}{4} n_s^+ \frac{\bar{c}}{a} = \frac{n_s^+}{a} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} \quad (4.2.2)$$

Ở đó, n_s^+ (mc/cm^2) là nồng độ mặt của chất bị hấp phụ trong trạng thái chuyển tiếp

Và $J_s = \frac{1}{4} n_s^+ \bar{c}$ là số phân tử 3 chiều đập lên 1 đvdt bề mặt trong 1 giây.

Theo Boltzmann, hàm phân bố của n_i hạt có mức năng lượng gián đoạn ϵ_i có dạng:

$$n_i = C \cdot \exp(-\beta \epsilon_i)$$

Ở đó, C - hằng số được xác định từ đk chuẩn hóa; $\beta = 1/kT$.

Nếu hệ có N hạt trong thể tích V với năng lượng toàn phần U thì:

$$N = \sum_{i=1}^m n_i = C \sum_{i=1}^m e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (4.2.3a)$$

$$U = \sum_{i=1}^m n_i \varepsilon_i = C \sum_{i=1}^m \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (4.2.3b)$$

Lấy vi phân (4.2.3a) theo dC và $d\beta$ với N và ε_i không đổi:

$$dC \sum_{i=1}^m e^{-\beta \varepsilon_i} - d\beta C \sum_{i=1}^m \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = 0$$

hay $\frac{dC}{C} = \frac{U}{N} d\beta$

Từ đó $C = \exp(-U/KT)$, ở đó $R = kN_A$ – hằng số khí. Như vậy:

$$N = e^{-\frac{U}{KT}} \sum_{i=1}^m e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (4.2.3c)$$

Đại lượng $Z = \sum_{i=1}^m e^{-\beta \varepsilon_i}$

Được gọi là tổng trạng thái của hệ, hay “hàm phân bố” của hệ.

Nếu $g_i(\epsilon)$ là số trạng thái tương ứng với một hệ năng lượng ϵ_i thì:

$$Z = \sum_{i=1}^m g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Năng lượng toàn phần của mỗi phân tử đó:

$$\epsilon_i = \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_t \quad (4.2.5)$$

Ở đó, ϵ_r là năng lượng quay, ϵ_v là năng lượng dao động và ϵ_t là năng lượng chuyển động tịnh tiến của phân tử

Đưa (4.2.5) vào (4.2.3c) ta nhận được:

$$\frac{n_s^+}{n_s} = \frac{Z_r^+ Z_v^+ Z_t^+}{Z_r Z_v Z_t} e^{-\frac{E_s}{RT}} \quad (4.2.6)$$

Ở đó, $Z_r, Z_r^+; Z_v, Z_v^+$ và Z_t, Z_t^+ là tổng trạng thái của chuyển động quay, dao động và tịnh tiến của phân tử ở vị trí hấp phụ và vị trí chuyển tiếp tương ứng.

$E_s = E_{n_s^+} - E_{n_s}$ là thế năng giữa trạng thái hấp phụ (n_s) và trạng thái chuyển tiếp (n_s^+)

Áp dụng vật lý thống kê lượng tử, ta suy ra các giá trị Z_a^+ , Z_v , Z_v^+ , Z_r , Z_r^+ và Z_t đều mang giá trị là 1.

Do đó, (4.2.6) trở thành:

$$n_s^+ = n_s Z_t^+ e^{-E_s/RT} \quad (4.2.8)$$

Và

$$Z_t^+ = a \frac{\sqrt{2\pi M k T}}{h} \quad (4.2.9)$$

Thay (4.2.8) và (4.2.9) ta thu được phương trình của vận tốc khuếch tán:

$$R_s = n_s \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-E_s/KT} = n_s v_{os} e^{-E_s/KT} = n_s k_s \quad (4.2.10)$$

Với $k_s = v_{os} e^{-\frac{E_s}{RT}}$

Vậy:
$$\mathbf{R_s = n_s v_k e^{\frac{-E_s}{KT}}} \quad (4.2.11)$$

4.2.2 ĐỘ DÀI KHUẾCH TÁN VÀ HỆ SỐ KHUẾCH TÁN

Dưới tác động của nhiệt độ, các nguyên tử trong tinh thể luôn luôn chuyển động ngẫu nhiên. Giả sử một nguyên tử nào đó có N_o lần đổi chỗ.

Gọi $\vec{\Lambda}_{N_o}$ là vector nối vị trí ban đầu và vị trí cuối cùng của nguyên tử đó, còn \vec{r}_i là vector ứng với bước nhảy thứ i .

Khi đó:

$$\vec{\Lambda}_{N_o} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_{N_o} = \sum_1^{N_o} \vec{r}_i$$

Bình phương hai vế của phương trình trên ta thu được:

$$\vec{\Lambda}_{N_o} \vec{\Lambda}_{N_o} = \sum_{i=1}^{N_o} \vec{r}_i \vec{r}_i + 2 \sum_{i=1}^{N_o-1} \vec{r}_i \vec{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{N_o-2} \vec{r}_i \vec{r}_{i+2} + \dots$$

$$\vec{\Lambda}_{N_o} \vec{\Lambda}_{N_o} = \sum_{i=1}^{N_o} \vec{r}_i \vec{r}_i + 2 \sum_{j=1}^{N_o-1} \sum_{i=1}^{N_o-j} \vec{r}_i \vec{r}_{i+j}$$

Gọi $\theta_{i,i+j}$ là góc giữa 2 vectơ \vec{r}_i và \vec{r}_{i+j} thì:

$$\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j} = |\vec{r}_i| |\vec{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}$$

Nếu xem rằng, trong mạng tinh thể mọi độ di của vectơ bước nhảy đều bằng khoảng cách gần nhất giữa hai vị trí 1 và 2 trên hình (4.2.1), tức là a , thì:

$$\Lambda_{N_o}^2 = N_o a^2 \left(1 + \frac{2}{N_o} \sum_{j=1}^{N_o-1} \sum_{i=1}^{N_o-j} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$

Từ đó, **độ dài khuếch tán** bằng:

$$\Lambda = \Lambda_{N_o} = a\sqrt{N_o} = a\sqrt{K_s t} \quad (4.2.12)$$

ở đó t - thời gian để nguyên tử thực hiện N_o bước nhảy.



a/ Gọi t là thời gian giữa hấp phụ và bị lấp đi bằng một lớp đơn phủ tiếp theo.

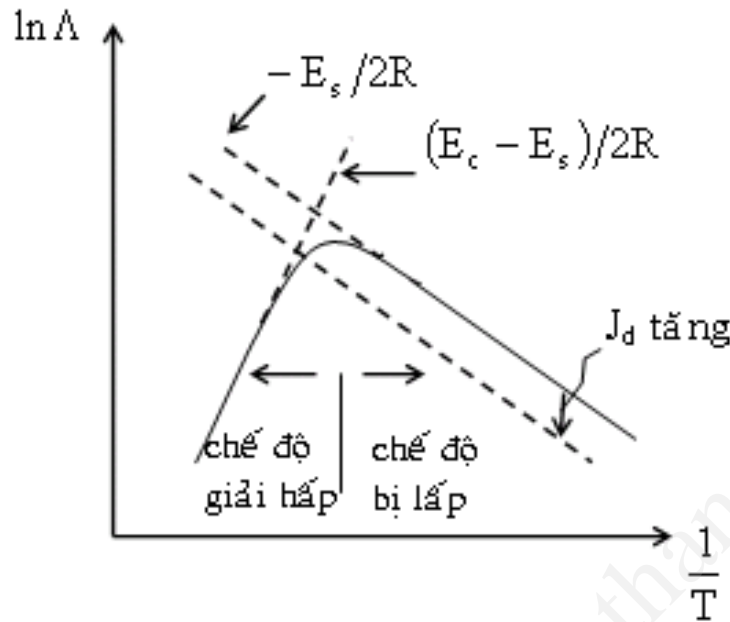
$$t = \frac{n_0}{J_r} \quad (4.2.13)$$

Ở đó, n_0 – vị trí hấp phụ/cm², J_r dòng hạt hấp phụ, mc/cm².s

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os} n_0}{J_r}} e^{-\frac{E_s}{2RT}}$$

Như vậy, Λ tăng lũy thừa với T . Tính chất đó xuất hiện như đường thẳng với độ dốc âm - $E_s/2R$ trên đồ thị Arrhenius: $\ln \Lambda$ theo $1/T$ (hình 2.2.2).

Đồ thị Arrhenius: $\ln \Lambda$ theo $1/T$ (hình 4.2.2).



Hình 4.2.2. Tính chất của độ dài khuếch tán bề mặt Λ theo nhiệt độ để T

Cực đại của Λ tương ứng với T lúc bắt đầu tái – bay hơi của màng.

Λ dài sẽ dẫn đến màng phẳng, mịn hơn, đồng nhất hơn và sai hỏng trong tinh thể.

Do đó, thực nghiệm đã tìm thấy chất lượng của màng cao nhất đúng tại thời điểm tái – bay hơi.

b/ Nếu t là thời gian sống của hạt hấp phụ

$$t = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{v_{oc}} e^{E_c / RT} \quad (4.2.15)$$

Kết hợp với pt (4.2.10)

$$R_s = n_s \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-E_s / RT} = n_s v_{os} e^{-E_s / RT} = n_s k_s$$

Thế vào (4.2.12), Suy ra:

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os}}{v_{oc}}} e^{\frac{(E_c - E_s)}{2RT}} \quad (4.2.16)$$

➤ Sự khuếch tán bề mặt có thể biểu diễn dưới dạng phương trình truyền:

$$J_s = -D \frac{dn_s}{dx} \quad (4.2.17)$$

J_s và n_s được lấy theo đơn vị diện tích bề mặt: mc/cm.s và mc/cm² tương ứng. D cũng có đơn vị cm²/s như trong trường hợp khuếch tán thể tích.

➤ Trong trường hợp khuếch tán thể tích:

$$D = \frac{1}{4} \bar{c} l \quad (4.2.18)$$

Khoảng đường tự do trung bình l ở đây là khoảng cách nhảy a , còn vận tốc trung bình sẽ là $K_s a$. Từ đó:

$$D = \frac{1}{4} K_s a^2 \quad (4.2.19)$$

Và $\Lambda = a \sqrt{K_s t} = 2 \sqrt{D t}$ (4.2.20)

Dùng phương trình (4.2.10) đối với K_s , chúng ta có thể biểu diễn D theo dạng Arrhennuis:

$$D = \frac{1}{4} v_{os} a^2 e^{-E_s/RT} \quad (4.2.21)$$

D thường liên quan đến đại lượng thực nghiệm về sự khuếch tán của hạt hấp phụ, trong lúc đó Λ là đại lượng liên quan đến quá trình phủ màng mỏng.



4.2.3 NGUYÊN LÝ BOLTZMANN

$$\frac{n_s^+}{n_s} = \frac{Z_a^+ Z_v^+ Z_t^+}{Z_r Z_v Z_t} e^{-\frac{E_s}{RT}} \quad (4.2.6)$$

Ở đó, là tổng trạng thái của chuyển động quay, dao động và tịnh tiến của phân tử ở vị trí hấp thụ và vị trí chuyển tiếp tương ứng; $E_s = (E^+ - E^-)$ - thế năng giữa trạng thái hấp phụ (n_s) và trạng thái chuyển tiếp (n_s^+)

Bây giờ ta hãy triển khai hệ thức đối với trường hợp khuếch tán bề mặt.

Đối với hệ cân bằng, giá trị thế hoá học μ của tất cả các thành phần đều bằng nhau. Như vậy, đối với phản ứng - kích hoạt khuếch tán, $\mu = \mu^+$ và từ

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

Vật lý Màng mỏng



$$\ln\left(\frac{p^+}{p}\right) = \ln\left(\frac{n_s^+}{n_s}\right) = -\frac{(\mu^{o+} - \mu^o)}{RT} = -\frac{\Delta Z^o}{RT} \quad (4.2.22)$$

Khi cân bằng, vận tốc phản ứng thuận bằng vận tốc phản ứng nghịch và đối với phản ứng bậc nhất này, chúng ta có:

$$R_s = R_{-s} \text{ hay } n_s K_s = n_s^+ K_{-s} \quad (4.2.23)$$



Hằng số cân bằng:

$$K = \frac{K_s}{K_{-s}} = \frac{n_s^+}{n_s} = e^{-\frac{\Delta Z^o}{RT}} \quad (4.2.24)$$

Dùng định nghĩa năng lượng tự do Gibbs: $Z = U + pV - TS$, chúng ta có thể viết:

$$\Delta Z^o = \Delta U^o + p^o \Delta V^o - T \Delta S^o \quad (4.2.25)$$

Đưa vào (4.2.25) vào (4.2.24) ta có:

$$\frac{n_s^+}{n_s} = e^{-\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot e^{\frac{-E_s}{RT}}$$

So sánh pt trên với (4.2.6) chứng tỏ rằng,

$$\Delta S^0 = -R \ln \left\{ \frac{Z_r^+ Z_v^+ Z_t^+}{Z_r Z_v Z_t} \right\} \quad (4.2.27)$$

Kết quả này tương đương với biểu thức biểu diễn mối liên hệ giữa entropy với xác suất trạng thái trong nhiệt động thống kê:

$$S = k \ln \Omega \quad (4.2.28)$$

ở đó, k -hằng số Boltzmann; Ω -số trạng thái lượng tử. Theo biểu thức này, entropy của hệ sẽ tỷ lệ với \ln của số trạng thái vi mô có thể có của hệ.

4.3 NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA SỰ TẠO MÀM

4.3.1 SỨC CĂNG BỀ MẶT VÀ ÁP SUẤT BỀ MẶT

Đại lượng σ được gọi là sức căng mặt ngoài giữa 2 pha (Nó bằng lực bề mặt trên 1 đơn vị độ dài trên bề mặt (dyn/cm)), hay năng lượng tự do trên một đơn vị bề mặt:

$$\sigma = \frac{dF_{\Sigma}}{d\Sigma} \quad (4.3.1)$$

Khi bỏ qua hiện tượng bề mặt, điều kiện cân bằng của hai pha có cùng một vật chất là:

$$T' = T''; \quad p' = p''; \quad \mu' = \mu'' \quad (4.3.3)$$

Có thể chứng minh được rằng, nếu tính đến hiện tượng bề mặt, thì điều kiện cân bằng hai pha cũng là:

$$T' = T''; \quad \mu' = \mu''$$

Vật lý Màng mỏng

Còn áp suất trong hai pha?

Hãy tìm điều kiện cân bằng đó trong hệ lỏng (') và hơi (''), xuất phát từ điều kiện năng lượng tự do cực tiểu khi $T, V = \text{const}$.

Năng lượng tự do của hệ gồm chất lỏng, hơi và bề mặt phân cách giữa chúng, khi T và μ của hai pha giống nhau

$$dF = -p'dV' - p''dV'' + \sigma d\Sigma \quad (4.3.4)$$

Khi cân bằng, $dF = 0$:

$$\sigma d\Sigma - p'dV' - p''dV'' = 0$$

Vì rằng $V' + V'' = V = \text{const}$, thì:

$$p' = p'' + \sigma \frac{d\Sigma}{dV'} \quad (4.3.5)$$

Đại lượng $d\Sigma/dV'$ là độ cong của bề mặt phân cách 2 pha.

❑ Trong trường hợp mặt cầu:

$$\frac{d\Sigma}{dV'} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}$$

(r được tính là dương, nếu độ cong của bề mặt hướng vào pha (')).

❑ Trong trường hợp bề mặt tùy ý:

$$\frac{d\Sigma}{dV'} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

ở đó r_1 và r_2 – những bán kính chủ yếu của độ cong bề mặt.

Như vậy, khi cân bằng giữa giọt lỏng hình cầu (') với hơi (') thì hệ thức giữa áp suất p' trong giọt và áp suất p'' trong hơi có dạng:

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r} \quad (4.3.6)$$

➡ Bề mặt phân cách 2 pha (giọt-hơi) có tồn tại sự đột biến áp suất, bằng $2\sigma/r$

Đại lượng $\sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ hay $\frac{2\sigma}{r}$ được gọi là áp suất bề mặt
Vật lý Màng mỏng hay áp suất Laplace

❑ Trong trường hợp mặt phẳng ($r \rightarrow \infty$), áp suất bề mặt bằng không và điều kiện cân bằng cơ học trùng với điều kiện không tính hiệu ứng bề mặt:

$$p' = p''$$

Theo định nghĩa, σ là năng lượng trên 1 đơn vị diện tích bề mặt cần thiết để tách tinh thể, tức để cắt đứt các mối liên kết trên bề mặt. Cho nên chúng ta có thể viết:

$$\sigma = E_{lk} \left(\frac{Z_s}{Z} \right) N_s$$

ở đó, E_{lk} - năng lượng liên kết thể tích; Z_s/Z - số liên kết tương đối bị cắt đứt (trên một nguyên tử bề mặt) do tách tinh thể. N_s - mật độ nguyên tử mặt.

Nếu phân loại theo vật liệu: kim loại có σ cao hơn σ của các oxide, hợp chất halogen kiềm, sulfide và vật liệu hữu cơ.

Cao nhất thường là kim loại chuyển tiếp;

thấp nhất thường là kim loại kiềm, kim loại hóa trị 2, á kim, khí trơ. Đối với các chất hữu cơ, $\sigma < 100 \text{ erg/cm}^2$. năng lượng bề mặt giảm rất ít với nhiệt độ. $d\sigma/dT \approx -0.05 \text{ erg/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$. ($1\text{J/m}^2 = 10^3 \text{ erg/cm}^2$).

4.3.2 DẠNG CÂN BẰNG CỦA TINH THỂ . ĐỊNH LÝ WULFF

Wulff: Xuất phát từ điều kiện cân bằng tổng quát của hệ với T và $V = \text{constan}$.

$$\delta F = 0, \delta^2 F > 0 \quad (4.3.7)$$

Vi phân năng lượng tự do của hệ:

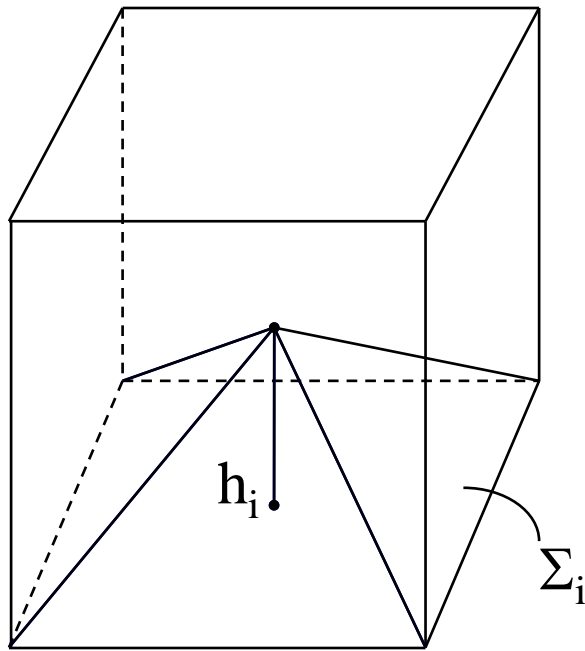
$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sum_i \sigma_i d\Sigma_i \quad (4.3.8)$$

ở đó Σ_i – diện tích của mặt tinh thể thứ i ; σ_i – năng lượng mặt ngoài riêng của nó. Khi cân bằng:

$$\sum_i \sigma_i d\Sigma_i - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = 0$$

vì $V_1 + V_2 = V = \text{const.}$, nên:

$$\sum_i \sigma_i d\Sigma_i - (p_1 + p_2) dV_1 = 0 \quad (4.3.9)$$



Hình 4.3.1: Hình ảnh mô phỏng thể tích của tinh thể

Rõ ràng rằng:

$$V_1 = \frac{1}{3} \sum_i \Sigma_i h_i \quad \text{và} \quad dV_1 = \frac{1}{3} \sum_i (\Sigma_i dh_i + h_i d\Sigma_i) \quad (4.3.10)$$

Mặt khác, trong gần đúng bậc 2, biến đổi thể tích dV_1 bằng sự dịch chuyển bề mặt Σ_i trên sự biến đổi độ cao dh_i :

$$dV_1 = \sum_i \Sigma_i dh_i \quad (4.3.11)$$

Từ (4.3.10) và (4.3.11) suy ra:

$$\sum_i \Sigma_i dh_i = \frac{1}{2} \sum_i h_i d\Sigma_i$$

$$\text{Do đó: } dV_1 = \sum_i \Sigma_i dh_i = \frac{1}{2} \sum_i h_i d\Sigma_i \quad (4.3.12)$$

Đưa (4.3.12) vào (4.3.9) ta có:

$$\sum_i \left[\sigma_i - \frac{1}{2} (p_1 - p_2) h_i \right] d\Sigma_i = 0 \quad (4.3.13)$$

Vì $d\Sigma_i$ là độc lập, nên từ (2.3.13) ta nhận được điều kiện cân bằng cơ học:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma_i}{h_i}$$

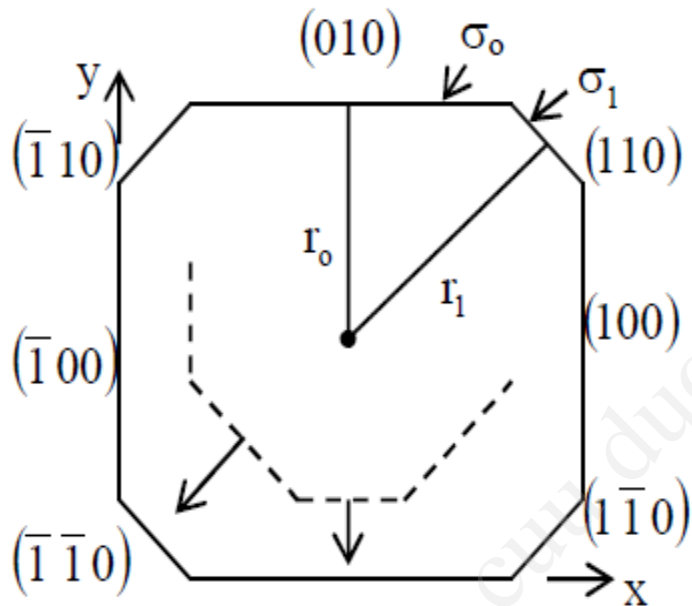
$$(i = 1, 2, \dots, n) \quad (4.3.14)$$

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma_i}{h_i} \Rightarrow \frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_n}{h_n} = \text{const.} = W \quad (4.3.15)$$

hay

$$h_1 : h_2 : h_3 : \dots : h_n = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \dots : \sigma_n$$

(Định Lý Wulff)



Đối với vi tinh thể này σ_1 trên mặt lớn hơn 20% so với σ_0 trên mặt, vì $r_1 = 1,2 r_0$

Với những mặt $\sigma_i/h_i > W$, thì chúng sẽ bay hơi hay nóng chảy, còn với $\sigma_i/h_i <$

W thì những mặt này sẽ tăng trưởng. Vận tốc tăng trưởng u_i của tinh thể (khi gần cân bằng) theo hướng trực giao với mặt tinh thể sẽ tỷ lệ với σ_i của mặt đó:

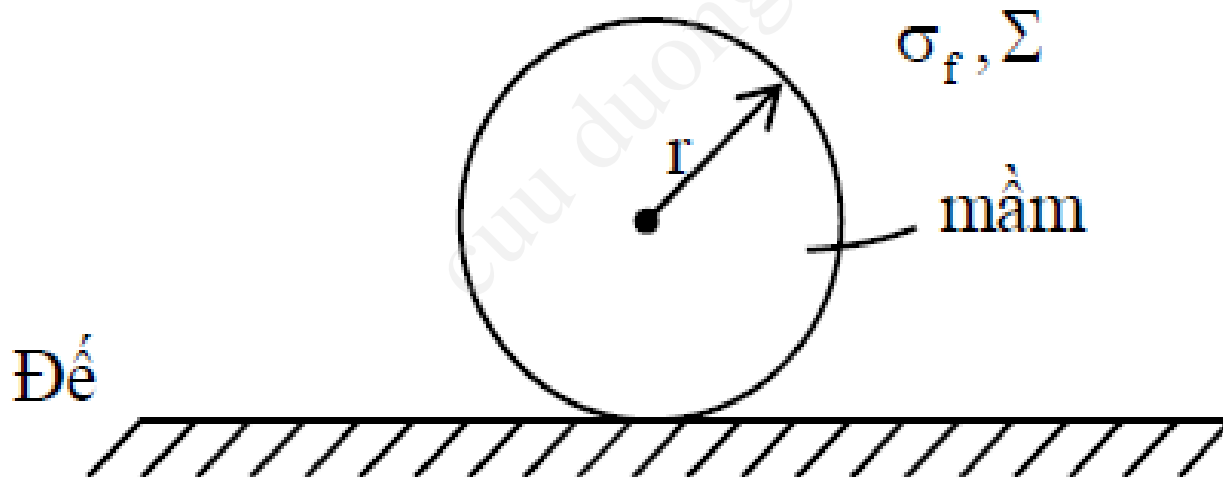
$$\text{và } u_i \sim \sigma_i \quad (4.3.15a)$$

Cấu trúc	Ví dụ	Mặt có σ thấp
Lập phương tâm khối (bcc)	Cr, Fe,	$\{110\}$
Lập phương tâm mặt (fcc)	Au, Al,	$\{111\}$
Lục giác bít chặt (hcp)	Zn, Mg,	$\{0001\}$
Kim cương	Si, Ge,	$\{111\}$
Zinc blende	GaAs, ZnSe	$\{110\}$
Fluoride	MgF ₂ , CaF ₂	$\{111\}$
Rock salt	NaCl, PbTe	$\{100\}$

4.3.3 VAI TRÒ CỦA SỨC CĂNG BỀ MẶT KHI THÀNH LẬP PHA MỚI. MÀM ĐỒNG THỂ

- Sự thay đổi năng lượng tự do liên quan đến sự tạo thành mặt ngoài là dương, tức là sự tăng mặt ngoài của mầm làm cho F tăng
- Với giọt mầm nhỏ, $F_{\Sigma} \sim r^2$ sẽ tăng nhanh hơn sự giảm $F_V \sim r^3$. Vì vậy, thế nhiệt động tăng và hơi không có khả năng ngưng tụ.
- Khi giọt lớn, bắt đầu từ bán kính r của nó bằng r_k , ngược lại, số hạng thể tích tăng nhanh hơn số hạng bề mặt, sự ngưng tụ bắt đầu có khả năng.

Sự kết tụ pha mới có kích thước cực tiểu như vậy được gọi là mầm



Tính r_k của mầm

Trong trường hợp tổng quát:

$$Z = F + Yx$$

$$\Delta F = \Delta Z - \Delta(Yx)$$

Trong trường hợp này ($Y = -\sigma_f$, $x = \Sigma$) sự biến đổi năng lượng tự do của hệ khi thành lập giọt bằng:

$$\Delta F = (\mu_c - \mu_v)N + \sigma_f \Sigma \quad (4.3.16)$$

ở đó, μ_v - thế hoá học pha cũ (hơi); μ_c - thế hoá học pha mới (giọt); N - số hạt trong pha mới; σ_f - sức căng mặt ngoài của mầm; Σ - bề mặt pha mới.

Đại lượng N và Σ dễ dàng biểu diễn qua bán kính giọt:

$$\Sigma = 4\pi r^2; \quad N = \frac{4\pi r^3}{3v_c}$$

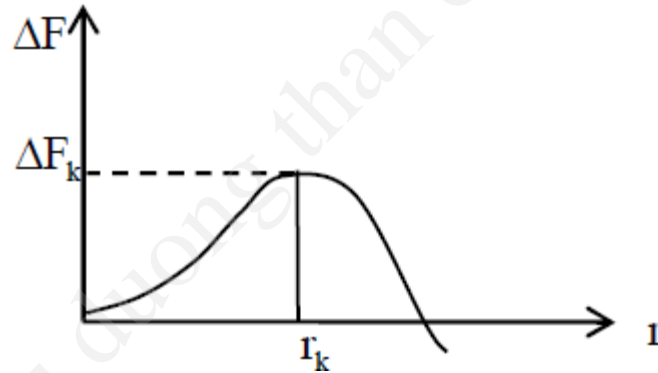
ở đó v_c - thể tích của một hạt pha mới. Như vậy:

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3} (\mu_c - \mu_v) \frac{r^3}{v_c} + 4\pi r^2 \sigma_f \quad (4.3.17)$$

❑ Trường hợp thứ nhất ($\mu_c > \mu_v$) là không bền.

Sự xuất hiện giọt lỏng trong hơi (hay bọt trong chất lỏng) với mọi kích thước r đều dẫn đến tăng ΔF . Vì vậy, sự thành lập pha mới, về quan điểm nhiệt động, là không thuận lợi: giọt nhanh chóng tan mất.

❑ Trường hợp thứ hai ($\mu_c < \mu_v$), pha mới (kích thước lớn) là bền vững. Tuy nhiên từ (4.3.17) thấy rằng đầu tiên ΔF tăng đạt đến cực đại rồi giảm



Kích thước r_k thoả điều kiện:

$$\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} \right|_{r=r_k} = 0 \quad \text{hay} \quad r_k = \frac{2\sigma_f V_c}{(\mu_v - \mu_c)} \quad (4.3.18)$$

Nếu hai pha hơi_lồng hay hơi_rắn cân bằng, thì $\mu_c = \mu_v$ và hơi ở tại áp suất bão hoà p_v của nó

$$\mu_v - \mu_c = RT \ln \frac{p}{p_v} = RT \ln \frac{J_c}{J_v} \quad (4.3.19)$$

$$J_c \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{p}{(\text{MT})^{1/2}} \quad \text{dòng hạt ngưng tụ; } p - \text{áp suất quá bão hoà (torr)}$$

$$J_v \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{p_v}{(\text{MT})^{1/2}} \quad \text{dòng hạt bay hơi; } p_v - \text{áp suất bão hoà (torr)}$$

Đưa (4.3.18) vào (4.3.17) đồng thời sử dụng (4.3.19) ta nhận được:

$$\Delta F_k = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_f^3}{\left[\frac{RT}{V_c} \ln \frac{p}{p_v} \right]^2} \quad (4.3.20)$$

Độ lớn ΔF_k chính là công cần thiết để hệ tạo mầm tới hạn

So sánh (4.3.18) và (4.3.20) ta nhận được:

$$\Delta F_k = \frac{1}{3} \sigma_f \Sigma_k \quad (4.3.21)$$

ở đó, Σ_k - diện tích bề mặt của mầm tới hạn.

➔ Muốn tạo mầm tới hạn phải cần năng lượng bằng 1/3 năng lượng bề mặt mầm

Hay:

Yếu tố thể tích ΔF_v chỉ đủ bù cho 2/3 năng lượng bề mặt, phần còn lại phải được sinh ra do nguyên nhân khác. Nguyên nhân này chính là sự thăng giáng năng lượng.

Ở đâu phần năng lượng tăng thêm do hiện tượng thăng giáng có trị số bằng hoặc lớn hơn ΔF_k , thì ở đấy sẽ tạo ra mầm có kích thước tới hạn.

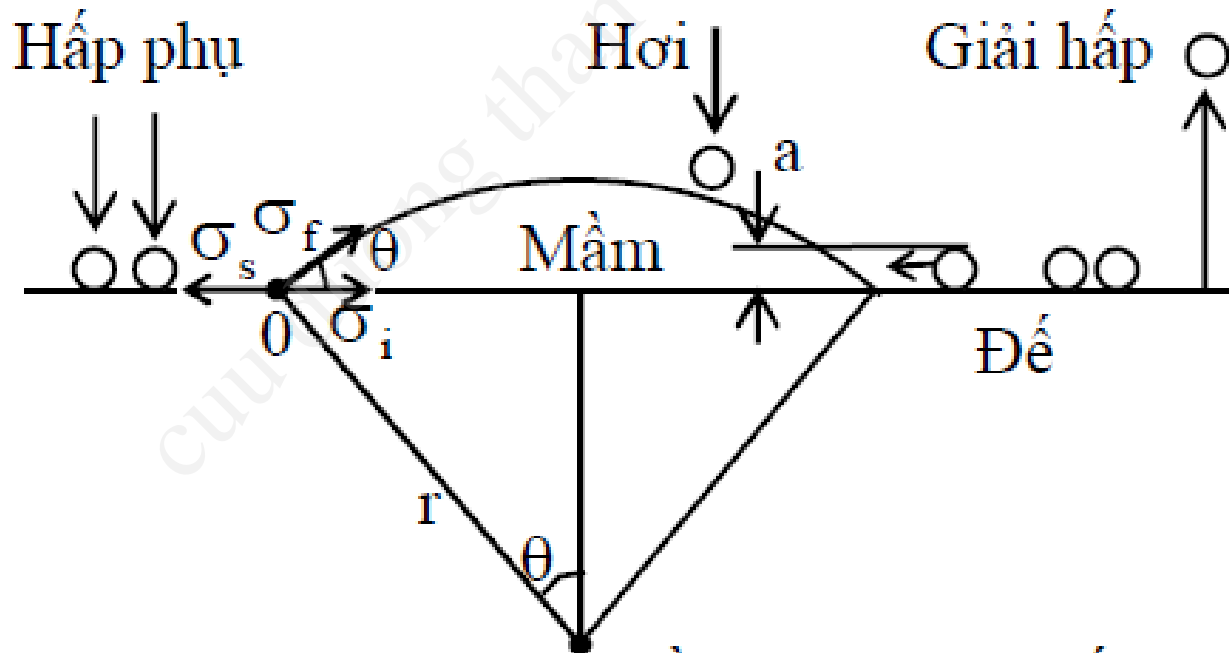
Như vậy, sự xuất hiện các mầm có kích thước tới hạn phải tuân theo định luật thống kê.

4.3.4 SỰ TẠO MÀM DỊ THỂ

Tạo mầm dị thể là trường hợp phổ biến của sự chuyển pha. Dị thể ở đây là bề mặt đế.

Mầm dị thể xuất hiện trên bề mặt đế phải phụ thuộc vào sức căng bề mặt đế (σ_s) và sức căng bề mặt tiếp giáp mầm - đế (σ_i).

Để xác định vai trò của chúng, hãy giả định mầm có dạng chòm cầu



Gọi r là bán kính cong của chỏm cầu, θ là góc tiếp xúc giữa mầm với bề mặt đế.

Thể tích của mầm:

$$V = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

Diện tích tiếp xúc giữa mầm với đế:

$$\Sigma_i = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

Diện tích tiếp xúc giữa mầm với hơi:

$$\Sigma_f = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

Biến đổi năng lượng tự do của hệ có dạng:

$$\Delta F = (\mu_c - \mu_v)N + \sum_k \sigma_m \Sigma_m \quad (4.3.22)$$

ở đó, $\sum \sigma_m \Sigma_m$ là năng lượng bề mặt bao gồm năng lượng tổn hao để tạo ra bề mặt Σ_f và sự biến đổi năng lượng khi diện tích Σ_i trước là bề mặt phân chia giữa pha hơi và đế bây giờ đã trở nên bề mặt phân chia giữa mầm và đế

$$\sum_k \sigma_m \Sigma_m = \sigma_f \Sigma_f + (\sigma_i - \sigma_s) \Sigma_i \quad (4.3.23)$$

$$N = \frac{V}{V_c} \quad - \text{số hạt trong pha mới.}$$

Do cân bằng cơ học giữa các thành phần nằm ngang, lực tại điểm O tiếp xúc giữa 3 pha được biểu diễn bởi phương trình Young:

$$\sigma_s = \sigma_i + \sigma_f \cos \theta$$

Thay các trị số đã biết vào (2.3.22), ta có

$$\begin{aligned} \Delta F_\Sigma &= 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_f - \pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta \sigma_f \\ &= \pi r^2 \sigma_f (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \end{aligned} \quad (4.3.25)$$

$$\Delta F_V = (\mu_c - \mu_v) \frac{V}{v_c} = (\mu_c - \mu_v) \frac{\pi r^3}{3v_c} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (4.3.26)$$

Từ đó:

$$\Delta F = \left\{ \frac{4\pi}{3} (\mu_c - \mu_v) \frac{r^3}{v_c} + 4\pi r^2 \sigma_f \right\} f(\theta) \quad (4.3.27)$$

ở đó:

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (4.3.28)$$

Thay (4.3.18) vào (4.3.27) ta nhận được năng lượng cần thiết để tạo mầm có kích thước tới hạn:

$$\Delta F_k = \frac{16\pi}{3} f(\theta) \frac{\sigma_f^3}{\left[\frac{kT}{v_c} \ln \frac{P}{P_v} \right]^2} \quad (4.3.29)$$

hay:
$$\Delta F_k = f(\theta) \frac{1}{3} \sigma_f \Sigma_k$$

ở đó, Σ_k – diện tích của mầm có bán kính tới hạn.

□ Khi $\theta = 180^\circ$. (hình 4.3.3). Để không bị thấm ướt bởi màng; $f(\theta) = 1$, do đó công tạo màng (4.3.29) trong trường hợp này chính bằng công tạo màng đồng thể (4.3.21). Theo (4.3.24) trong trường hợp này:

$$\sigma_s + \sigma_f = \sigma_i \quad (4.3.30)$$

□ Khi $\theta = 0^\circ$. Để bị thấm ướt hoàn toàn bởi màng; $f(\theta) = 0$, do đó công tạo màng (4.3.29) bằng 0. Theo (4.3.24), trong trường hợp này:

$$\sigma_f + \sigma_i = \sigma_s \quad (4.3.31)$$

Đây là trường hợp lý tưởng

4.3.5 ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐỂ VÀ VẬN TỐC LẮNG ĐỘNG LÊN QUÁ TRÌNH TẠO MÀM

Từ pt: $r_k = \frac{2\sigma_f V_c}{(\mu_v - \mu_c)}$

Mà $\Delta F_v = (\mu_c - \mu_v) \frac{1}{v_c}$

$$r_k = - \frac{2\sigma_f}{(\mu_c - \mu_v)/v_c} = - \frac{2\sigma_f}{\Delta F_v} \quad (3.3.39)$$

(Năng lượng tự do của nguyên tử trong 1 đơn vị thể tích)

Nếu giả thiết rằng, vận tốc bay hơi cân bằng từ mầm tại nhiệt độ để, \dot{R}_e tỉ lệ với áp suất P_v , còn \dot{R} - tỉ lệ với áp suất quá bão hòa P , thì ΔF_v có dạng:

$$\Delta F_v = - \frac{RT}{v_c} \ln \frac{P}{P_v} = - \frac{RT}{v_c} \ln \left(\frac{\dot{R}}{\dot{R}_e} \right) \quad (3.3.40)$$

Lấy vi phân pt (3.3.39) theo T, ta được:

$$\left(\frac{\partial r_k}{\partial T}\right)_{\dot{R}} = 2 \frac{\left\{ \sigma_f \frac{\partial \Delta F_v}{\partial T} - \Delta F_v \frac{\partial \sigma_f}{\partial T} \right\}}{(\Delta F_v)^2}$$

Với các giá trị điển hình: $\sigma_f \approx 10^3 \text{ erg/cm}^2$; $\partial \sigma_f / \partial T \approx -0,05 \text{ erg/cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}$; $\partial \Delta F_v / \partial T \approx \Delta S_v \approx 8.10^7 \text{ erg/cm}^3 \cdot ^\circ\text{K}$; $|\Delta F_v| \ll 1,6.10^{11} \text{ erg/cm}^3$ (khi hàng rào mầm tồn tại) thì:

$$\left(\frac{\partial r_k}{\partial T}\right)_{\dot{R}} > 0 \quad (*)$$

Lấy vi phân pt (3.3.40) theo T, ta được:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_k}{\partial T}\right)_{\dot{R}} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_f^2}{(\Delta F_v)^3} \left\{ 3 \frac{\partial \sigma_f}{\partial T} \Delta F_v - 2 \sigma_f \frac{\partial \Delta F_k}{\partial T} \right\} f(\theta)$$

Vì rằng, $\left| 2\sigma_f \frac{\partial \Delta F_v}{\partial T} \right| > \left| 3 \frac{\partial \sigma_f}{\partial T} \Delta F_v \right|$ và $\Delta F_v < 0$, nên:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_k}{\partial T} \right)_{\dot{R}} > 0 \quad (**)$$

Vì phân từng phần pt (3.3.39) ta được:

$$\left(\frac{\partial r_k}{\partial \dot{R}} \right)_T = \left(\frac{\partial r_k}{\partial \Delta F_v} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta F_v}{\partial \dot{R}} \right) = \left(-\frac{r_k}{\Delta F_v} \right) \cdot \left(-\frac{kT}{v_c \dot{R}} \right)$$

Vì $\Delta F_v < 0$, nên

$$\left(\frac{\partial r_k}{\partial \dot{R}} \right)_T < 0 \quad (***)$$

Tương tự, ta cũng có:

$$\left(\frac{\partial \Delta F_k}{\partial \dot{R}} \right)_T < 0 \quad (****)$$

Nhận xét

(*) : khi nhiệt độ để tăng, thì kích thước r_k của mầm tới hạn tăng.

(**) : *Hàng rào của sự tạo mầm có thể tồn tại ở nhiệt độ để cao, trái lại nó sẽ giảm ở nhiệt độ để thấp. Hơn nữa, mật độ mầm có kích thước tới hạn phụ thuộc ΔF_k theo hàm mũ, nên số mầm tới hạn sẽ giảm rất nhanh theo nhiệt độ.*

(***) : Tăng vận tốc phủ màng thì ốc đảo nhỏ hơn. Do ΔF_k cũng giảm, nên tạo mầm với vận tốc cao sẽ làm cho màng liên tục ở độ dày màng nhỏ hơn.

- Nếu chúng ta kết hợp đồng thời cho r_k và ΔF_k cùng lớn: vi tinh thể lớn. Điều đó tương ứng với nhiệt độ để cao và vận tốc phủ thấp.
- Ngược lại, nhiệt độ để thấp và vận tốc phủ cao thì sẽ thành lập *màng đa tinh thể*.

Các nguyên nhân thành lập cấu trúc ốc đảo

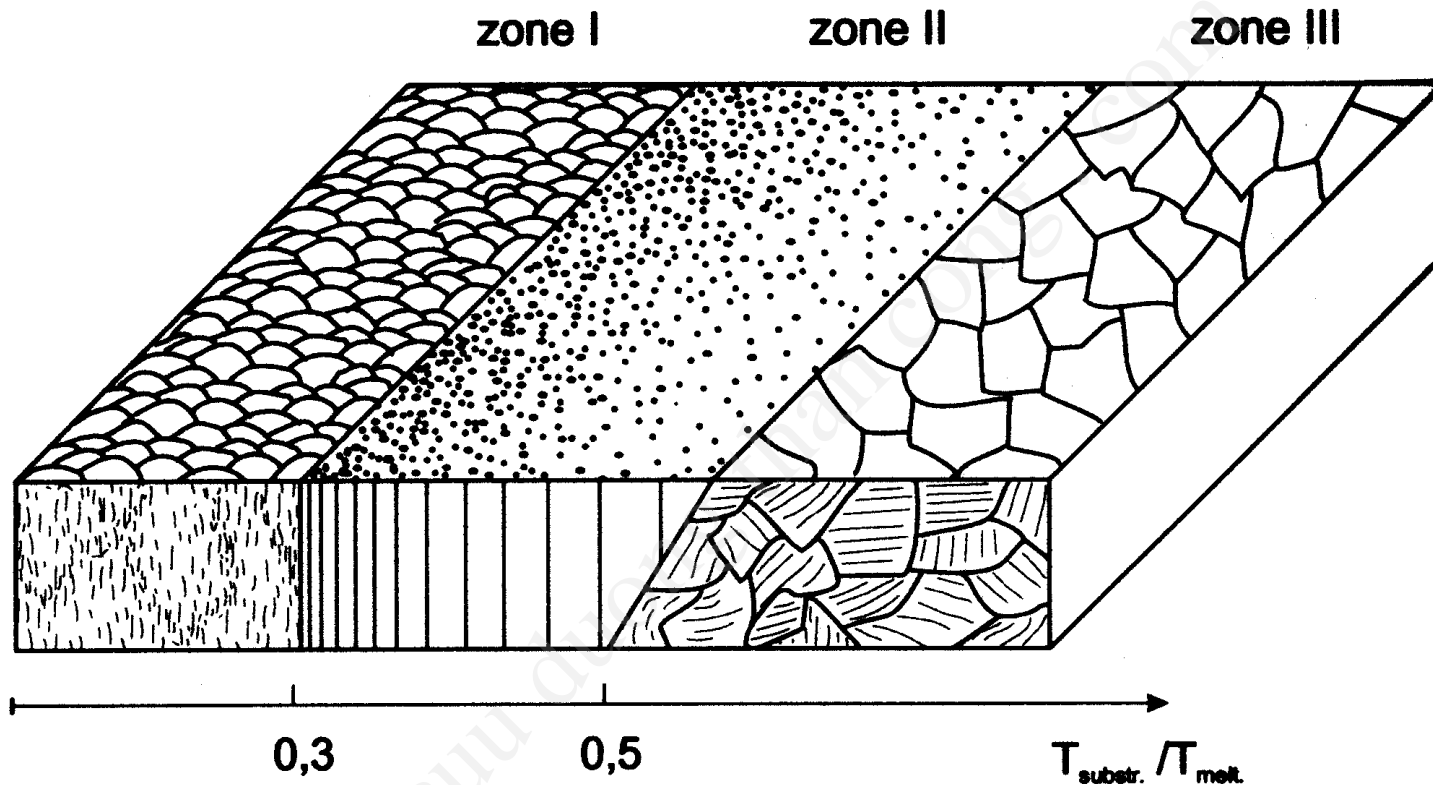
1. Nhiệt độ để cao;
2. Vật liệu màng có điểm sôi thấp;
3. Vận tốc phủ màng thấp;
4. Lực liên kết giữa màng và đế yếu;
5. Năng lượng bề mặt của vật liệu màng cao;
6. Năng lượng bề mặt của vật liệu để thấp

4.4 Sự Phát triển cấu trúc

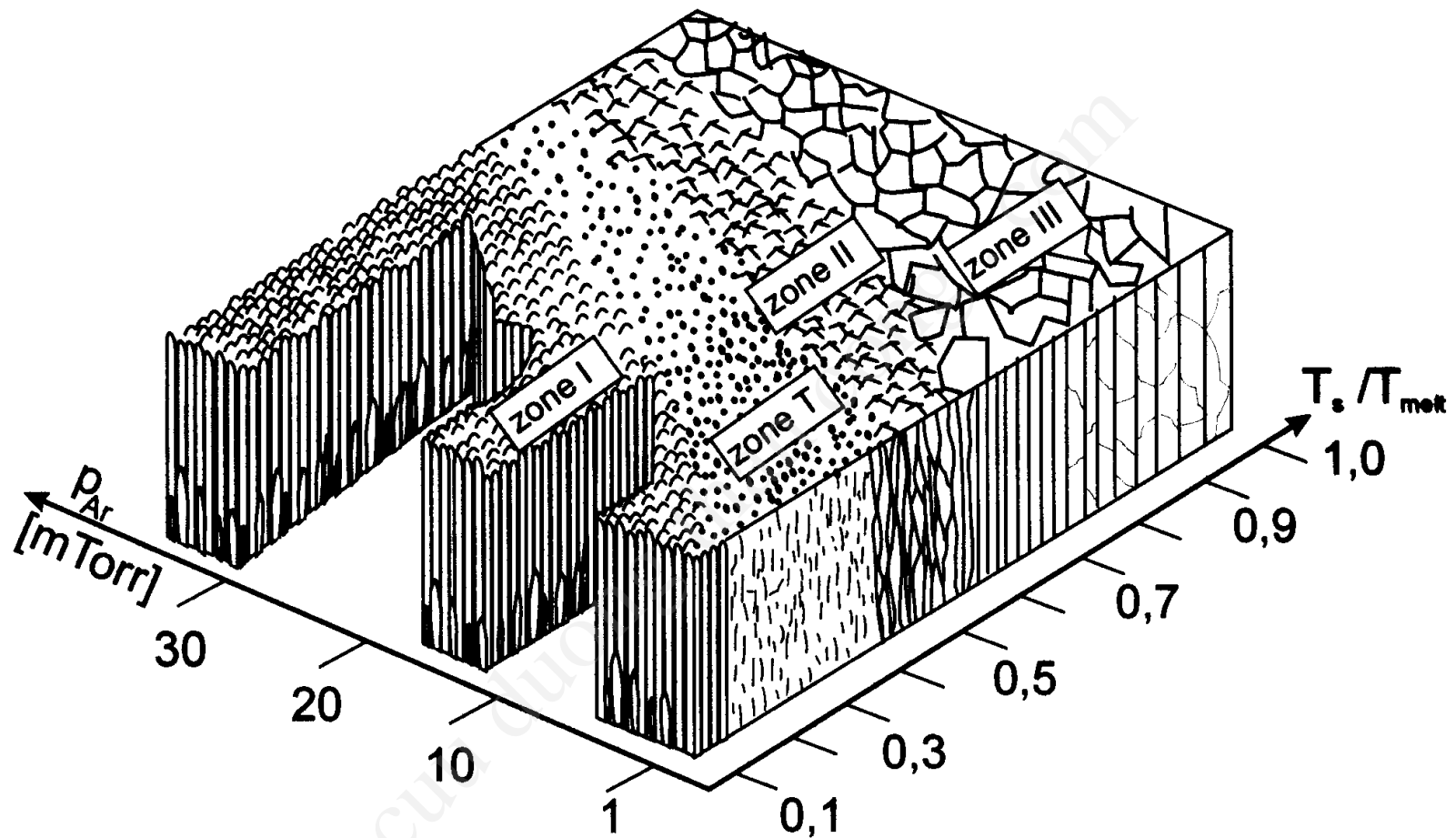
MÔ HÌNH CẤU TRÚC

- ❖ Sự liên kết của các mầm bề mặt tăng trưởng để thành lập màng liên tục gọi là sự phát triển cấu trúc màng. Quá trình này rất quan trọng để xác định cấu trúc, hình thái, thường được gọi là vi cấu trúc và hình thái học
- ❖ Trong trường hợp phủ màng bằng phương pháp bay hơi, những thông số chủ yếu là:
 - Bản chất đế
 - Nhiệt độ đế
 - Vận tốc lắng đọng
 - Độ dày phủ màng

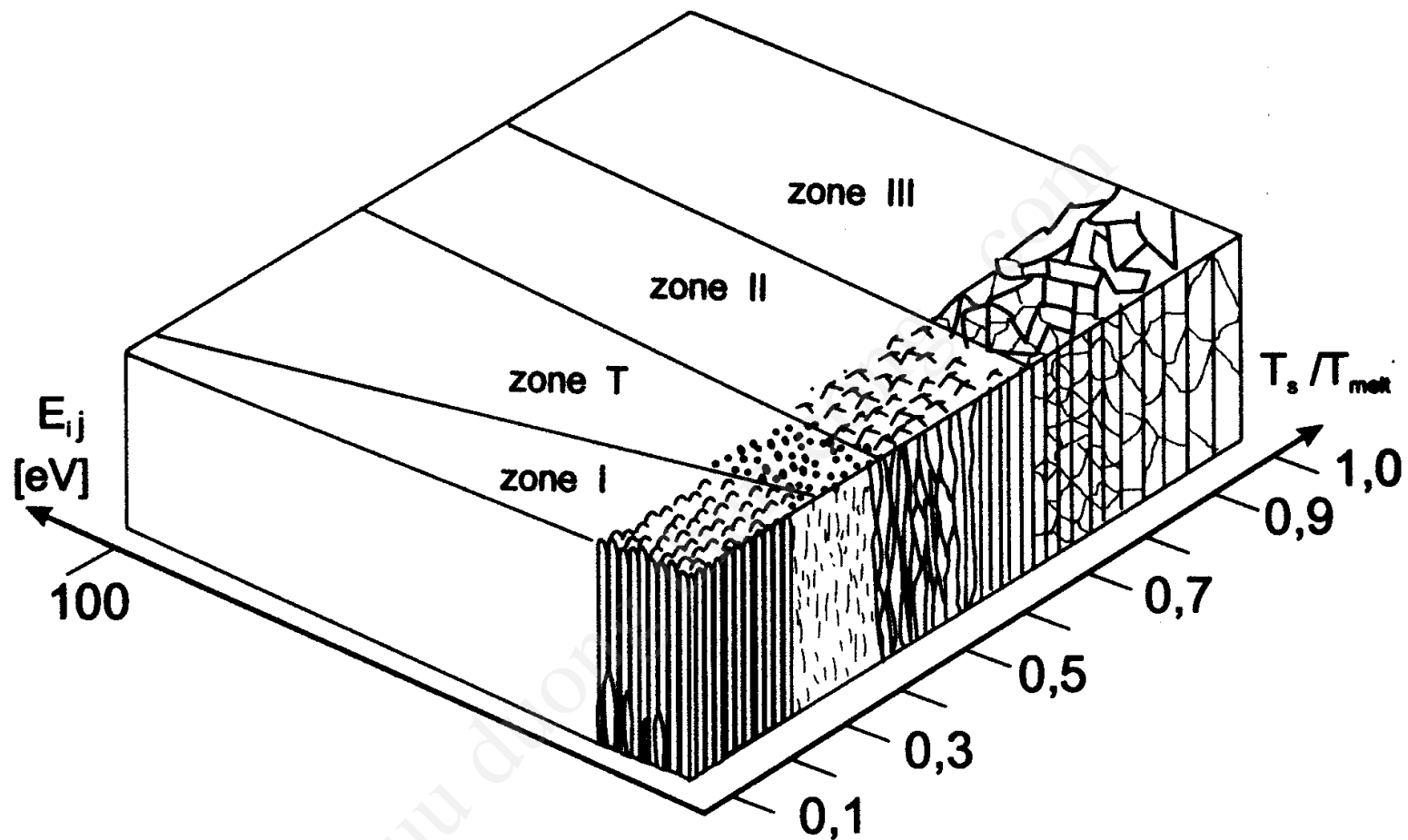
Gọi T là nhiệt độ của đế và T_m là nhiệt độ nóng chảy của vật liệu tạo màng (K)



Mô hình cấu trúc đầu tiên của Movchan và Demchisnin (1969)

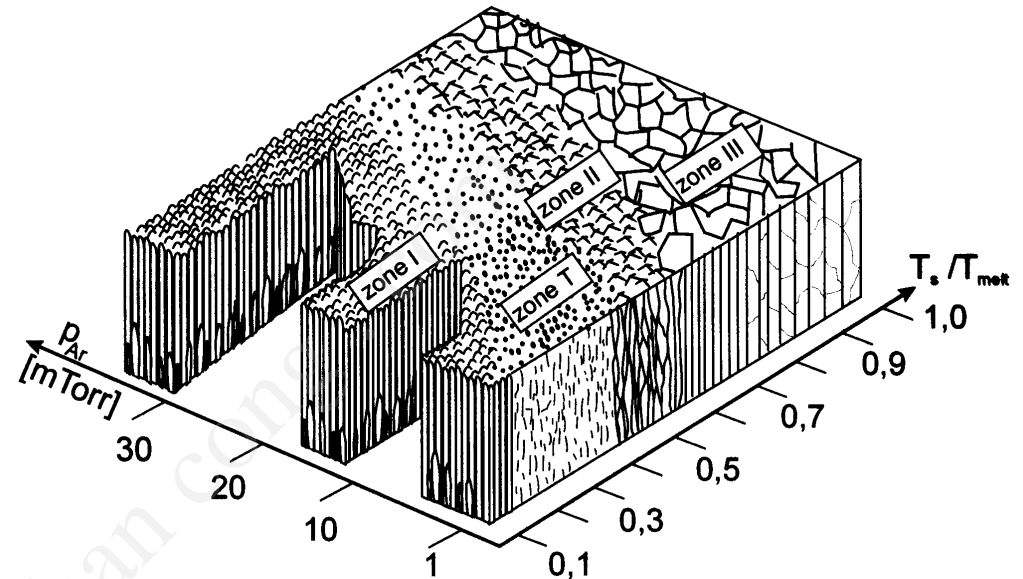


Mô hình của Thornton năm 1974



Messier (1984)

Structural zone models of thin film growth



Zone	Temperature	Diffusion	Other processes	Structure
I	$T < 0.2-0.3 T_m$	limited		Small grains, many voids
T	$T < 0.2-0.5 T_m$	surface	renucleation during growth	Mixed size fibrous grains, fewer voids
II	$T < 0.3-0.7 T_m$	surface	grain boundary migration	Columnar grains
III	$T > 0.5 T_m$	bulk + surface	recrystallization	Large grains

<http://www.uccs.edu/~tchrste/courses/PHYS549/549lectures/film2.html>

Operation of oxygen as inhibitor additive at the deposition of Al films

Grain morphology and texture of **Al films** deposited at $T_s = 0,3 T_m$

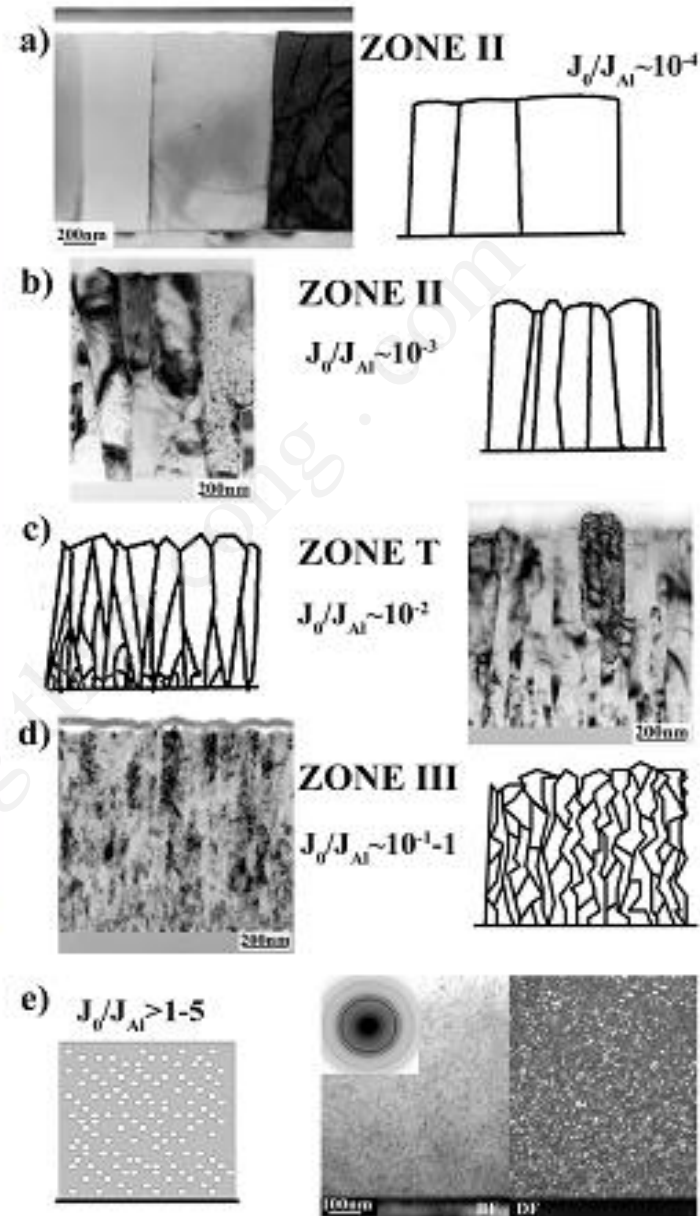
as a function of

$$K_{\text{oxygen}} = J_{\text{oxygen}}/J_{\text{Al}}$$

the incident Oxygen (J_{oxygen}) to

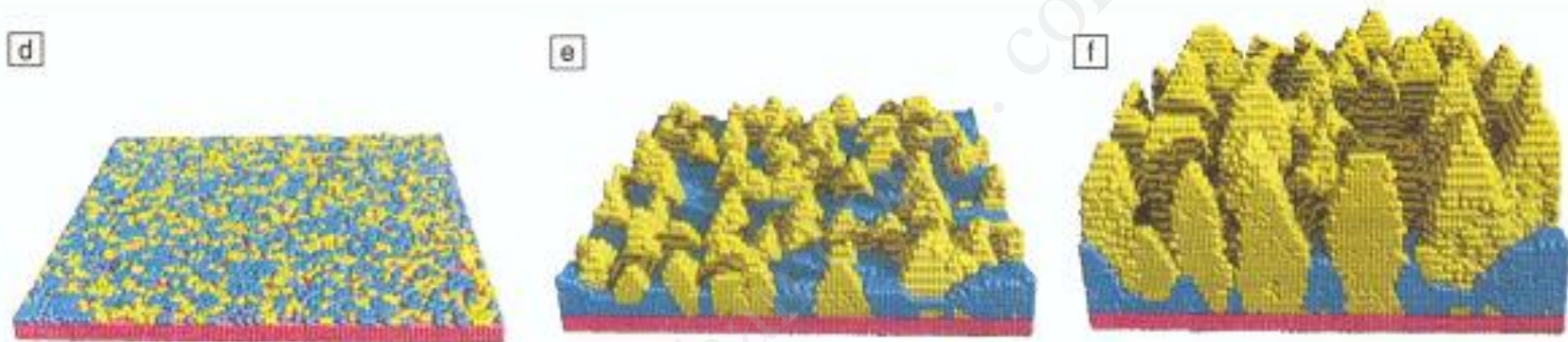
Aluminium (J_{Al}) flux ratio

P.B. Barna, M. Adamik, Thin Solid Films, 317(1998)27



STRUCTURE EVOLUTION IN ZONE T: COMPETITIVE GROWTH OF Aluminium CRYSTALS ON AMORPHOUS SUBSTRATES at $T_s = 100\text{K}$

(Simulation experiment: F.H.Bauman, D.L.Chopp, T.Diaz de la Rubia, G.H.Gilmer, J.Greene, H.Huang, S.Kodanbaka, P. O'Sullivan, I.Petrov, MRS Bulletin, 26 (2001) 182)



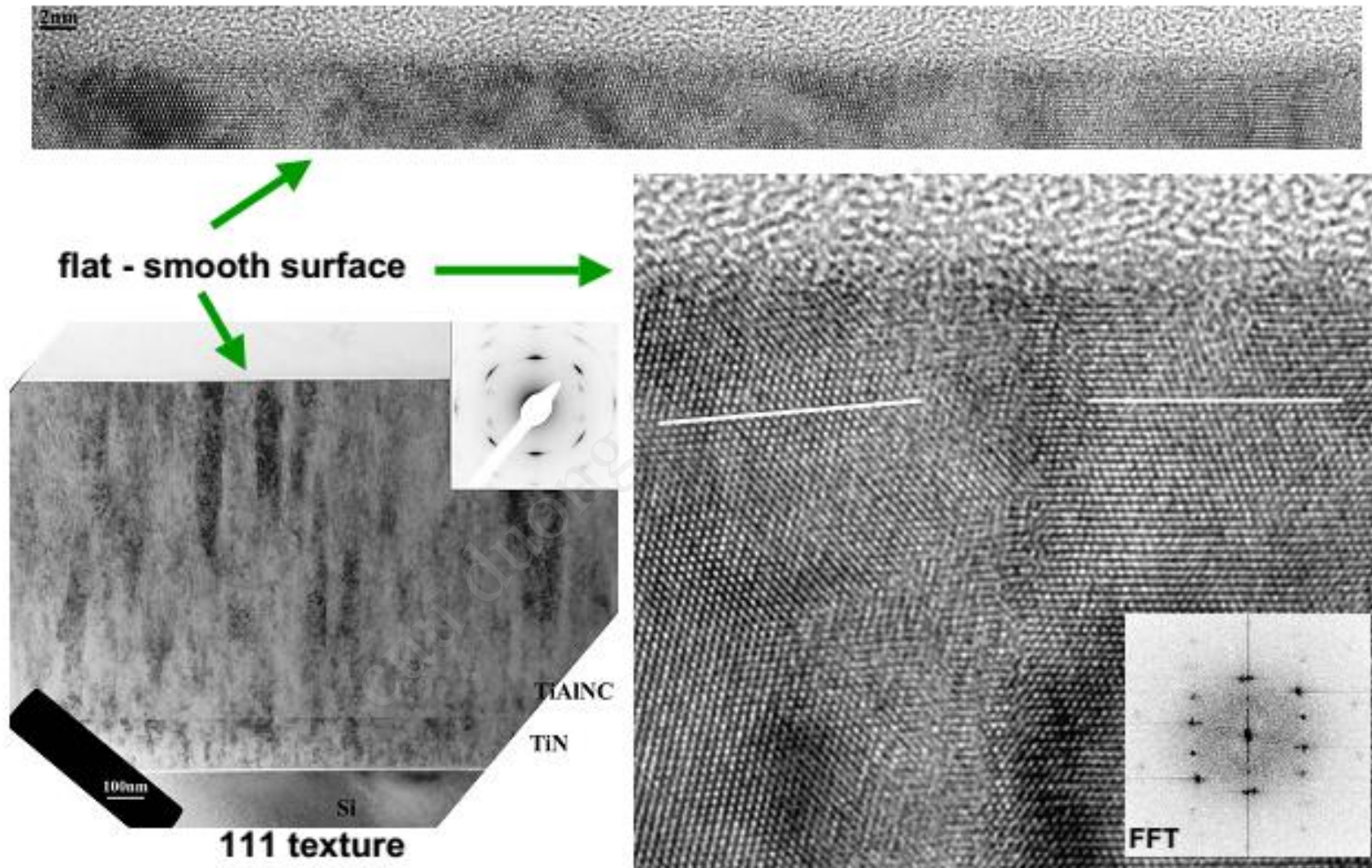
(111) crystals, (100) crystals

(100) oriented crystals of low diffusivity (low potential energy) grow faster than (111) oriented ones of high surface diffusivity (high potential energy)

Characteristic for Zone T: coalescence (grain growth) does not operate

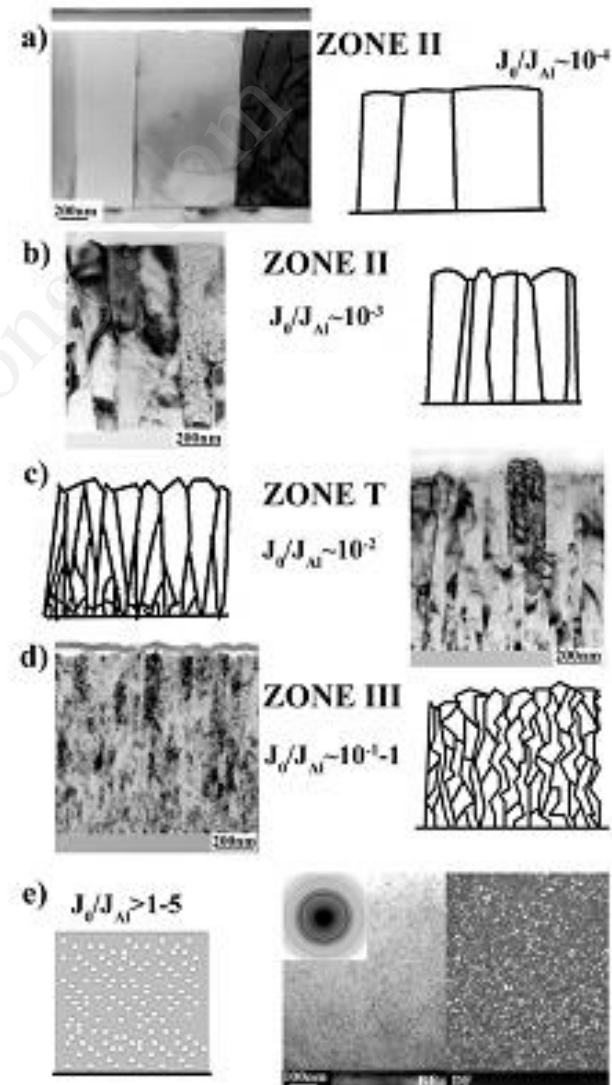
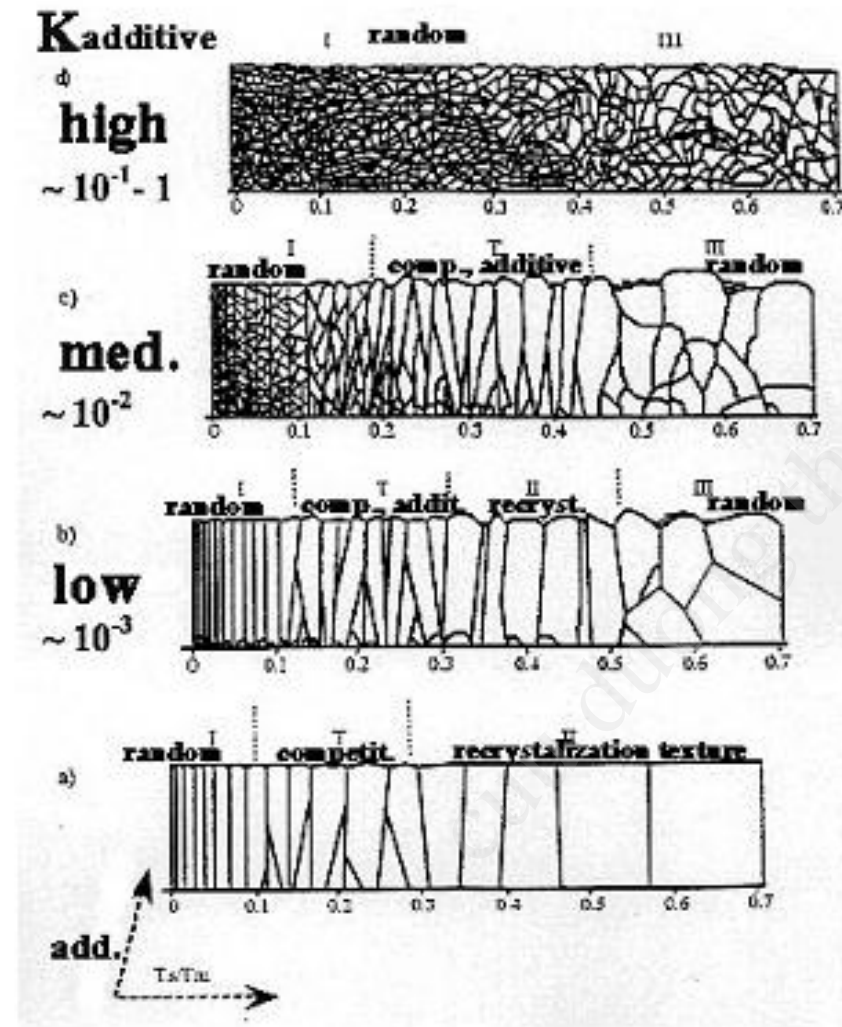
On amorphous substrates nuclei are randomly oriented, growth competition takes place among the crystals of various orientation during film growth developing V-shaped columns and changing texture with film thickness (competitive growth texture).

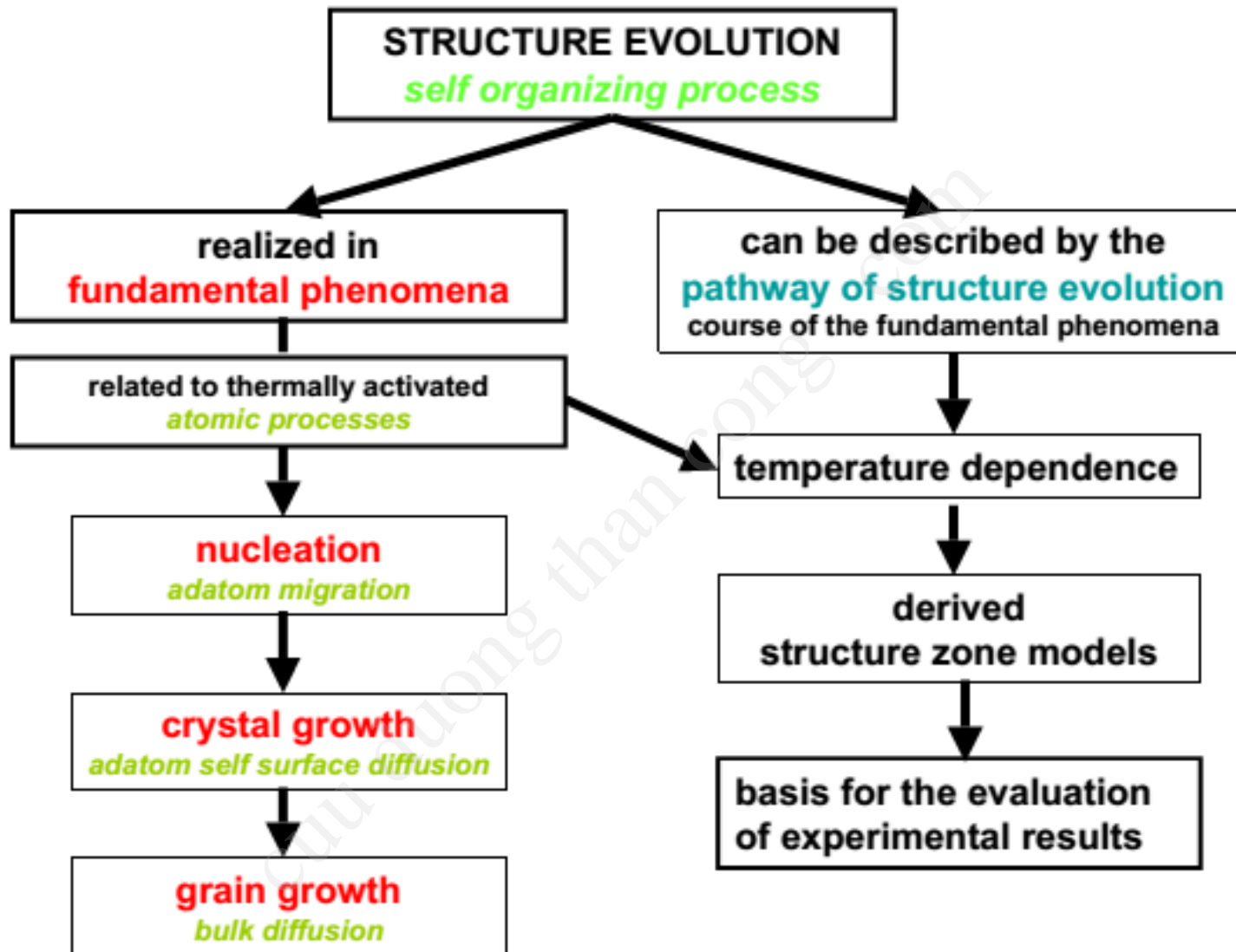
ZONE T structur in TiAlNC coating grown on oxidized Si substrate **V-shaped columnar morphology and competitive 111 growth texture**



STRUCTURE ZONE MODEL of oxygen doped aluminium film

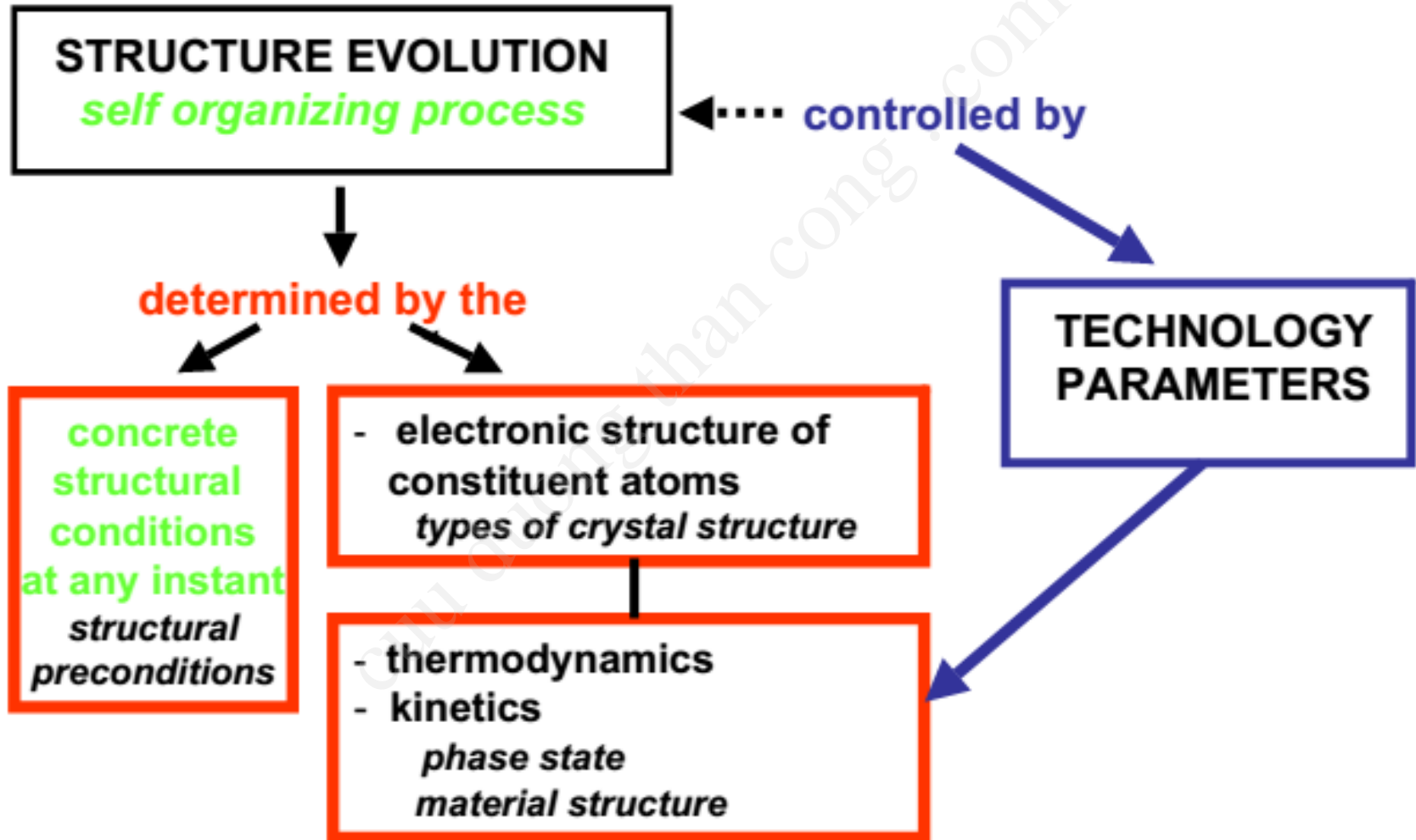
(P.B. Barna, M. Adamik, in Protective coatings and thin films, (Eds. Y. Paulea, P.B.Barna, Kluver 1997, p.279)





P.B. Barna, M. Adamik, Thin Solid Films, 317(1998)27; I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, J. Vac. Sci. Technol.,21(2003)S117)

Fundamentals of the self organising nature of thin film growth



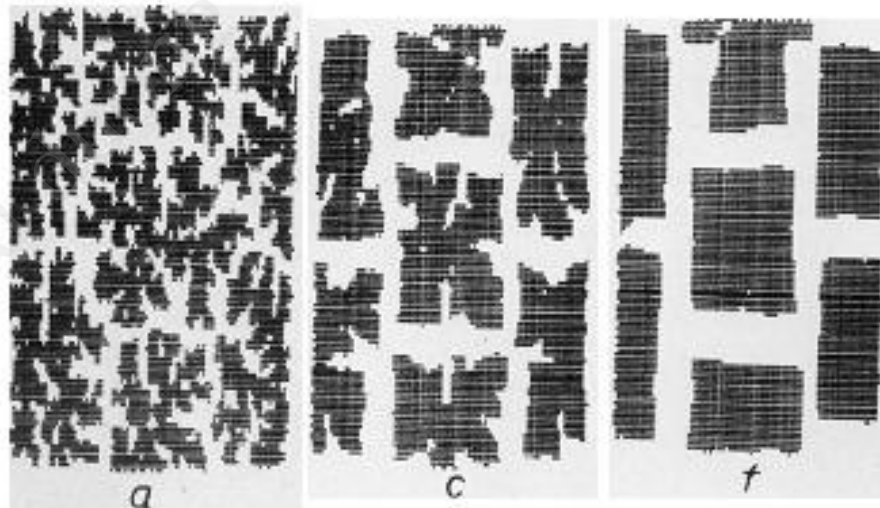
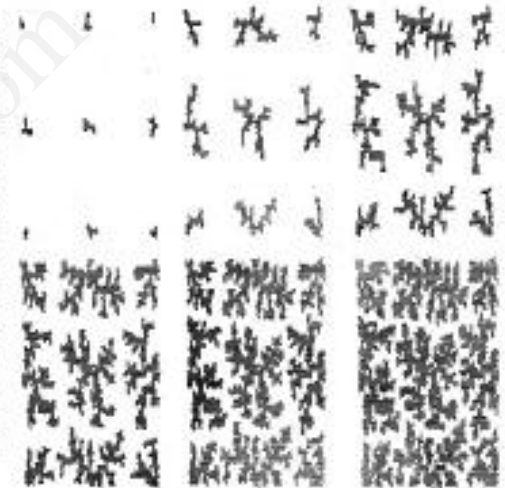
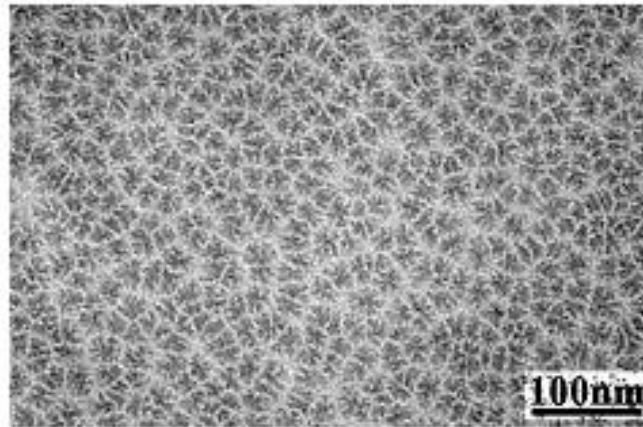
Role of kinetics: diffusion-limited two-dimensional aggregation of atoms

Au deposition on Ag(111)

M. Klaua, Proc. 2nd Colloquium on Thin Films, ed. E. Hahn, Budapest, 1967, p. 152.



a-Ge islands grown on cleaved NaCl (100) surface. Computer simulation of growth on a square lattice considering limited edge diffusion (D_1) (A.Barna, P.Thomas, et al., Thin Solid Films, 48, (1978) 163)



Variation of the shape with the edge migration distance (D_1) of adatoms:

- a) $D_1 = 0$
- c) $D_1 = 4$
- f) $D_1 = 8$

Chương 3: Các tính chất của màng mỏng

Phạm Văn Việt
(pvviet@hcmus.edu.vn)

Năm 2016

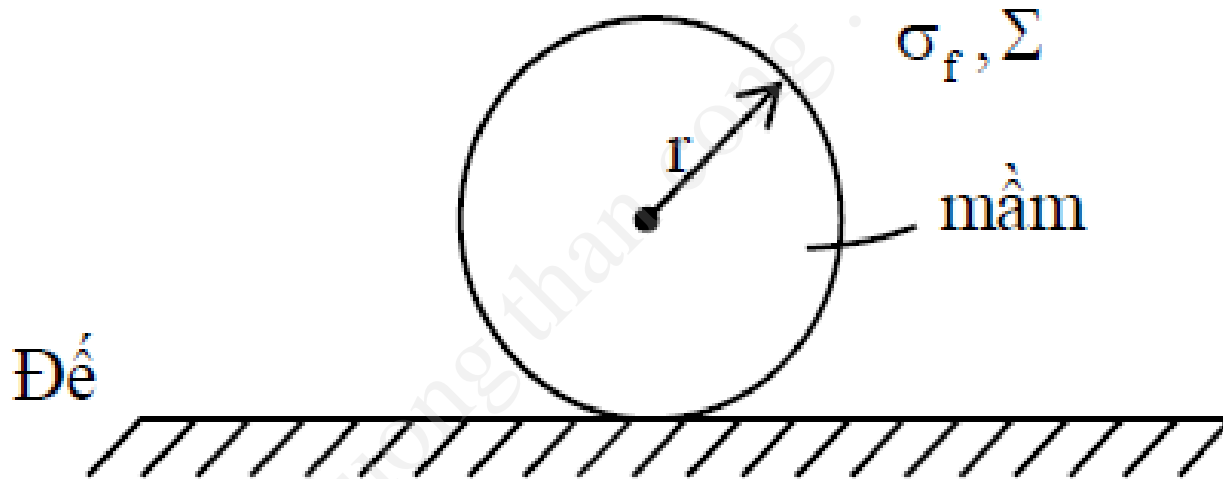
Vật lý Màng mỏng

Outline

- 3.1 Growth modes
- 3.2 Substrate
- 3.3 Characterization of thin films
- 3.4 Problems

3.1 Growth modes

Sự kết tụ pha mới có kích thước cực tiểu được gọi là mầm



Với σ_f - sức căng mặt ngoài của mầm; Σ - bề mặt pha mới và r là bán kính của hạt mầm.

Tính bán kính tới hạn (r_k) của mầm

Trong trường hợp tổng quát:

$$Z = F + Y_X$$

Suy ra: $\Delta F = \Delta Z - \Delta(Y_X)$

Với $Y = -\sigma_f$, $x = \Sigma$,

Sự biến đổi năng lượng tự do của hệ khi thành lập giọt bằng:

$$\Delta F = (\mu_c - \mu_v)N + \sigma_f \Sigma \quad (3.1)$$

ở đó, μ_v - thế hoá học pha cũ (hơi); μ_c - thế hoá học pha mới (giọt);

N - số hạt trong pha mới; σ_f - sức căng mặt ngoài của mầm; Σ - bề mặt pha mới.

Đại lượng N và Σ dễ dàng biểu diễn qua bán kính giọt mầm:

$$\Sigma = 4\pi r^2; \quad N = \frac{4\pi r^3}{3v_c}$$

ở đó v_c - thể tích của một hạt pha mới.

Như vậy:

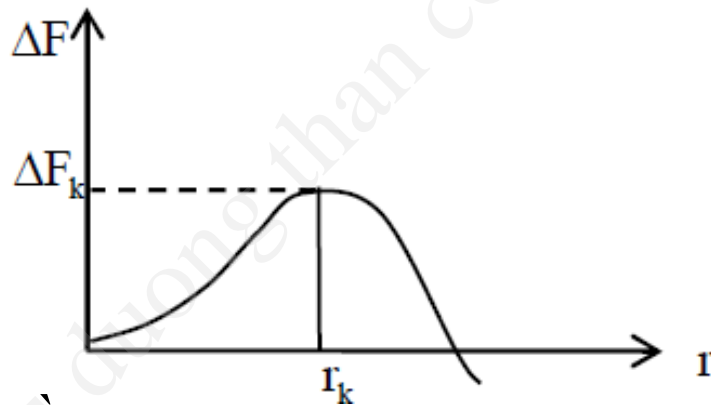
$$\Delta F = \frac{4\pi}{3} (\mu_c - \mu_v) \frac{r^3}{v_c} + 4\pi r^2 \sigma_f \quad (3.2)$$

❑ Trường hợp: $\mu_c > \mu_v$

Sự xuất hiện giọt lỏng trong hơi (hay bọt trong chất lỏng) với mọi kích thước r đều dẫn đến tăng ΔF .

Vì vậy, sự thành lập pha mới, về quan điểm nhiệt động, là không thuận lợi: *giọt nhanh chóng tan mất*.

❑ Trường hợp: $\mu_c < \mu_v$, pha mới (kích thước lớn) là bền vững. Tuy nhiên từ (3.2) thấy rằng đầu tiên ΔF tăng đạt đến cực đại rồi giảm



Kích thước r_k thỏa điều kiện:

$$\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} \right|_{r=r_k} = 0 \quad \text{hay}$$

Vật lý Màng mỏng

$$r_k = \frac{2\sigma_f V_c}{(\mu_v - \mu_c)} \quad (3.3)$$

Nếu hai pha hơi_lỏng hay hơi_rắn cân bằng, thì $\mu_c = \mu_v$ và hơi ở tại áp suất bão hoà p_v của nó

$$\mu_v - \mu_c = RT \ln \frac{p}{p_v} = RT \ln \frac{J_c}{J_v} \quad (3.4)$$

$$J_c \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{p}{(\text{MT})^{1/2}} \quad \text{dòng hạt ngưng tụ; } p - \text{áp suất quá bão hoà (torr)}$$

$$J_v \left(\frac{\text{mc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{p_v}{(\text{MT})^{1/2}} \quad \text{dòng hạt bay hơi; } p_v - \text{áp suất bão hoà (torr)}$$

Đưa (3.3) vào (3.2) đồng thời sử dụng (3.4) ta nhận được:

$$\Delta F_k = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_f^3}{\left[\frac{RT}{V_c} \ln \frac{p}{p_v} \right]^2} \quad (3.5)$$

Độ lớn ΔF_k chính là công cần thiết để hệ tạo mầm tới hạn

So sánh (3.3) và (3.5) ta nhận được:

$$\Delta F_k = \frac{1}{3} \sigma_f \Sigma_k \quad (3.6)$$

ở đó, Σ_k - diện tích bề mặt của mầm tới hạn.

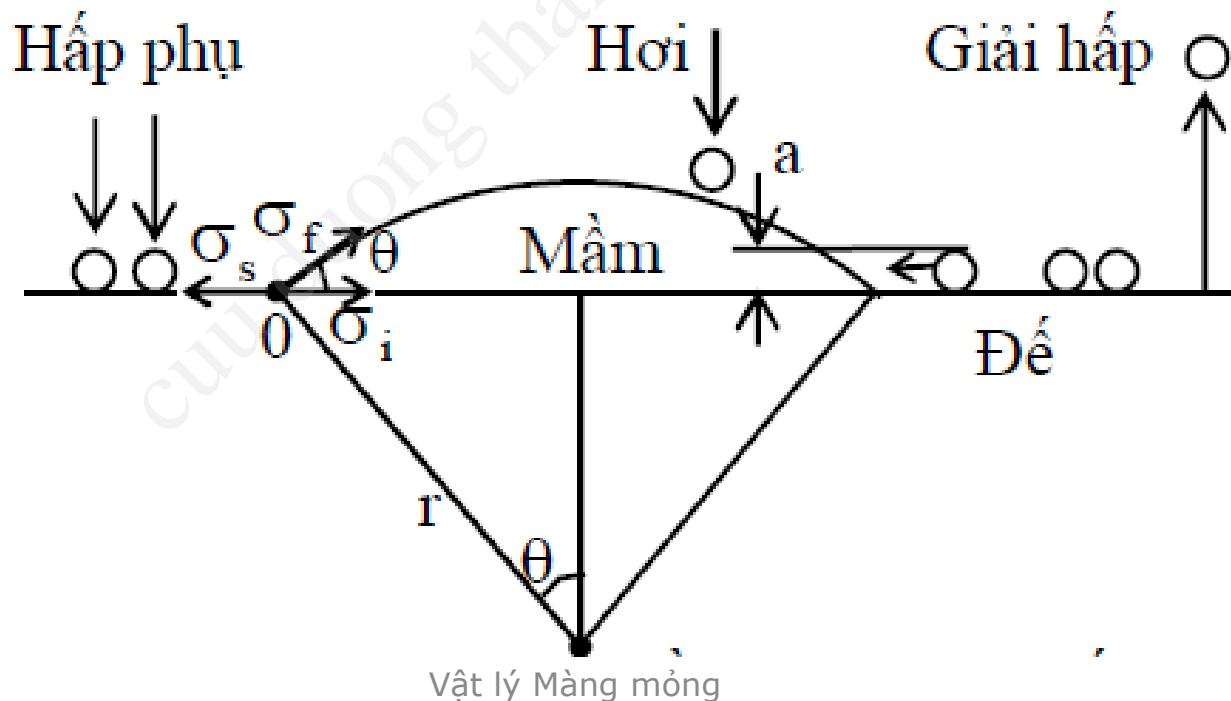
Như vậy, muốn tạo mầm tới hạn phải cần năng lượng bằng 1/3 năng lượng bề mặt mầm

SỰ TẠO MÀM DỊ THỂ

Tạo mầm dị thể là trường hợp phổ biến của sự chuyển pha. Dị thể ở đây là bề mặt đế.

Mầm dị thể xuất hiện trên bề mặt đế phải phụ thuộc vào sức căng bề mặt đế (σ_s) và sức căng bề mặt tiếp giáp mầm - đế (σ_i).

Để xác định vai trò của chúng, hãy giả định mầm có dạng chòm cầu



Gọi r là bán kính cong của chỏm cầu, θ là góc tiếp xúc giữa mầm với bề mặt đế.

Thể tích của mầm:

$$V = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (\text{Đây là bài tập, sv tự chứng minh})$$

Diện tích tiếp xúc giữa mầm với đế:

$$\Sigma_i = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

Diện tích tiếp xúc giữa mầm với hơi:

$$\Sigma_f = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

Biến đổi năng lượng tự do của hệ có dạng:

$$\Delta F = (\mu_c - \mu_v)N + \sum_k \sigma_m \Sigma_m \quad (3.7)$$

Ở đó, $\sum_k \sigma_m \Sigma_m$ là năng lượng bề mặt bao gồm năng lượng tổn hao để tạo ra bề mặt Σ_f và sự biến đổi năng lượng khi diện tích Σ_i trước là bề mặt phân chia giữa pha hơi và đế bây giờ đã trở nên bề mặt phân chia giữa mầm và đế

$$\sum_k \sigma_m \Sigma_m = \sigma_f \Sigma_f + (\sigma_i - \sigma_s) \Sigma_i \quad (3.8)$$

$$N = \frac{V}{V_c} \quad - \text{số hạt trong pha mới.}$$

Do cân bằng cơ học giữa các thành phần nằm ngang, lực tại điểm O tiếp xúc giữa 3 pha được biểu diễn bởi phương trình Young:

$$\sigma_s = \sigma_i + \sigma_f \cos \theta$$

Thay các trị số đã biết vào (3.6), ta có

$$\begin{aligned} \Delta F_\Sigma &= 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_f - \pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta \sigma_f \\ &= \pi r^2 \sigma_f (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\Delta F_V = (\mu_c - \mu_v) \frac{V}{V_c} = (\mu_c - \mu_v) \frac{\pi r^3}{3V_c} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (3.10)$$

Từ đó:

$$\Delta F = \left\{ \frac{4\pi}{3} (\mu_c - \mu_v) \frac{r^3}{v_c} + 4\pi r^2 \sigma_f \right\} f(\theta) \quad (3.11)$$

ở đó:

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (3.12)$$

Thay (3.3) vào (3.11) ta nhận được năng lượng cần thiết để tạo mầm có kích thước tới hạn:

$$\Delta F_k = \frac{16\pi}{3} f(\theta) \frac{\sigma_f^3}{\left[\frac{kT}{v_c} \ln \frac{P}{P_v} \right]^2} \quad (3.13)$$

hay:
$$\Delta F_k = f(\theta) \frac{1}{3} \sigma_f \Sigma_k$$

ở đó, Σ_k – diện tích của mầm có bán kính tới hạn.

□ Khi $\theta = 180^\circ$. Để không bị thấm ướt bởi màng; $f(\theta) = 1$, do đó công tạo mầm (3.13) trong trường hợp này chính bằng công tạo mầm đồng thể (3.6). Theo (3.9) trong trường hợp này:

$$\sigma_s + \sigma_f = \sigma_i \quad (3.14)$$

□ Khi $\theta = 0^\circ$. Để bị thấm ướt hoàn toàn bởi màng; $f(\theta) = 0$, do đó công tạo mầm (3.13) bằng 0. Theo (3.9), trong trường hợp này:

$$\sigma_f + \sigma_i = \sigma_s \quad (3.15)$$

Đây là trường hợp lý tưởng

Young's equation: $\sigma_s = \sigma_i + \sigma_f \cos \theta$

Kí hiệu: s: substrate (đế); i: interface (bề mặt tiếp giáp giữa màng và đế); f: film (là giọt màng)

✓ Với tăng trưởng ốc đảo, $\theta > \frac{\pi}{2}$ do đó:

$$\sigma_s < \sigma_i + \sigma_f \quad (3.16)$$

Từ (3.16) suy ra rằng, nếu σ_i nhỏ thì tăng trưởng ốc đảo xảy ra khi

$$\sigma_s < \sigma_f$$

Điều đó giải thích tại sao màng phủ kim loại có khuynh hướng tạo đám hoặc ốc đảo trên đế ceramic hoặc bán dẫn.

✓ Tăng trưởng lớp, lớp phủ sẽ “tâm ướt” để, $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$

Do đó: $\sigma_s \geq \sigma_i + \sigma_f$

Như vậy, vật liệu màng có năng lượng bề mặt thấp sẽ tâm ướt để có năng lượng bề mặt cao.

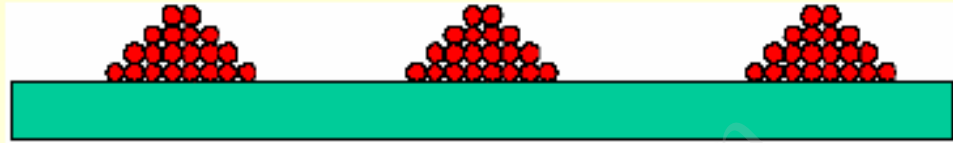
Trường hợp đặc biệt của điều kiện này là màng đồng nhất lý tưởng hay “epitaxy – đồng chất”, ở đó lớp tiếp giáp giữa màng và đế về bản chất bị triệt tiêu, $\sigma_i = 0$.

✓ Tăng trưởng S- K (Stranski - Krastanov),

$$\sigma_s > \sigma_i + \sigma_f$$

Đầu tiên mầm tăng trưởng theo lớp. Sau khi thành lập 5 – 6 đơn lớp thì màng sẽ chuyển từ tăng trưởng hai chiều sang ba chiều.

(1) Volmer-Weber: (island growth):



M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* 119, p. 277 (1926).

(2) Frank-Van der Merwe: (layer growth; ideal epitaxy):



F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 198, p. 205 (1949).

(3) Stranski-Krastanov: (layers + islands):

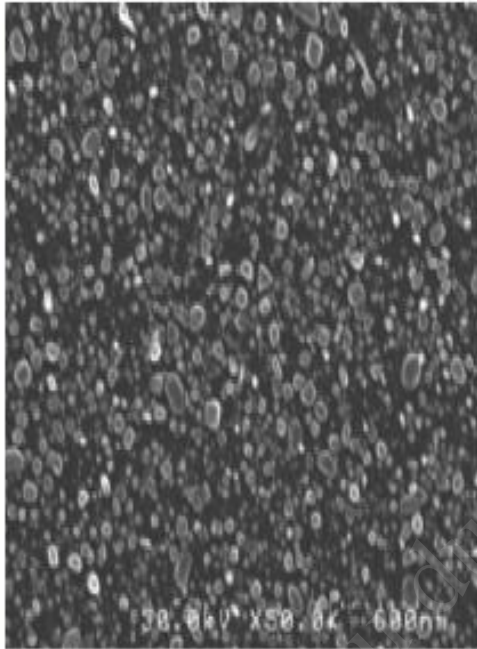


J. N. Stranski and L. Krastanov, *Ber. Akad. Wiss. Wien* 146, p. 797 (1938).

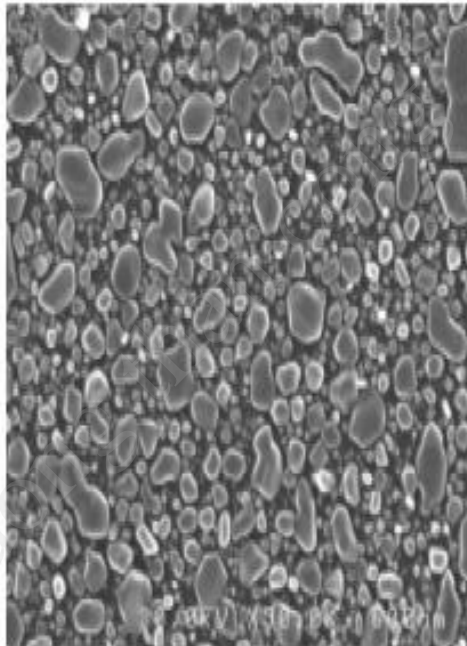
Hình : Những modes cơ bản của sự tăng trưởng màng

Example: CVD Al on TiN, 265 °C, 2 torr

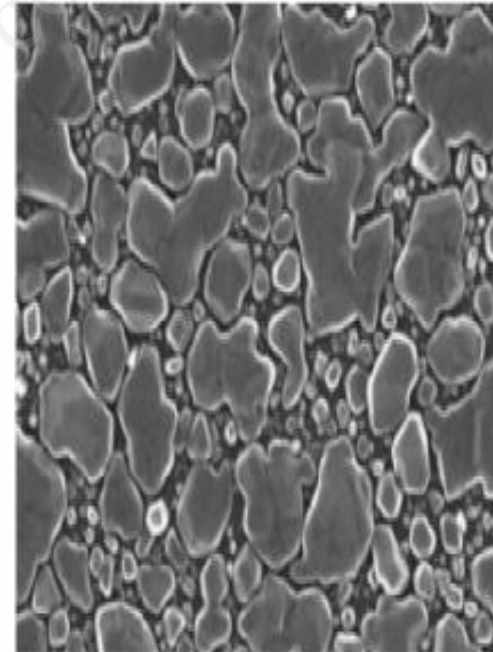
2 seconds



5 seconds



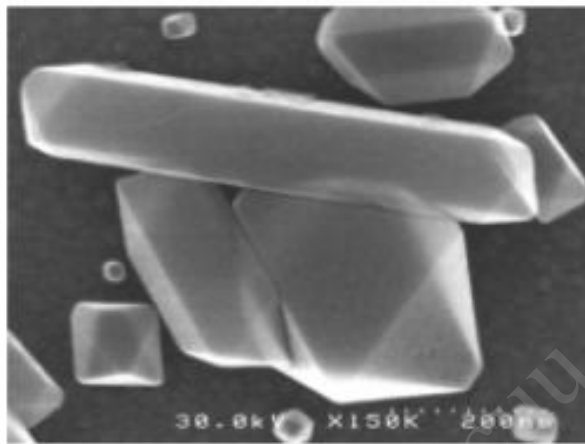
15 seconds



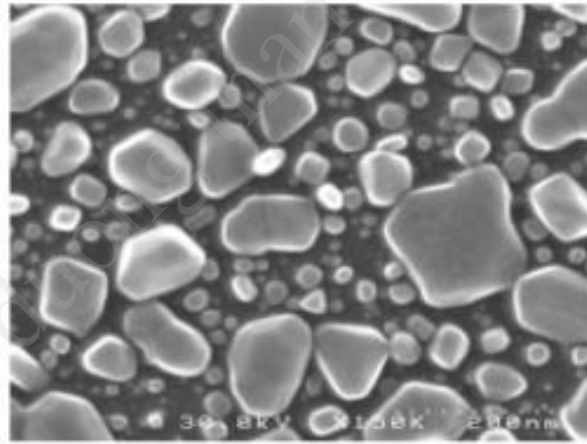
600 nm

Al Nucleation on Different Surfaces

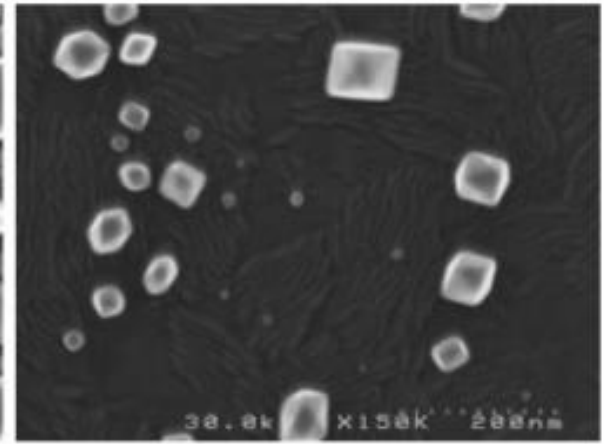
200 nm



TaN, 265 °C



TiN, 265 °C



Ti-W, 265 °C

3.2 Substrate

- Provides the template for deposition and growth of films
- Has effect on interfacial structural, mechanical and physical properties of films
- Clean surface
- The first few atomic layers are involved

Epitaxy

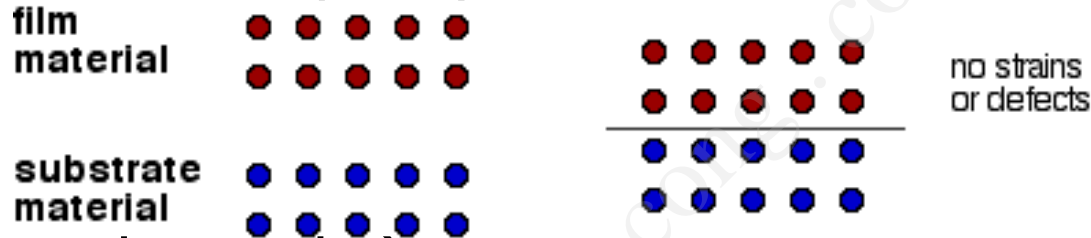
Epitaxy = growth of film with a crystallographic relationship between film and substrate

- Homoepitaxy (autoepitaxy, isoepitaxy) = film and substrate are same material.
- Heteroepitaxy = film and substrate are different materials

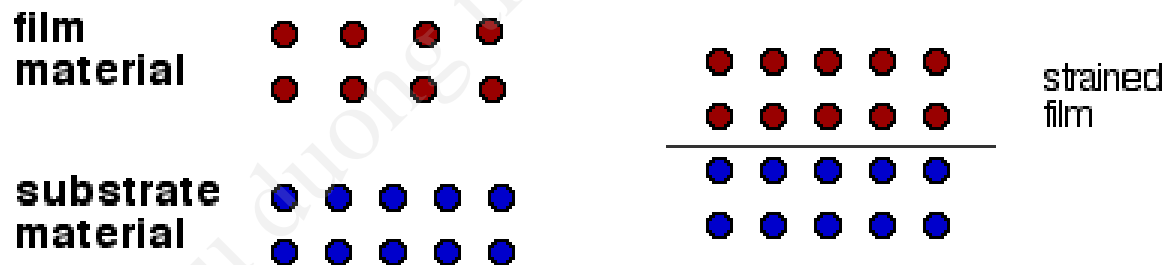
3.2 Substrate

structures

- matched
 - common in homoepitaxy, sometimes in heteroepitaxy



- strained (pseudomorphy)
 - film grows with structure different from bulk



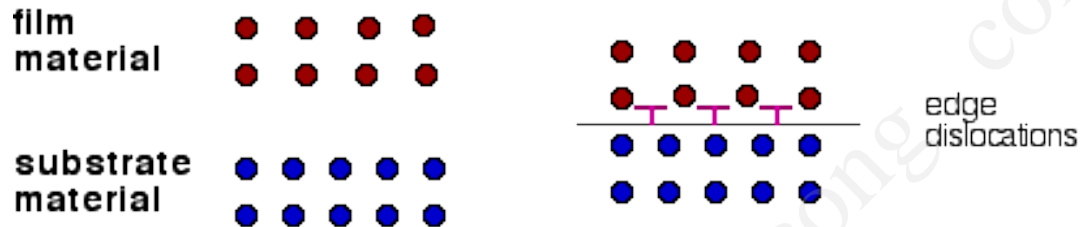
not stable at some thickness film will convert to bulk structure

example: Co is hcp can deposit as fcc up to one micron thick

example: strained layer superlattices can make

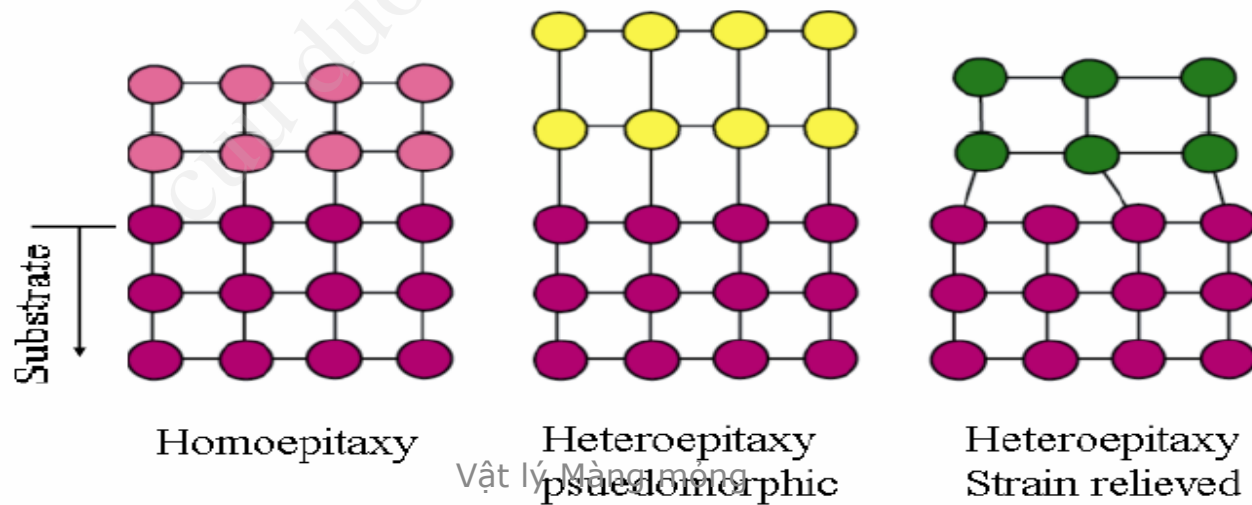
3.2 Substrate

- relaxed
 - form edge dislocations



strained vs. relaxed depends on minimizing energy of system

- strain energy vs. dislocation energy



3.2 Substrate

Surface and Interface Crystallography

surfaces - not always the same as the bulk
vertical changes outer layers may move in or out
from bulk positions lateral changes surface may
reconstruct atoms move laterally on surface

3.2 Substrate

interfaces

use Miller indices to specify planes and or directions

example: NiO on Ni: NiO(100)||Ni(111)

lattice misfit $f = \frac{a_0(s) - a_0(f)}{a_0(f)}$

OR:

$$f = [na_0(\text{substrate}) - ma_0(\text{film})] / a_0(\text{film})$$

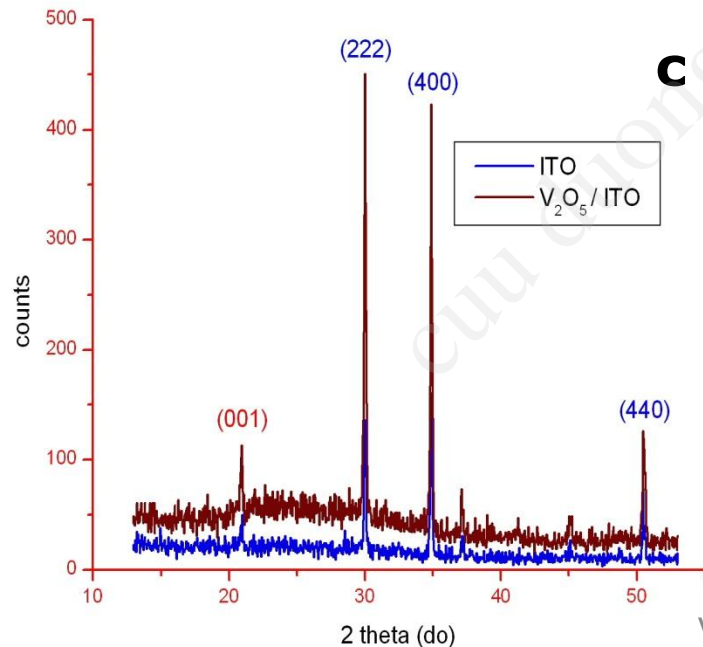
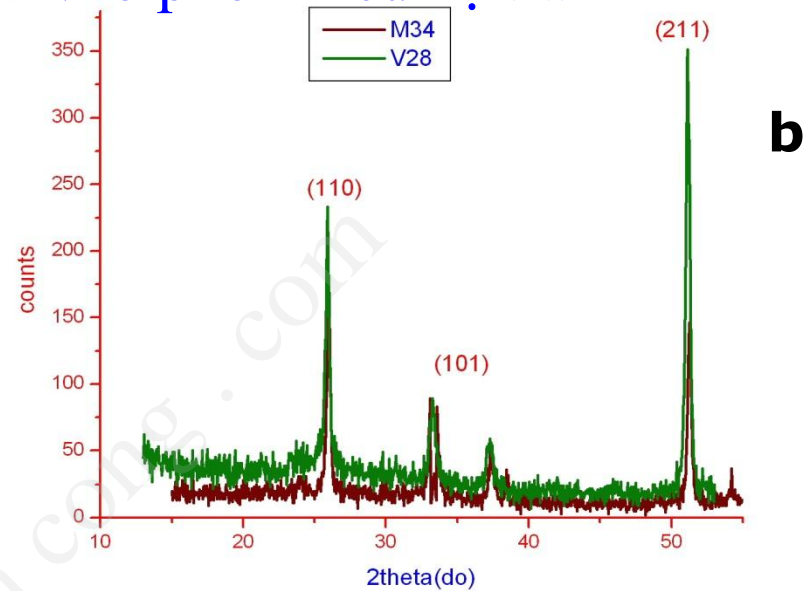
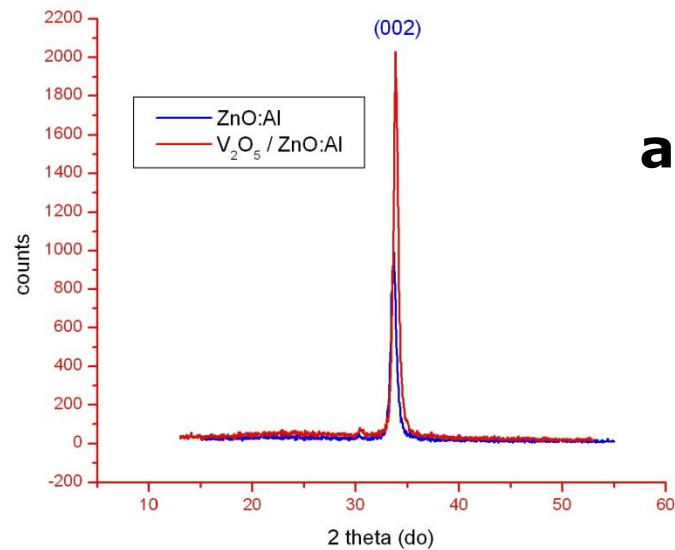
a_0 = bulk lattice constant (function of temperature !!)

n, m = integers

$f > 0$ = film in tension

$f < 0$ = film in compression

Xác định hệ số không trùng mạng dựa vào phổ nhiễu xạ tia X



Hình Phổ nhiễu xạ tia X của màng V_2O_5 phủ trên các điện cực trong suốt bằng pp phun xạ Magnetron DC.

a/ V_2O_5 phủ trên đế ZnO:Al

b/ V_2O_5 phủ trên đế $SnO_2:Sb$

c/ V_2O_5 phủ trên đế ITO

(Việt V. Pham, 2009)

3.3 Characterization of thin films

3.3.1 Electrical properties

Sheet resistance:

- Sheet resistance is a measure of resistance of thin films that are nominally uniform in thickness.

It is commonly used to characterize materials made by semiconductor doping, metal deposition, resistive paste printing, and glass coating.

- Examples of these processes are: doped semiconductor regions (e.g., silicon or polysilicon), and the resistors that are screen printed onto the substrates of thick-film hybrid microcircuits.

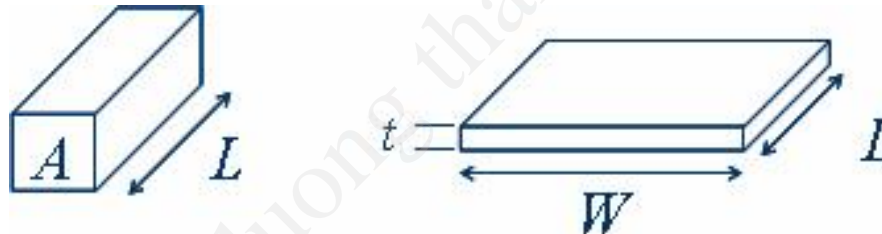
3.3 Characterization of thin films

Calculation Sheet Resistance

In a regular three-dimensional conductor, the resistance can be written as

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{W.t}$$

Where ρ is the resistivity, A is the cross-sectional area and L is the length., W is width and t is the sheet thickness .



Upon combining the resistivity with the thickness, the resistance can then be written as:

$$R = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W} = R_s \frac{L}{W}$$

R_s then the *sheet resistance*

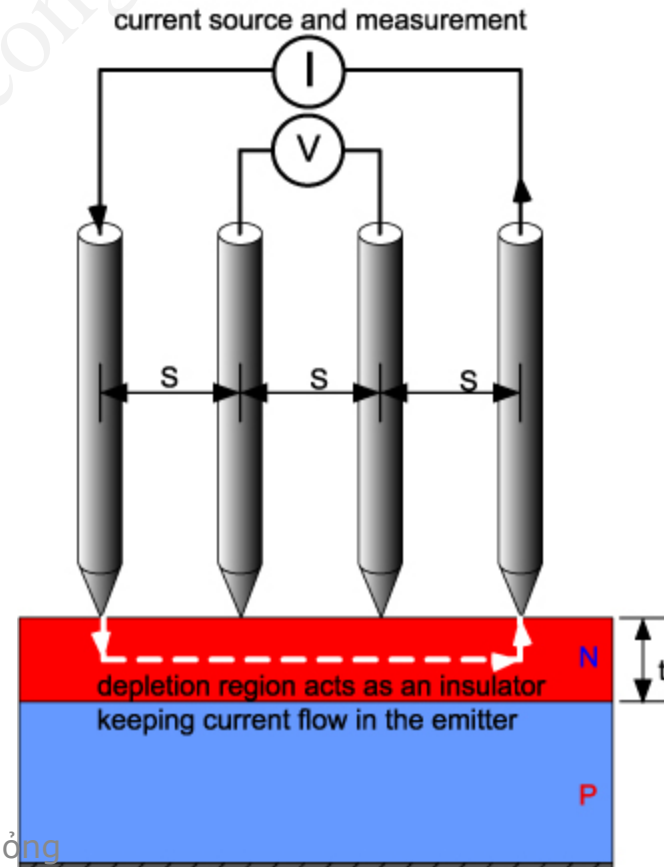
3.3 Characterization of thin films

Units

The units of sheet resistance are ohms. An alternate, common unit is "ohms per square" (denoted " Ω/sq " or " Ω/\square "), which is dimensionally equal to an ohm, but is exclusively used for sheet resistance.

Measurement

A four point probe is used to avoid contact resistance, which can often be the same magnitude as the sheet resistance.



<http://pvcdrom.pveducation.org/CHARACT/4pp.HTM>

3.3 Characterization of thin films

3.4.2 Optic properties

Why optical measurements

- Optical properties of materials can be naturally measured with optical measurements (i.e. measurements that involve light generation or scattering)
- Optical properties can be used to determine structural or other physical properties
- Generally non-destructive

3.3 Characterization of thin films

3.3.2 Optic properties

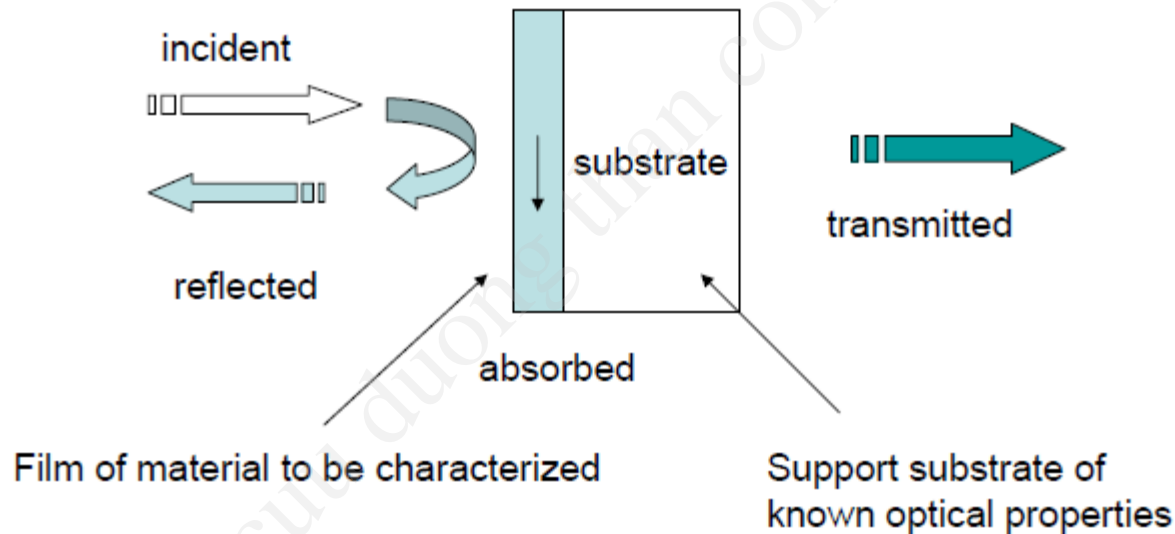
Thin Films

- A material is deposited (or coated) uniformly on a substrate.
- Measuring optical properties of the film we can learn a lot about the material
 - Semiconductors
 - Band gap, absorption, refractive index, impurities, defects etc.
 - Nanoparticles
 - Size distribution, crystallinity etc.
 - Organic layers
 - Molecules
- Requires modelling of the measurement scheme

3.3 Characterization of thin films

3.3.2 Optic properties

Thin film measurements



$$\text{Incident Power} = \text{Reflected} + \text{Absorbed} + \text{Transmitted Powers}$$

3.3 Characterization of thin films

3.3.2 Optic properties

If a solid sample is illuminated by a light beam of intensity I_0 , the intensity of this beam is attenuated after it passes through the sample.

- **Absorption**. Makes electron transition from the ground state to the excited states.
- **Luminescence**. The electrons excited by light absorption return to the ground state via emitting light radiation.
- **Reflection** with an intensity I_R from the external and internal surfaces.

3.3 Characterization of thin films

a. Absorption

We have mentioned that a light beam becomes attenuated after passing through a material. Experiments show that the beam intensity attenuation dI after traversing a differential thickness dx can be written as

$$dI = -\alpha I dx \quad (2.4)$$

where I is the light intensity at a distance x into the material and α is called the absorption coefficient of the material. Upon integration of

Eq. (2.4) we obtain

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.5)$$

which gives an exponential attenuation law relating the incoming light

Intensity I_0 (Actually it is the incident intensity minus the reflection losses at the material surface) to the thickness x . This Law is known as the *Lambert-Beer law*.

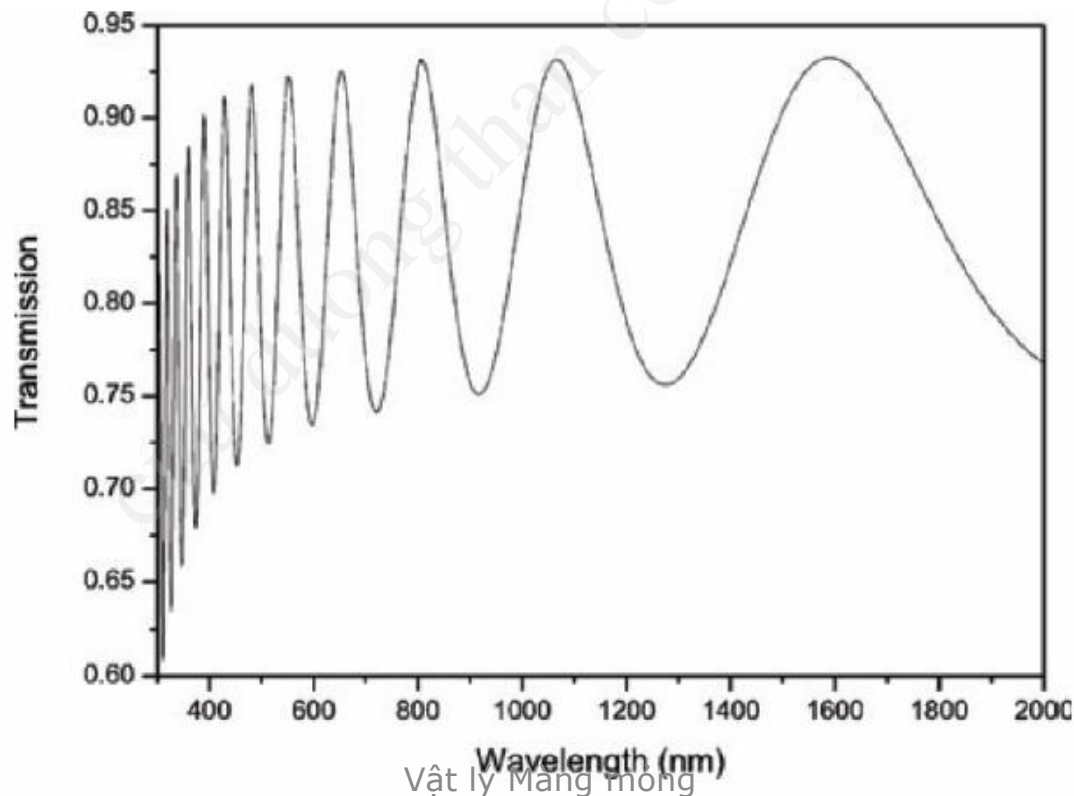
3.3 Characterization of thin films

The transmittance, $T=I/I_0$, and the absorbance, $A=1-I/I_0$:

$$T = 10^{-OD}$$

$$A = 1 - 10^{-OD} \quad (2.12)$$

Transmittance



3.3 Characterization of thin films

Example: Material Characterization using transmission data

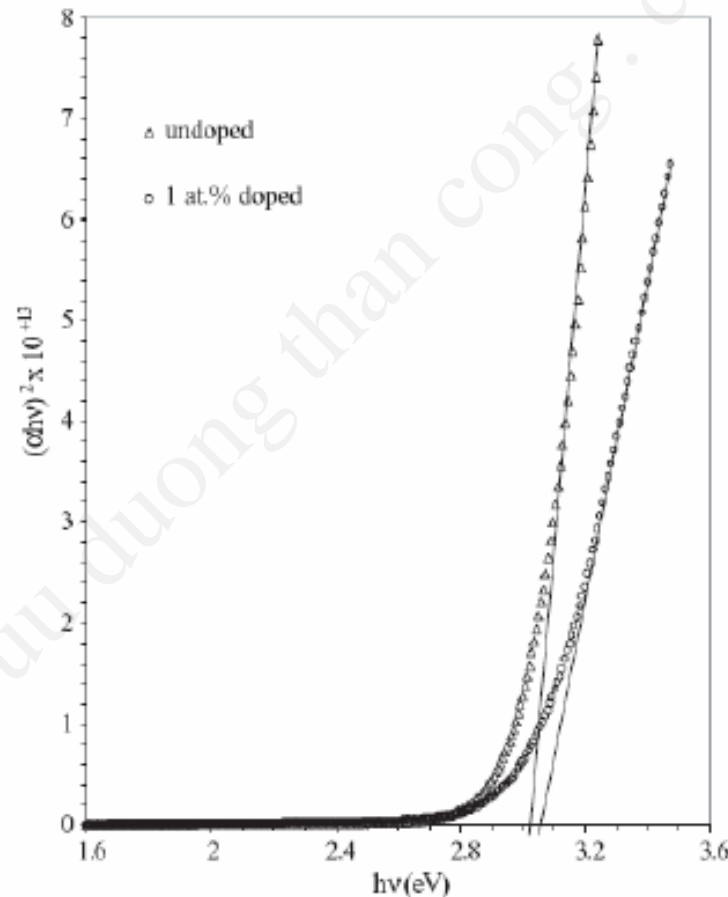
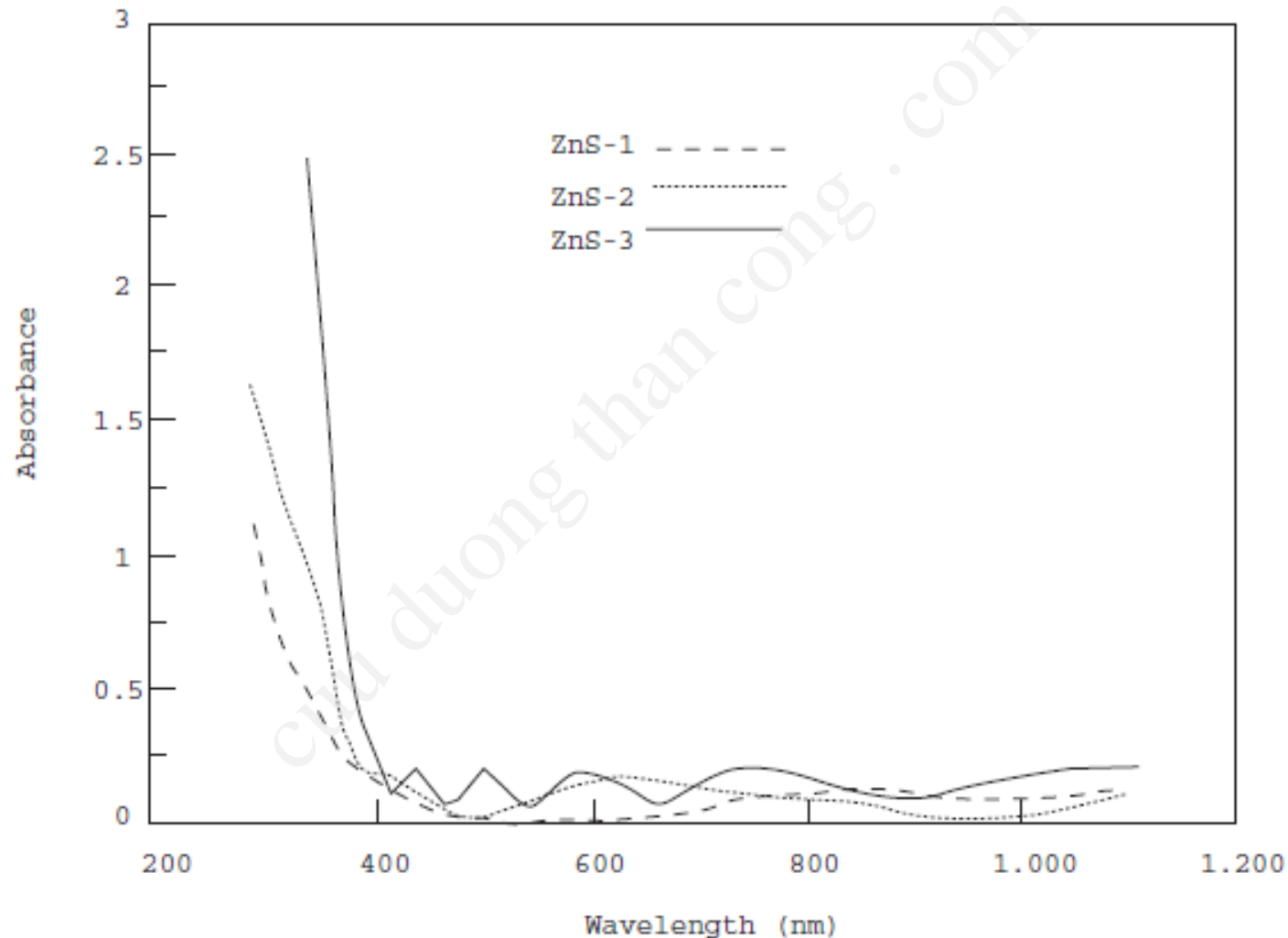


Fig. 4. The plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy of the undoped and indium doped $\text{Cd}_{0.22}\text{Zn}_{0.78}\text{S}$ thin films.

3.3 Characterization of thin films

Determine Band gap from Transmittance



Absorbance versus wavelength of incident radiation. 201

3.3 Characterization of thin films

Determine Band gap from Transmittance

The theory of optical absorption gives the relationship between the absorption coefficient α and the photon energy $h\nu$, for direct allowed transition as

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (1)$$

Using the fundamental relations of photon transmission and absorbance,

$$I = I_o e^{-\alpha t},$$

where t is thickness and

$$A = \log I_o / I,$$

we have $\alpha = 2.303A/t$.

Equation (1) gives the band gap E_g , when the straight portion of α^2 versus $h\nu$ plot is extrapolated to the point $\alpha = 0$.

3.3 Characterization of thin films

b.Reflectivity

Reflectivity spectra provide similar and complementary information to the absorption measurements.

The reflectivity at each frequency is defined by

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.13)$$

where I_R is the reflected intensity.

3.3 Characterization of thin films

Luminescence

Luminescence is, in some ways, the inverse process to absorption. However, the absorption of light is only one of the multiple mechanisms by which a system can be excited. In a general sense, luminescence is the emission of light from a system that is excited by some of energy.

Table 1.2 The various types of luminescence

Name	Excitation mechanism
Photoluminescence	Light
Cathodoluminescence	Electrons
Radioluminescence	X-rays, α -, β -, or γ -rays
Thermoluminescence	Heating
Electroluminescence	Electric field or current
Triboluminescence	Mechanical energy
Sonoluminescence	Sound waves in liquids
Chemiluminescence and bioluminescence	Chemical reactions

3.5 Characterization of thin films

Photoluminescence occurs after excitation with light (i.e., radiation within the optical range).

Luminescence can also be produced under excitation with an electron beam, and in this case it is called *cathodoluminescence*.

Excitation by high-energy electromagnetic radiation (sometimes called ionizing radiation) such as X-rays, α -rays (helium nuclei), β -rays (electrons), or γ -rays leads to a type of photoluminescence called *radioluminescence*.

Thermoluminescence occurs when a substance emits light as a result of the release of energy stored in traps by thermal heating.

3.3 Characterization of thin films

Electroluminescence occurs as a result of the passage of an electric current through a material.

Chemiluminescence appears as a result of a chemical reaction. As a particular class of chemiluminescence, *bioluminescence* occurs as a result of chemical reactions inside an organism. Bioluminescence is the predominant source of light in the deep ocean.



3.3 Characterization of thin films

3.3.3 Mechanical properties

The mechanical properties of a coating/substrate system depend on the microstructure of the coating/substrate and interface region. Composition, phases present, porosity, grain size, grain shape, defect types and density.

❖ *Time-independent properties are:*

- Elasticity (Young's Modulus)
- Plasticity (Yield stress, work hardening exponent)
- Fracture (Toughness, crack driving force)

❖ *Time-dependent properties are:*

- Viscoelasticity
- Creep/viscoplasticity
- Slow crack growth (Fatigue strength)

3.3 Characterization of thin films

The area of the residual indentation in the sample is measured and the hardness, H , is defined as the maximum load, P_{\max} , divided by the residual indentation area, A_r , or

$$H = \frac{P_{\max}}{A_r}$$

For traditional hardness techniques, the projected area may be measured directly using light microscopy. As can be seen from equation, are given load will make a smaller indent in a "hard" material than a "soft" one.

3.3 Characterization of thin films

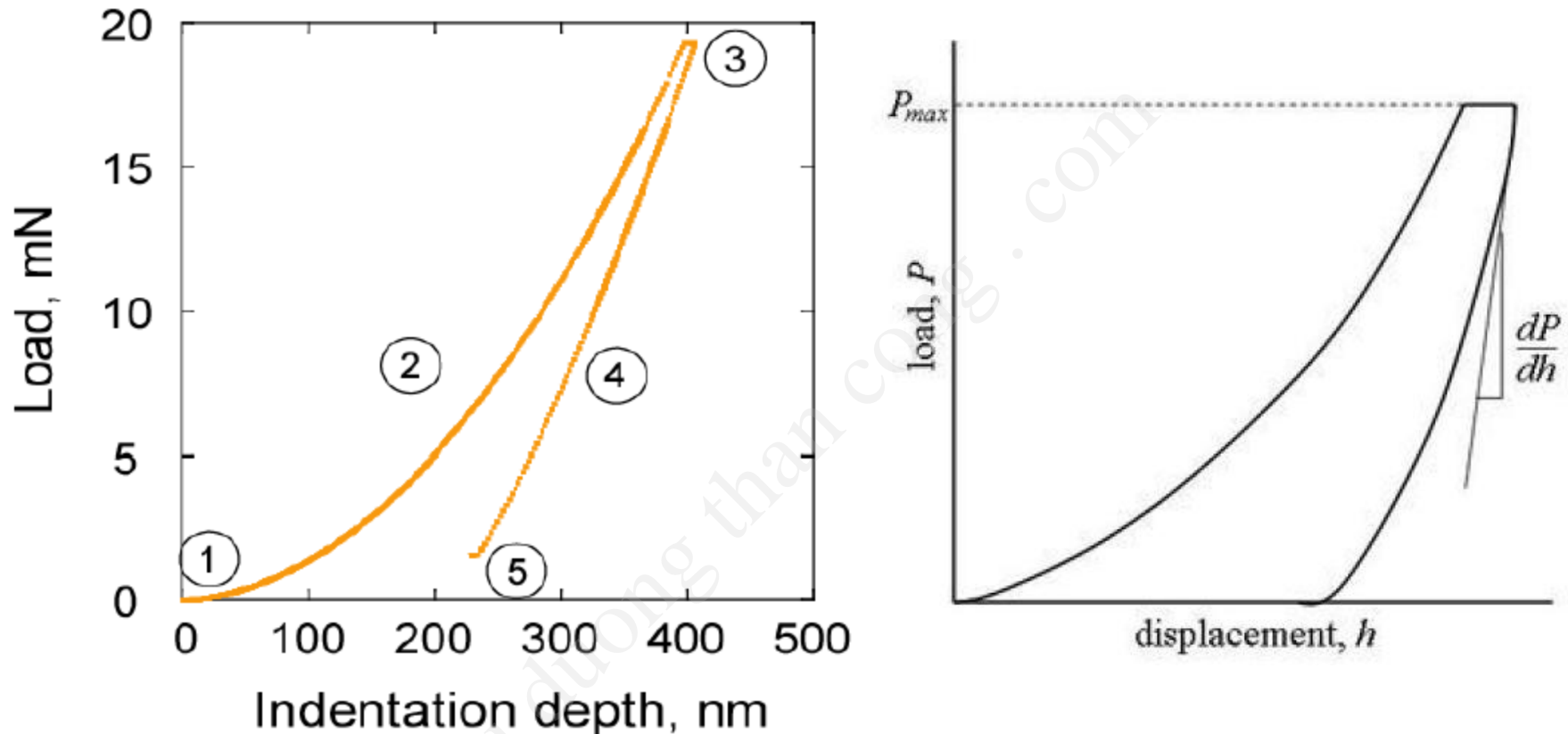


Fig: Schematic of load-displacement curve for an instrumented nanoindentation test.

Nanoindentation of film/substrate system Probe begins to move towards surface. Contact (1) occurs when stiffness increases. Load (2) to a prescribed displacement. Hold (3) at maximum load to assess creep behavior. Unload (4) 90% of the way. Hold (5) at 90% unload to assess

3.3 Characterization of thin films

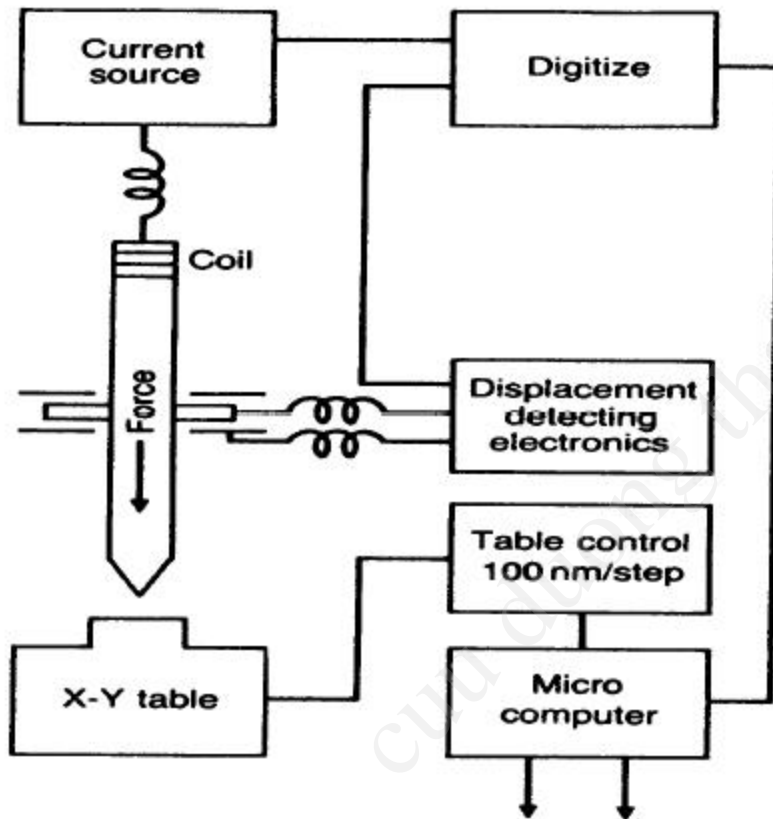


Figure 3. Schematic is shown a machine of nanoindentation test [2]

3.3 Characterization of thin films

Modulus of elasticity: The slope of the curve, dP / dh , upon unloading is indicative of the stiffness S of the contact. This value generally includes a contribution from both the material being tested and the response of the test device itself. The stiffness of the contact can be used to calculate the reduced modulus of elasticity E_r as

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (2)$$

where $A(h_c)$ is the area of the indentation at the contact depth h_c (the depth of the residual indentation prior to elastic recovery of its shape), and β is a geometrical constant on the order of unity.

3.3 Characterization of thin films

The reduced modulus E_r is related to the modulus of elasticity E_s of the test specimen through the following relationship from contact mechanics:

$$1/E_r = (1 - \nu_i^2) / E_i + (1 - \nu_s^2) / E_s$$

Here, the subscript i indicates a property of the indenter material and ν is Poisson's ratio. For a diamond indenter tip, E_i is 1140 GPa and ν_i is 0.07.

Poisson's ratio varies between 0 and 0.5 for most materials (though it can be negative) and is typically around 0.3.

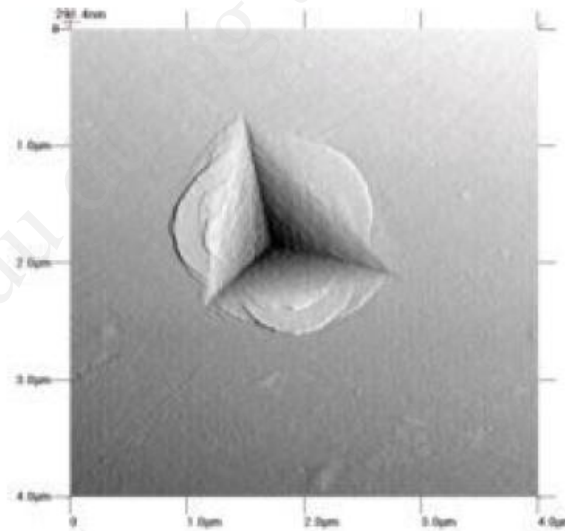


Figure 4. An AFM image of an indenter tip in a Zr-Cu-Al metallic glass; the plastic flow of the material around the indenter is apparent.

3.4 Problems

Xem trong sách “Bài tập Vật lý Màng mỏng” – Lê Văn Hiếu, Phạm Văn Việt, 2011.

Chương 4: Giới thiệu về màng mỏng từ tính

Phạm Văn Việt
(pvviet@hcmus.edu.vn)

Năm 2016
Vật lý Màng mỏng

Nội dung

1. Các khái niệm cơ bản về từ học
2. Màng mỏng từ tính
 - 2.1 Thế nào là màng mỏng từ tính?
 - 2.2 Hiệu ứng từ điện trở
3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính
 - 3.1 Từ mẫu kế rung
 - 3.2 Kính hiển vi lực từ
4. Ứng dụng của màng mỏng từ tính
5. Câu hỏi và bài tập

1. Các khái niệm cơ bản về từ học

a. Từ trường H (magnetic field)

- Hiện tượng:

Khi một kim NC ở gần một thanh NC, hay một dòng điện → có lực từ tác dụng lên nam châm → xung quanh thanh NC hay dòng điện có một từ trường

- So sánh định luật Coulomb về tương tác tĩnh điện:

Xét 2 cực từ có cường độ m_1 và m_2 (Wb) → lực từ tương tác tuân theo định luật Coulomb:

$$F = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{m_1 m_2}{r^2} [N]$$

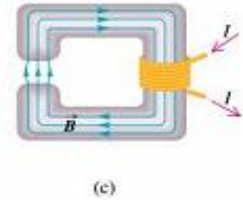
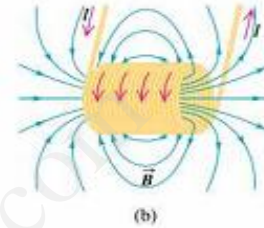
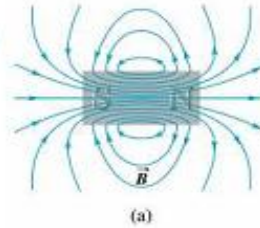
- Khái niệm:

Từ trường là một môi trường vật chất đặc biệt bao quanh **các điện tích chuyển động**.

1. Các khái niệm cơ bản về từ học

- Cách tạo từ trường:

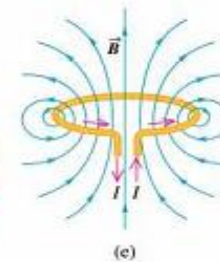
- Dòng điện thẳng: $H = \ell / (2\pi \cdot r)$
(→ đơn vị từ trường: A/m)



- Dòng điện tròn: $H = I / (2r)$

- Cuộn solenoid: $H = N \cdot I / \ell = n \cdot I$

- Nam châm



b. Mômen từ m (magnetic moment) [Wb.m, Am²]

- TN:

Xét 1 NCVC dài ℓ , có cực từ với cường độ m_i đặt trong một từ trường:

- H đều: NC chịu tác dụng của một moment xoắn

$$L = - m_i \cdot \ell \cdot H \cdot \sin\theta$$

- H không đều: NC chịu tác dụng của một lực kéo

$$F = m_i \cdot \ell \cdot (\partial H_x / \partial x)$$

- → Khái niệm:

$(m_i \cdot \ell)$ đặc trưng cho khả năng chịu tác dụng bởi H và được gọi là moment từ

Vật lý Màng mỏng

1. Các khái niệm cơ bản về từ học

c. **Từ độ M** (magnetization) [Wb/m^2 , A/m]

- K/n : tổng moment từ trên một đơn vị thể tích

$$M = m/V$$

d. **Cảm ứng từ B** (magnetic induction) [T]

- Trong chân không: $B = \mu_0 \cdot H$
- Trong vật liệu: $B = \mu_0 \cdot (H + M) = \mu \cdot H$

với $\mu = \mu_0 \cdot (1 + \chi)$, $\chi = M/H$

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ [H/m , Tm/A] - độ thẩm từ (magnetic permeability) chân không

μ - độ thẩm từ của vật liệu [H/m , Tm/A]

χ - độ cảm từ, hệ số từ hóa (magnetic susceptibility)

1. Các khái niệm cơ bản về từ học

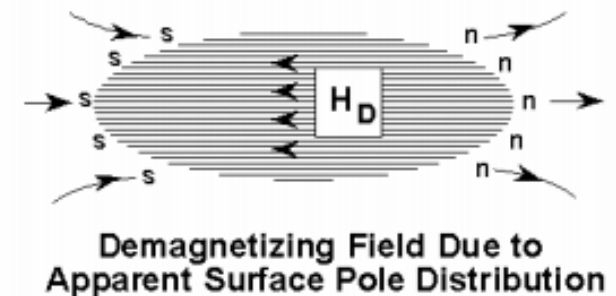
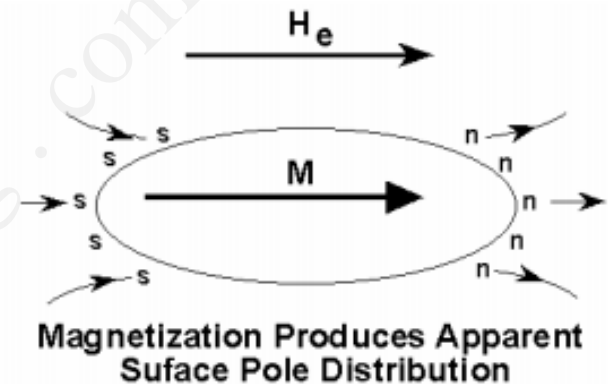
e. Trường khử từ H_d (demagnetizing field)

- K/n: ...
- Tính chất:
 - Phương, chiều: $H_d \uparrow \downarrow M$
 - Độ lớn: $H_d \sim M$, khoảng cách cực từ, diện tích cực từ

$$H_d = -N_d \cdot M$$

với N_d - hệ số trường khử từ (demagnetizing field factor), $\sum (N_d)_i = 1$

- VD:
 - Hình cầu: $N_x = N_y = N_z = 1/3$
 - Hình trụ dài vô hạn: $N_x = N_y = 1/2$, $N_z = 0$
 - Màng mỏng: $N_x = N_y = 0$, $N_z = 1$



1. Các khái niệm cơ bản về từ học

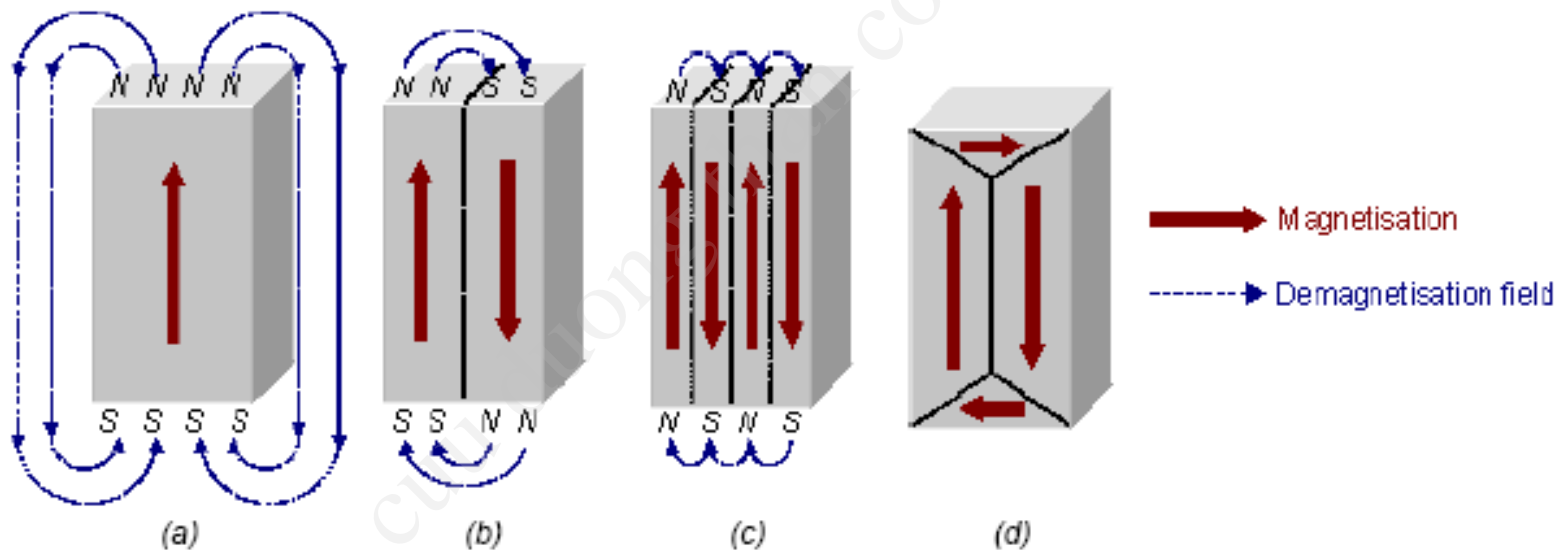
Bảng Mối liên hệ giữa một vài thông số trong hai hệ đơn vị

Quantity	Gaussian (cgs units)	S.I. Units	Conversion factor (cgs to S.I.)
Magnetic Induction (B)	G	T	10^{-4}
Applied Field (H)	Oe	Am^{-1}	$10^3 / 4\pi$
Magnetisation (M)	emu cm^{-3}	Am^{-1}	10^3
Magnetisation ($4\pi M$)	G	-	-
Magnetic Polarisation (J)	-	T	-
Specific Magnetisation (s)	emu g^{-1}	$\text{JT}^{-1}\text{kg}^{-1}$	1
Permeability (μ)	Dimensionless	H m^{-1}	$4\pi \cdot 10^{-7}$
Relative Permeability (μ_r)	-	Dimensionless	-
Susceptibility (χ)	$\text{emu cm}^{-3} \text{Oe}^{-1}$	Dimensionless	4π
Maximum Energy Product (BH_{\max})	M G Oe	kJ m^{-3}	$10^2 / 4\pi$

1. Các khái niệm cơ bản về từ học

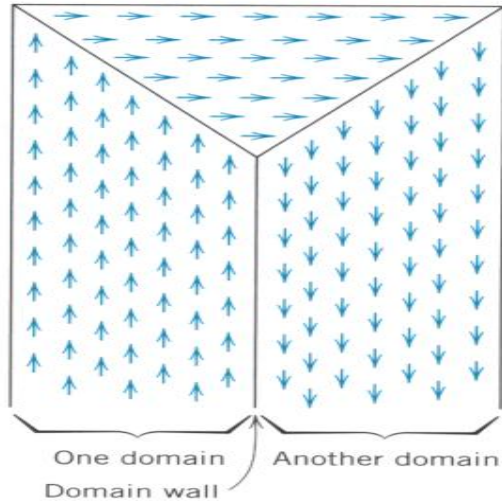
Các đômen từ

Đômen từ là những vùng trong chất sắt từ mà trong đó các mômen từ hoàn toàn song song với nhau tạo nên từ độ tự phát của vật liệu sắt từ

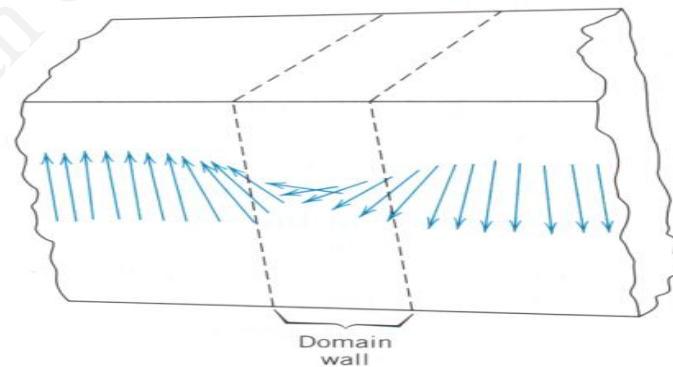


Minh họa sự chia vật liệu thành (a) đơn đômen, (b) hai đômen, (c) Bốn đômen và (e) Các đômen khép kín.

1. Các khái niệm cơ bản về từ học



Domains



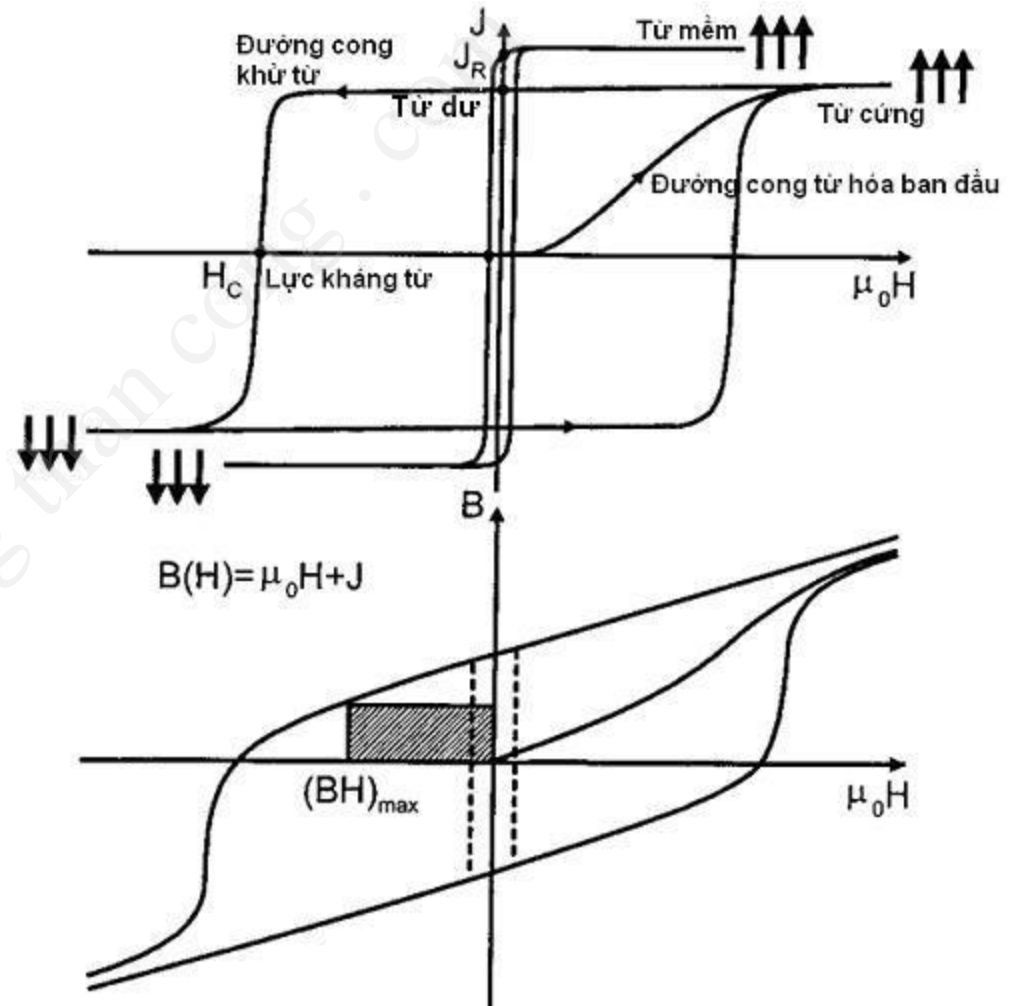
Wall thickness about 1000 \AA (100 nm, $0.1 \text{ }\mu\text{m}$)

1. Các khái niệm cơ bản về từ học

Hiện tượng từ trễ

➤ **Từ trễ** (*magnetic hysteresis*) là hiện tượng bất thuận nghịch giữa quá trình **từ hóa** và **đảo từ** ở các vật liệu sắt từ do khả năng giữ lại từ tính của các vật liệu sắt từ.

➤ Hiện tượng từ trễ là một đặc trưng quan trọng và dễ thấy nhất ở các chất sắt từ.



Một chu trình trễ điển hình của vật liệu sắt từ

2. Màng mỏng từ tính

2.1 Thế nào là màng mỏng từ tính?

Màng từ là màng được cấu tạo từ một hay nhiều lớp kim loại, hợp kim hay oxit của các chất có tính chất từ.

Một số vật liệu sắt từ :

- Fe, Ni, Co và các hợp kim của chúng
- Oxid ferrite, Ni-Zn ferrite
- Hợp kim FeCo

Phân loại màng từ: có nhiều cách phân loại

- Màng từ cứng
- Màng từ mềm
-

2. Màng mỏng từ tính

2.2 Hiệu ứng từ điện trở khổng lồ (Giant magnetoresistance - GMR):

a. Hiệu ứng từ điện trở:

- ✓ **Từ điện trở (từ trở)** là tính chất của một số vật liệu, có thể thay đổi điện trở hoặc điện trở suất khi chịu tác dụng của từ trường ngoài.
- ✓ 1856 :William Thomson (Lord Kelvin) phát hiện hiệu ứng này với sự thay đổi điện trở không quá 5%. Hiệu ứng này được gọi là hiệu ứng từ điện trở thường.

2. Màng mỏng từ tính

- Người ta thường dùng khái niệm tỉ số từ trở để nói lên độ lớn của hiệu ứng từ điện trở, cho bởi công thức:

$$MR(\%) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}$$

Với: $\rho(H)$, $\rho(0)$, $R(H)$, $R(0)$ lần lượt là điện trở suất và điện trở tại từ trường H và từ trường $H = 0$.

- Từ-điện trở thường (Normal MR/Ordinary MR (OMR))
- Từ-điện trở dị hướng (Anisotropic MR)
- Từ-điện trở khổng lồ (Giant MR)
- Từ điện trở xuyên ngầm (Tunnel MR)
- Colossal MR

2. Màng mỏng từ tính

b. Từ điện trở khổng lồ (GMR)

Điện trở của màng đa lớp thay đổi phụ thuộc vào định hướng song song hoặc phản song song của từ độ các lớp sắt từ được ngăn cách nhau bởi một lớp không từ.

$$GMR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$$

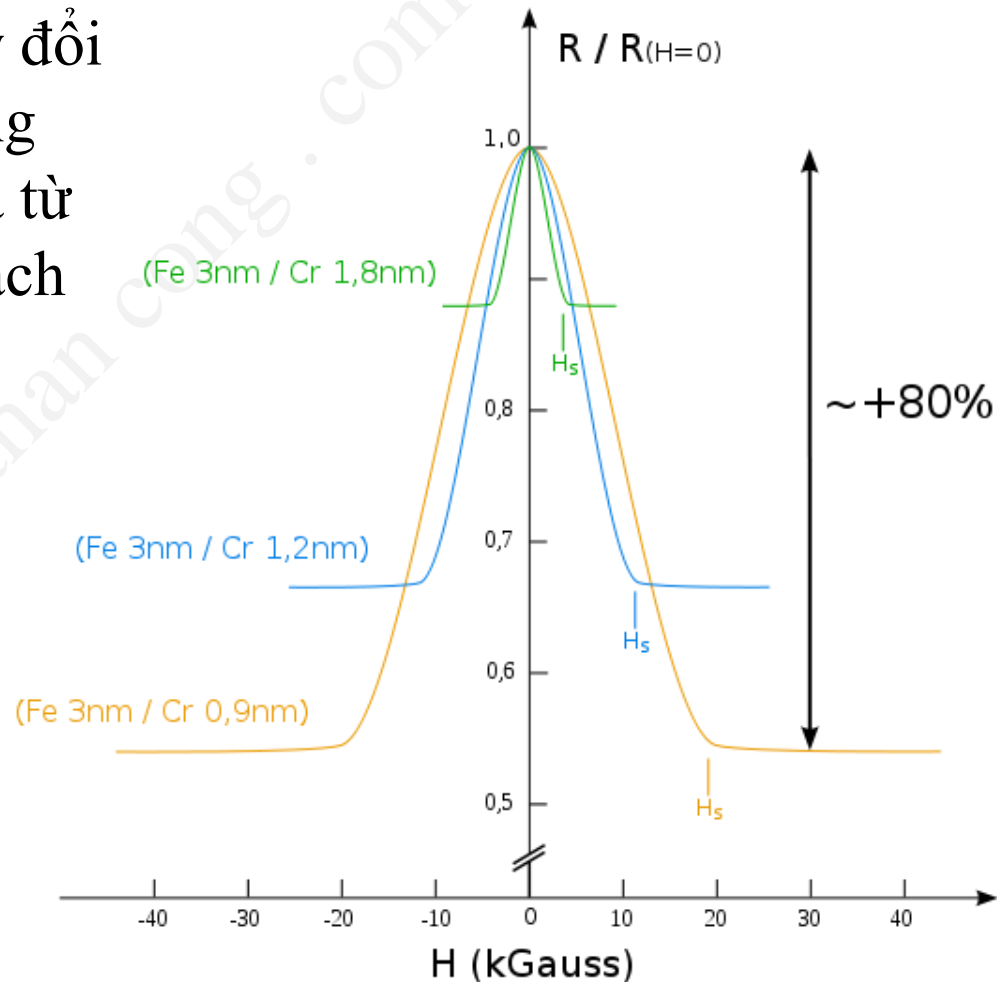
...MR rất lớn \rightarrow MR khổng lồ (10^1 - 10^2 %)



Low
resistance

High
resistance

Low
resistance



2. Màng mỏng từ tính

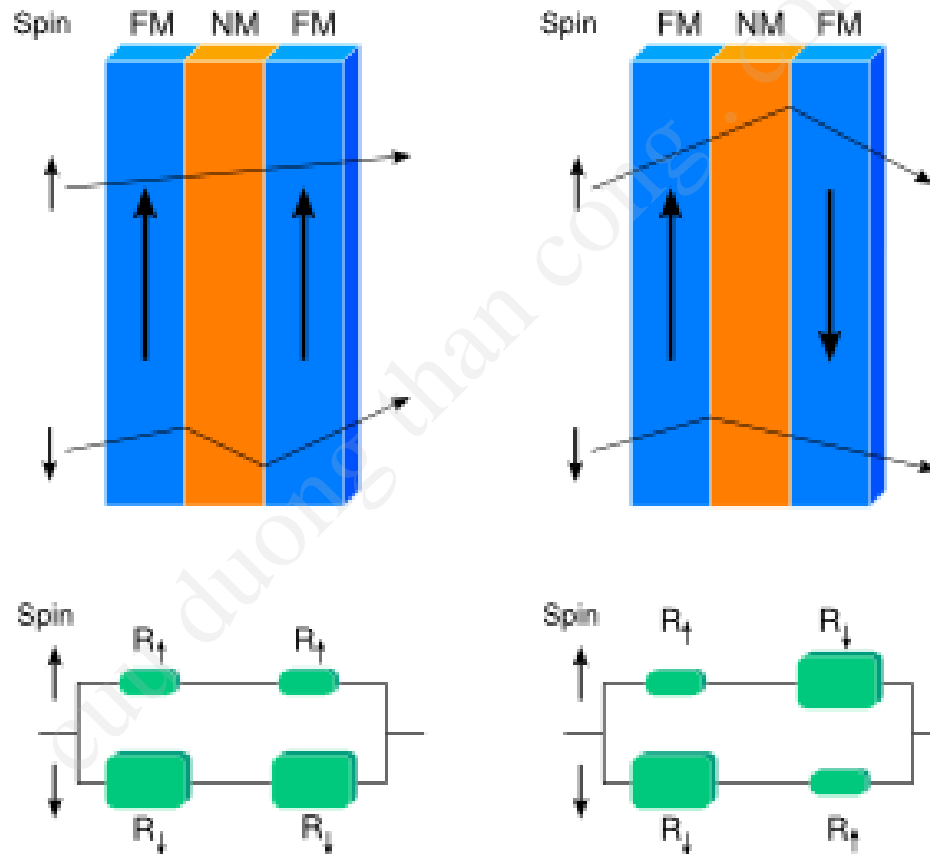
* Cơ chế của hiệu ứng GMR:

Điện trở của các chất rắn được tạo ra do sự tán xạ của điện tử, và có các đóng góp cho sự tán xạ này gồm:

- Tán xạ trên mạng tinh thể do dao động mạng tinh thể - tán xạ trên phonon.
- Tán xạ trên spin của các phân tử mang từ tính - tán xạ trên magnon.
- Tán xạ trên sai hỏng mạng tinh thể (defect).
- Gần đây còn có các nghiên cứu chỉ ra sự tán xạ của điện tử trên các polaron từ để giải thích hiệu ứng GMR

2. Màng mỏng từ tính

Mô hình hai dòng của Mott để giải thích hiệu ứng GMR



3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

3.1 TỪ KẾ MẪU RUNG (Vibrating Sample Magnetometer- VSM)

Phát minh đầu tiên vào giữa thế kỷ 20 bởi TS. Simon Foner, một nhà nghiên cứu của Viện Công nghệ Massachusetts (MIT), Mỹ

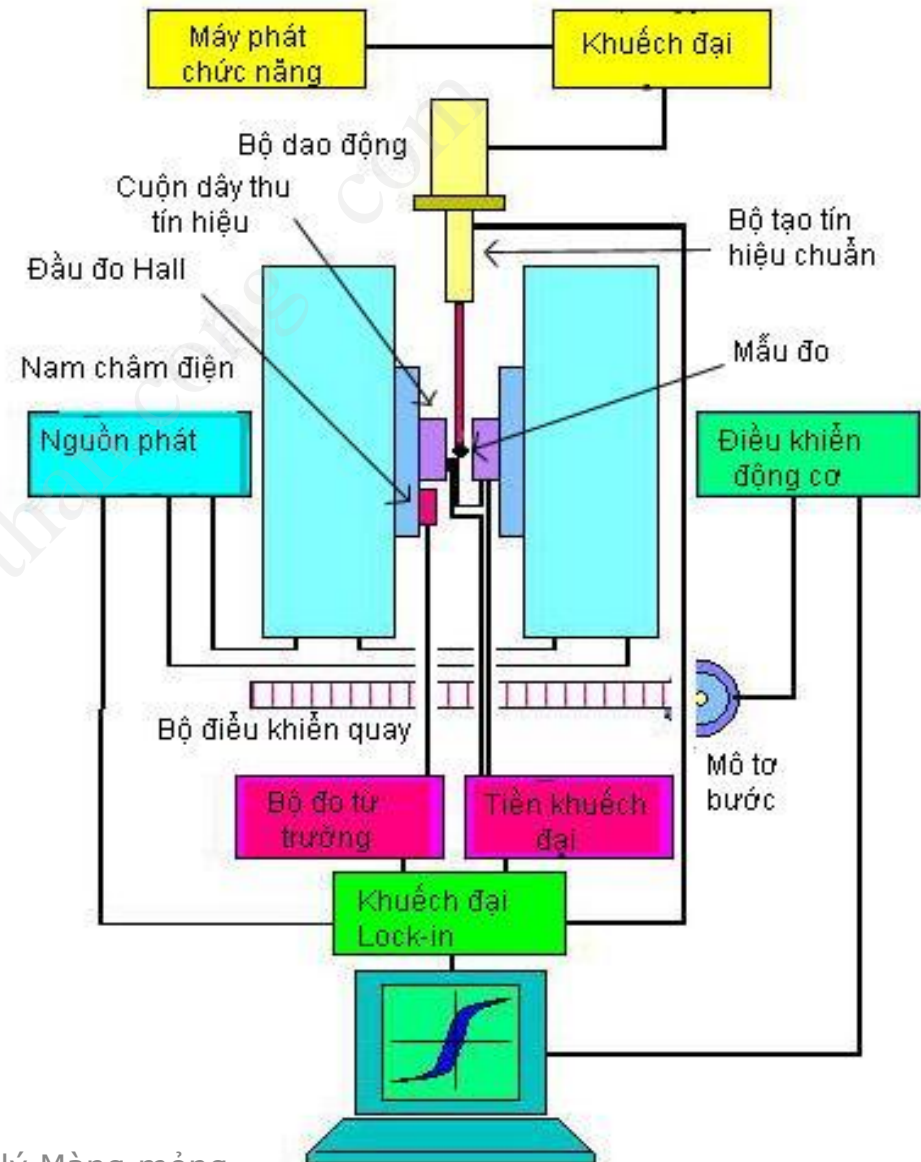


3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

- Phép đo từ hóa, từ trễ: đo sự biến đổi của mômen từ theo từ trường ngoài
- Phép đo mômen từ theo sự thay đổi của nhiệt độ dưới tác dụng của một từ trường ngoài: phép đo từ nhiệt. Dựa vào phép đo từ nhiệt, có thể thực hiện các phép đo động học từ tính, hay động học kết tinh của vật liệu từ.
- Đo thay đổi mômen từ theo thời gian: đo phục hồi
- Xác định các tính chất dị hướng dựa vào việc quay vật liệu (bộ phận quay của VSM)

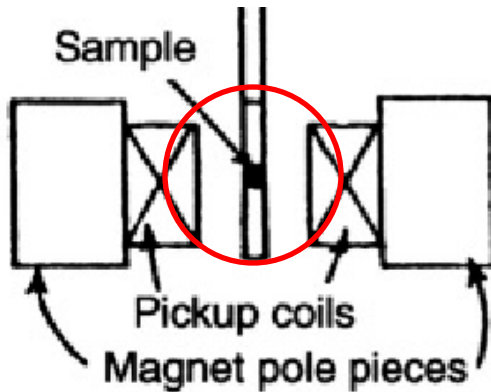
3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

a. Cấu tạo

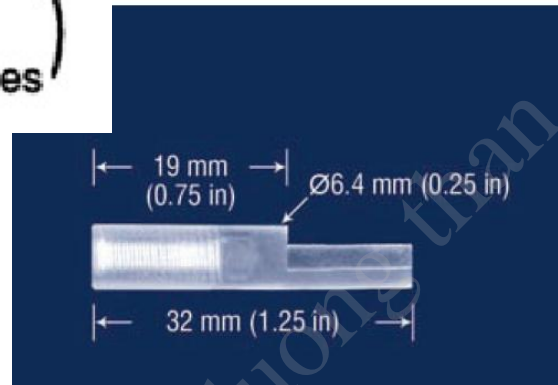


3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

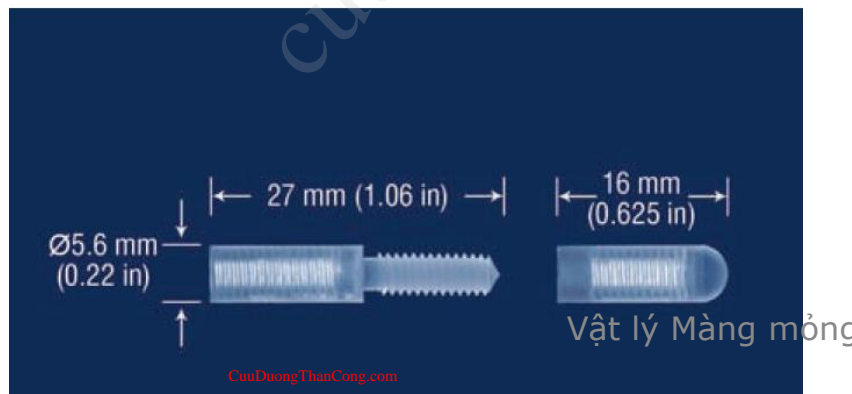
b. Bộ phận đặt mẫu



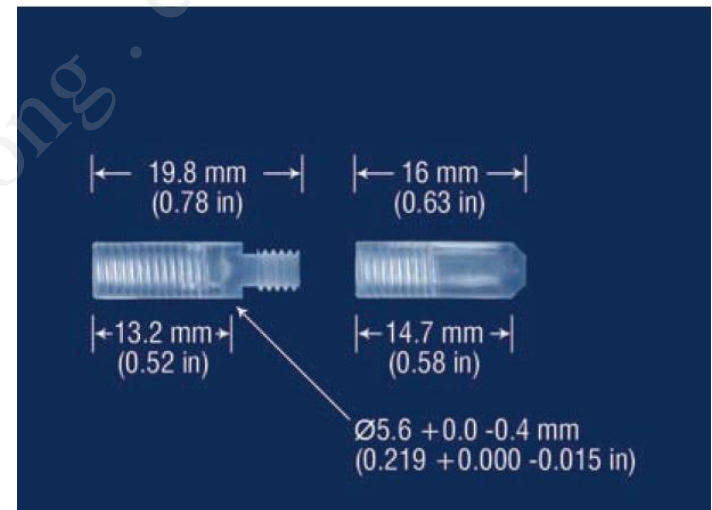
2. Thin film holder:



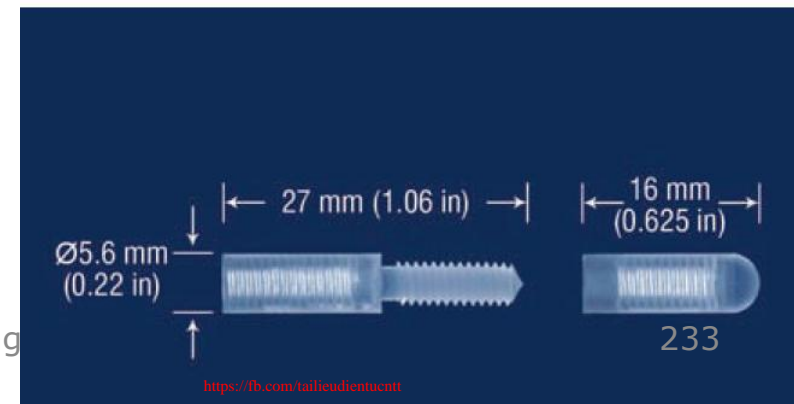
4 Bulk sample holder:



3. Liquid sample holder:

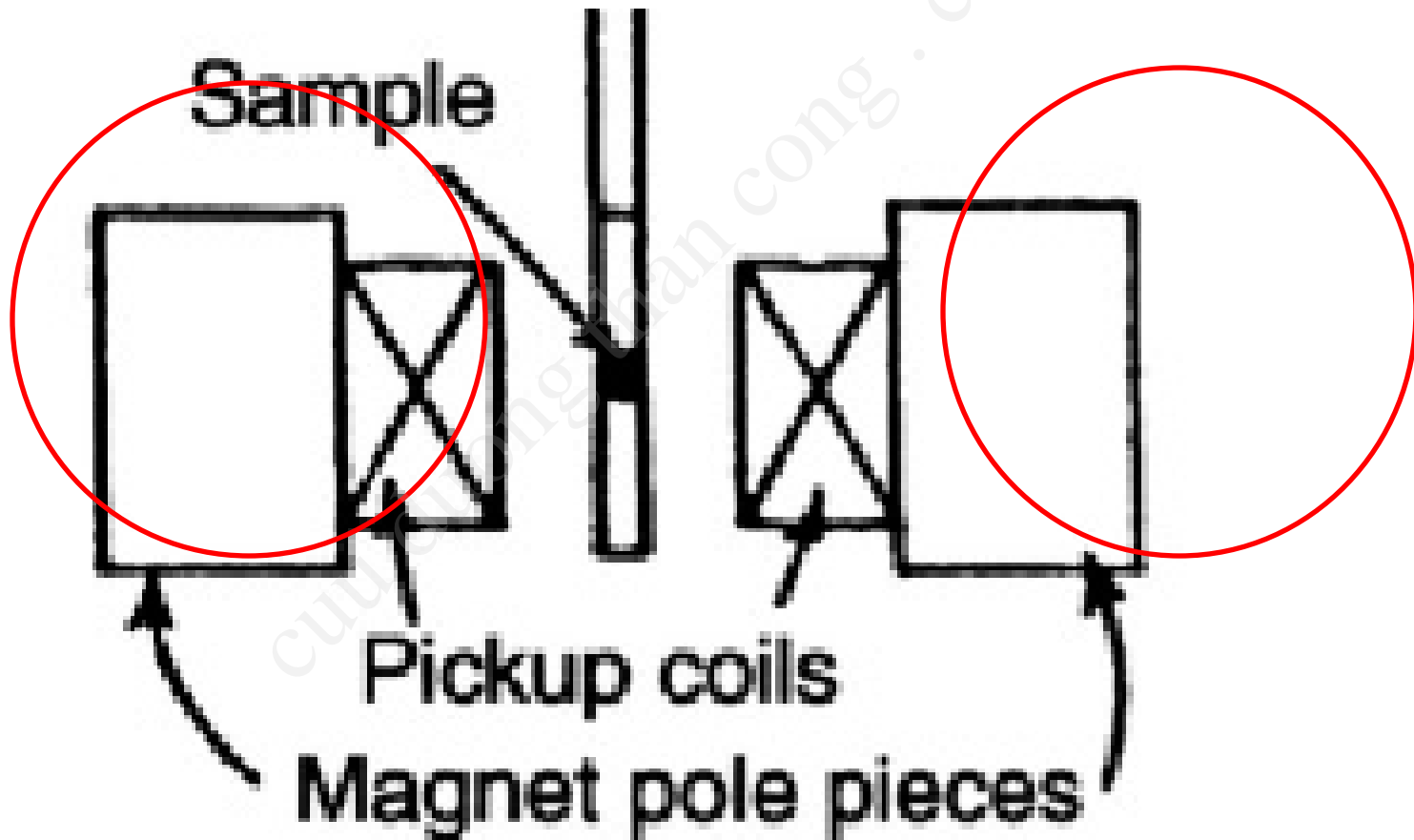


1. Powder Sample holder



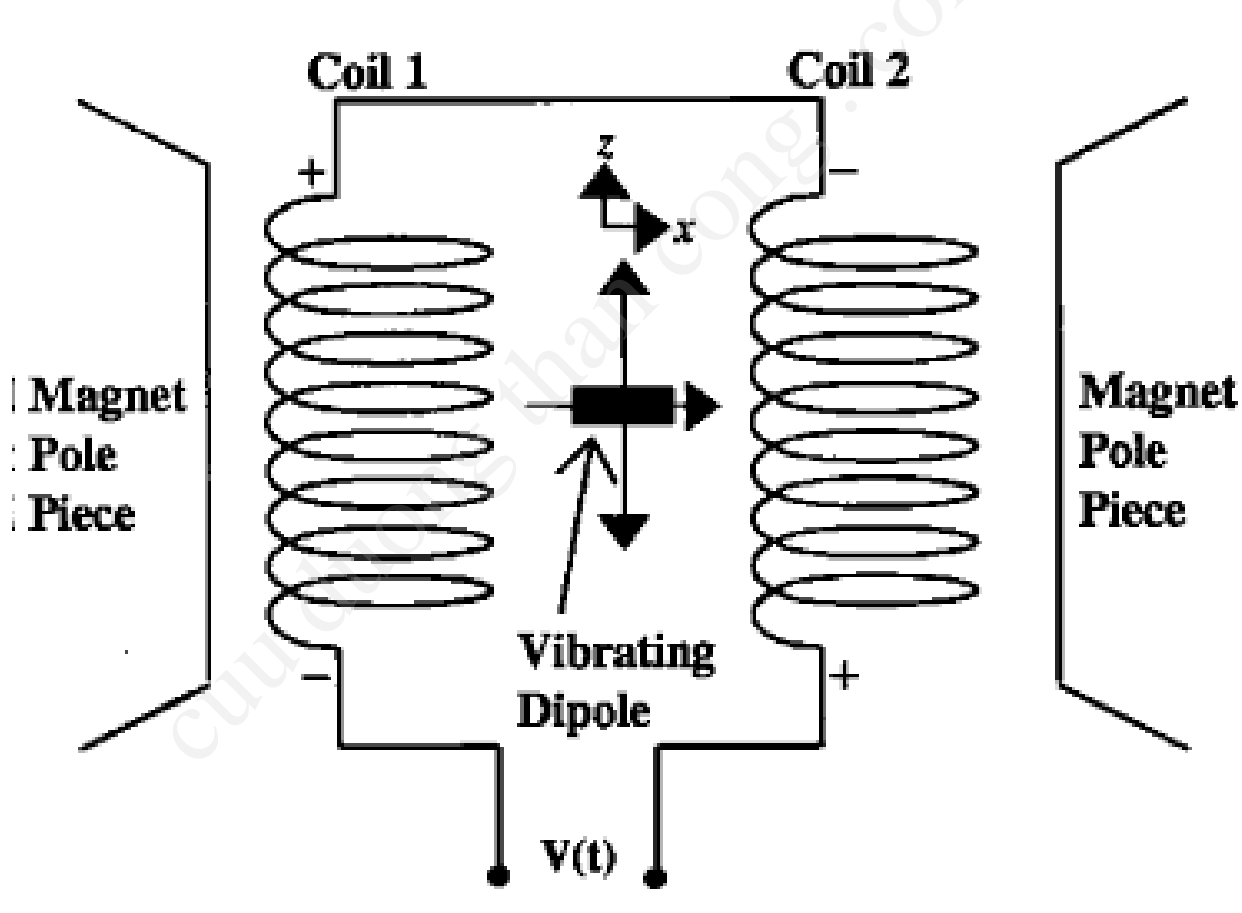
3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

c. Nam châm điện



3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

d. Bộ phận thu tín hiệu



3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

Hiệu điện thế sinh ra do hiện tượng cảm ứng được cho bởi biểu thức:

$$V = -na \frac{dB}{dt}.$$

Từ trường xuyên qua cuộn dây trước khi có mẫu đặt vào là:

$$|B = \mu_0 H|.$$

Từ trường xuyên qua cuộn dây sau khi có mẫu đặt vào là:

$$B = \mu_0(H + M).$$

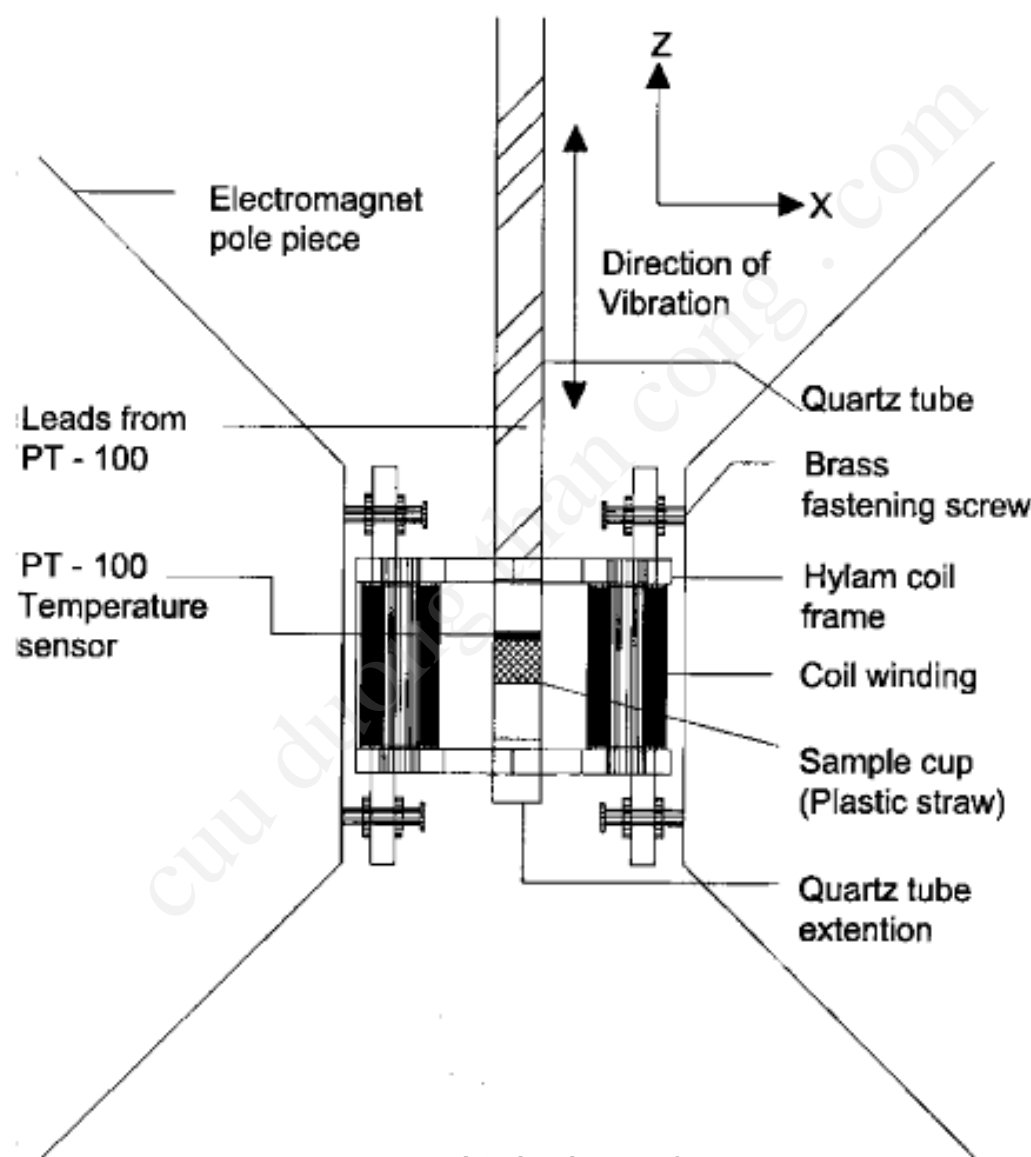
Vậy:

$$\Delta B = \mu_0 M.$$

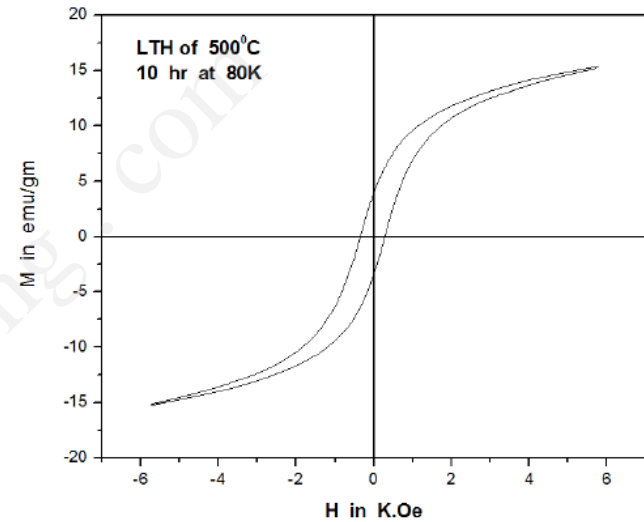
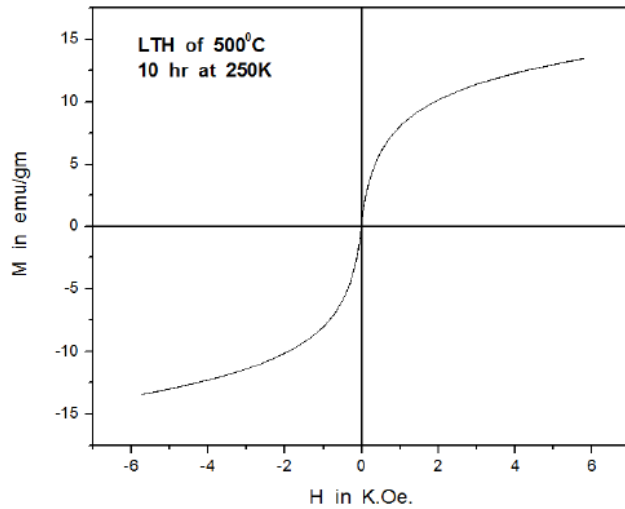
Suy ra:

$$V dt = -na \mu_0 M.$$

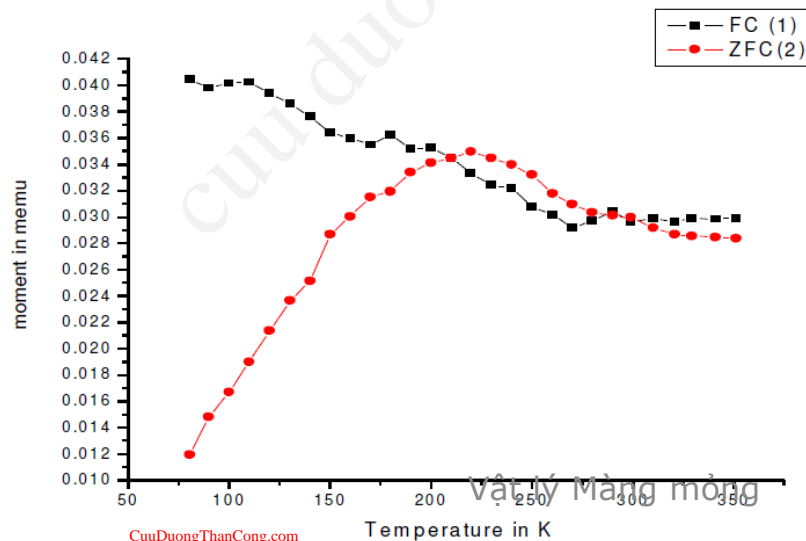
3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính



3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính



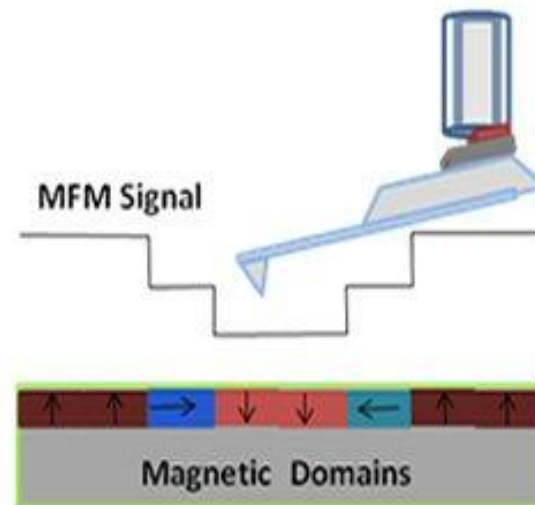
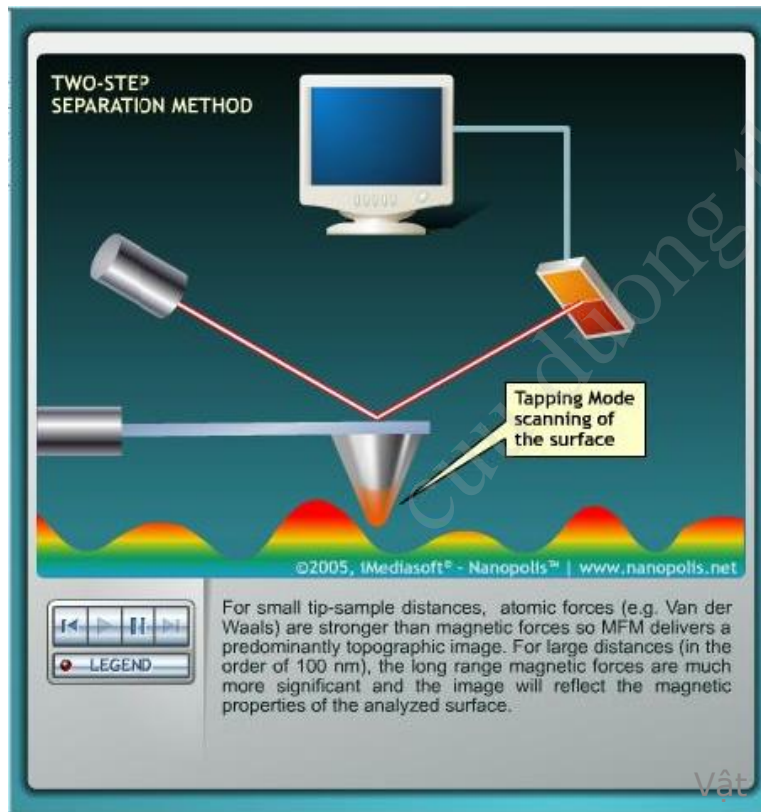
ZFC & FC Measurement of NiFe



3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

3.2 KÍNH HIỂN VI LỰC TỪ (Magnetic Force Microscope-MFM)

Được sử dụng để xây dựng hình ảnh sự phân bố của tính chất từ trên bề mặt vật rắn dựa trên việc ghi nhận lực tương tác (lực từ) giữa mũi dò từ tính với bề mặt của mẫu.



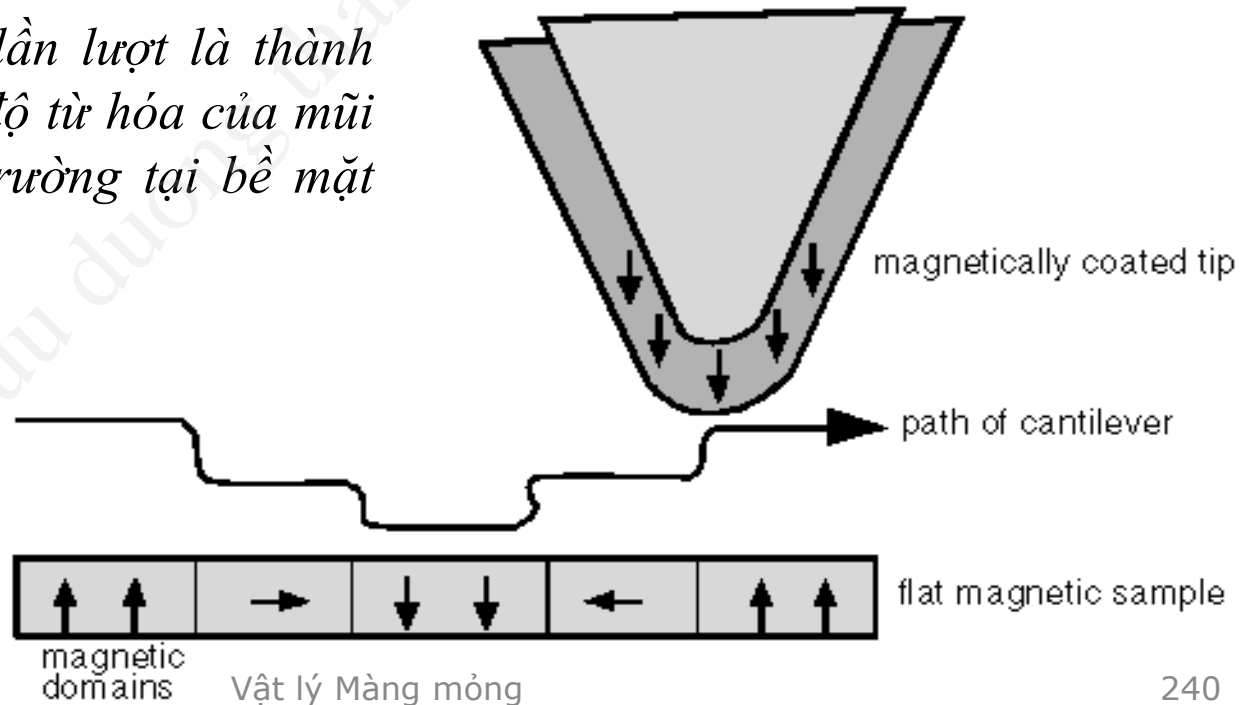
3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

b. Nguyên lý hoạt động

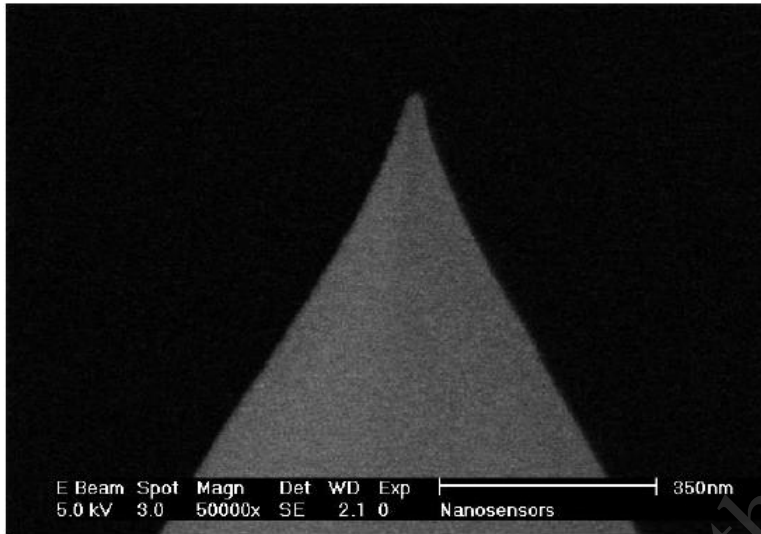
Lực tương tác giữa mũi dò và bề mặt mẫu được cho bởi biểu thức

$$F_z = -\mu_0 \int M_{z\text{tip}} \frac{\partial H_{z\text{sample}}}{\partial z} dV$$

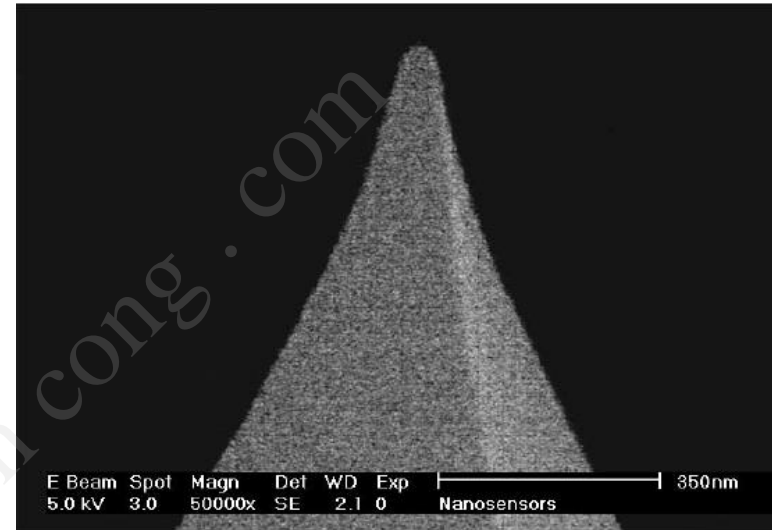
với $M_{z\text{tip}}$ và $H_{z\text{sample}}$ lần lượt là thành phần theo trục z của độ từ hóa của mũi dò, và cường độ từ trường tại bề mặt mẫu vật



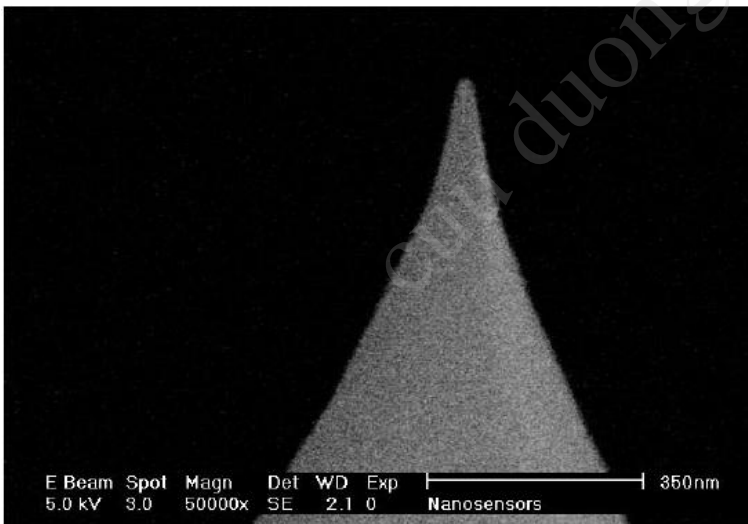
3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính



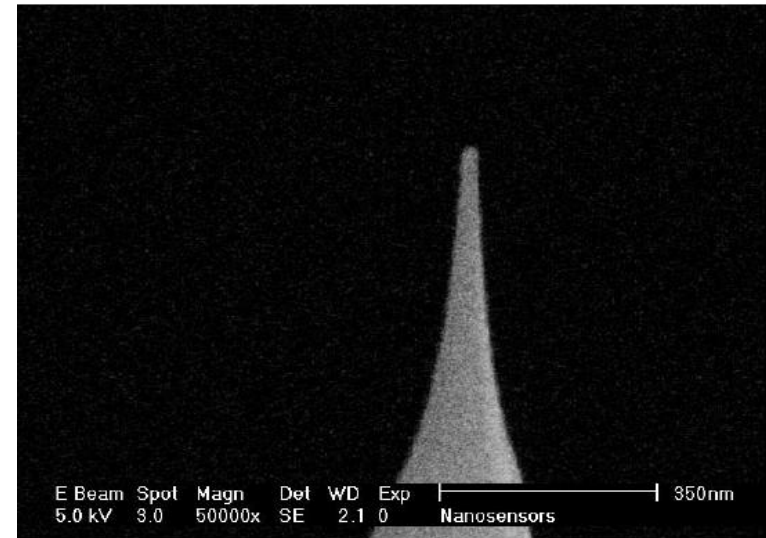
SEM image of a PPP-LC-MFMR tip (close-up).



SEM image of a PPP-MFMR tip (close-up).



SEM image of a PPP-LM-MFMR tip (close-up).



SEM image of a SSS-MFMR tip (close-up).

3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

	PPP-MFMR (standard)	PPP-LM-MFMR (low momentum)	PPP-LC-MFMR (low coercivity)	SSS-MFMR (high resolution)
Force Constant (nominal)	2.8 N/m	2.8 N/m	2.8 N/m	2.8 N/m
Resonance Frequency (nominal)	75 kHz	75 kHz	75 kHz	75 kHz
Tipside Coating	Hard Magnetic	Hard Magnetic	Soft Magnetic	Hard Magnetic
Coercivity* ¹	300 Oe	250 Oe	0.75 Oe	125 Oe
Magnetization* ¹	300 emu/cm ³	150 emu/cm ³	225 emu/cm ³	80 emu/cm ³
Magnetic Tip Moment* ²	$\approx 10^{-13}$ emu	x0.5	x0.75	x0.25
Guaranteed Tip Radius* ³	< 50 nm	< 30 nm	< 30 nm	< 15 nm

3. Phương pháp đo một số tính chất của màng mỏng từ tính

Ưu điểm:

- Mẫu không nhất thiết phải là chất dẫn điện.
- Có khả năng phân tích cấu trúc từ mà không đòi hỏi sự phá hủy hay xử lý mẫu
- Không đòi hỏi phải kỹ thuật xử lý mẫu hay bao phủ gì đặc biệt.
- MFM có thể dùng như máy STM hay AFM

Nhược điểm:

- Nếu từ trường của mũi dò quá mạnh nó có thể làm thay đổi đômen từ trên bề mặt mẫu.
- MFM ghi ảnh dựa vào hiện tượng quét nên khả năng ghi ảnh chậm. Đồng thời, việc ghi ảnh tức thời trong quá trình từ hóa của MFM kém .

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

- Các màng mỏng từ được ứng dụng trong nhiều bộ phận trong ổ đĩa cứng như trong đĩa từ (platter), trong đầu đọc/ghi, trong các cảm biến, bộ dẫn động...



4. Ứng dụng của màng mỏng từ

Ứng dụng trong cảm biến (sensors)

-Các màng mỏng từ dùng trong cảm biến thường là màng mỏng từ mềm được làm từ các vật liệu như NiFe81/19.

-Các cảm biến từ trường cũng có thể ứng dụng hiệu ứng GMR. Trong trường hợp đó, yêu cầu các cái chuyển mạch (sandwiches) mỏng chứa cả các vật liệu sắt từ (NiFe81/19, Co) và vật liệu phản sắt từ (CoCrPt). Độ dày của màng thường là vài chục nanometre.

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

Ứng dụng trong cảm biến (sensors)

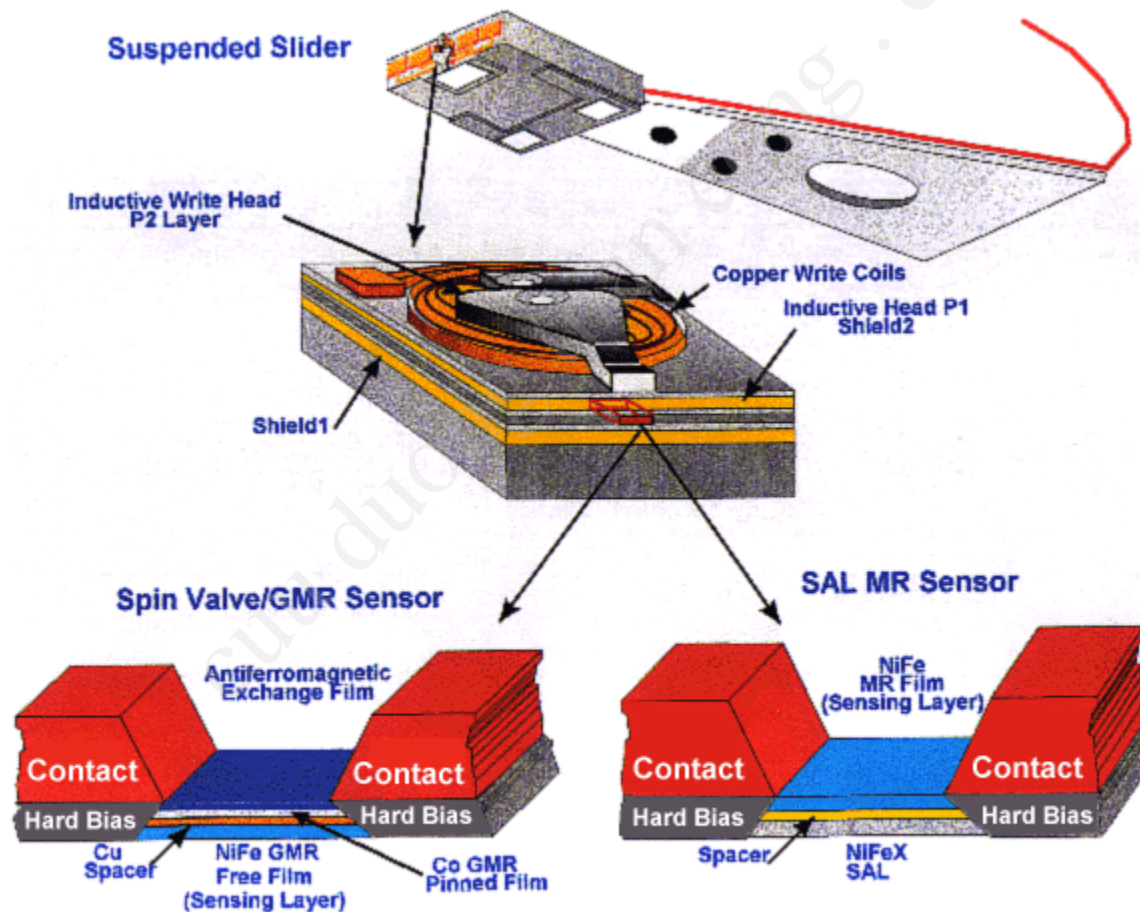


Figure 2. MR and GMR head structures.

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

Ứng dụng trong cảm biến (sensors)

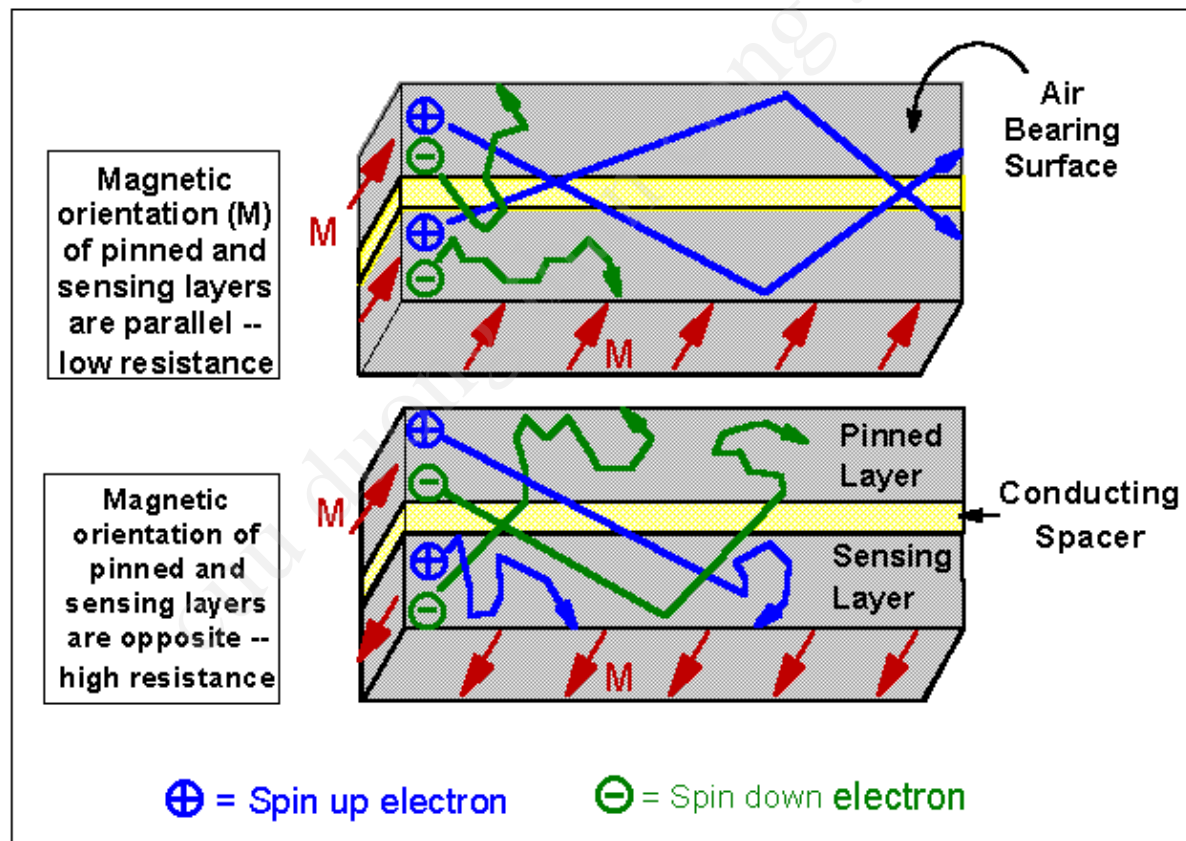
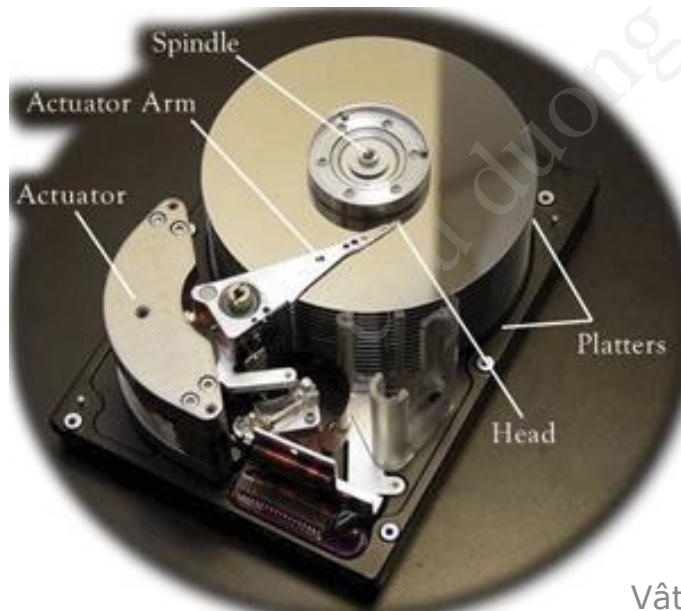


Figure 8. GMR sensor basics Vật Lý Màng mỏng

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

Ứng dụng trong bộ dẫn động (actuators)

Các màng mỏng từ dùng trong bộ dẫn động gồm cả màng mỏng từ cứng và màng mỏng từ mềm. Các vật liệu thường dùng là $\text{SmCo}_{83/17}$, CoP .



Vật lý Màng mỏng

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

Trong đĩa từ (platter)



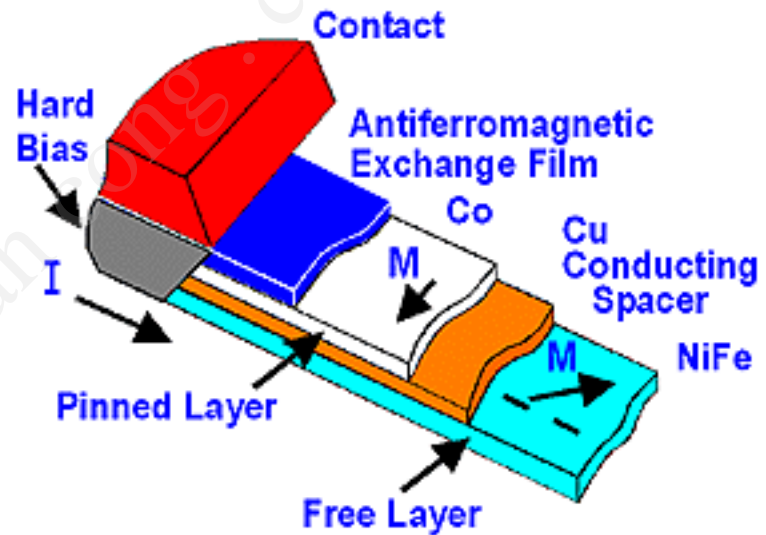
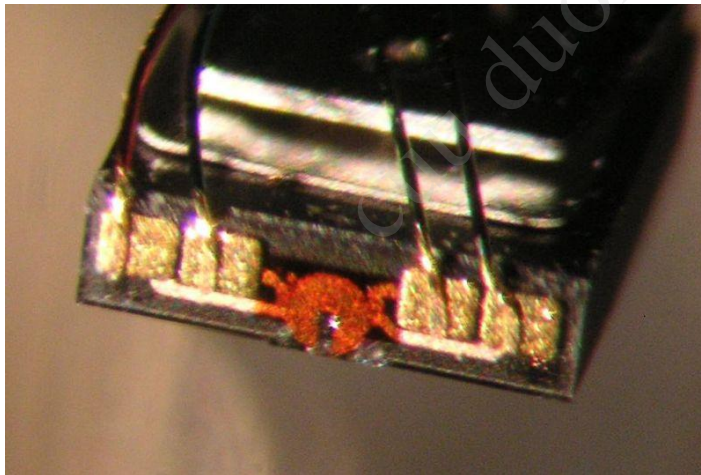
Đĩa từ được phủ bởi một lớp màng mỏng từ làm từ các vật liệu như NiP, hợp chất Co

Các màng mỏng này thường được phủ lên một đế thủy tinh bằng phương pháp mạ hoặc phún xạ.

Một đĩa từ phủ màng mỏng 5.25"(phía trên) cạnh một đĩa từ phủ oxide 5.25"(phía dưới). Đĩa từ phủ màng mỏng phản xạ thật sự mạnh, chụp hình chúng giống như chụp hình của một tấm gương.

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

Trong các đầu đọc/ghi



4. Ứng dụng của màng mỏng từ

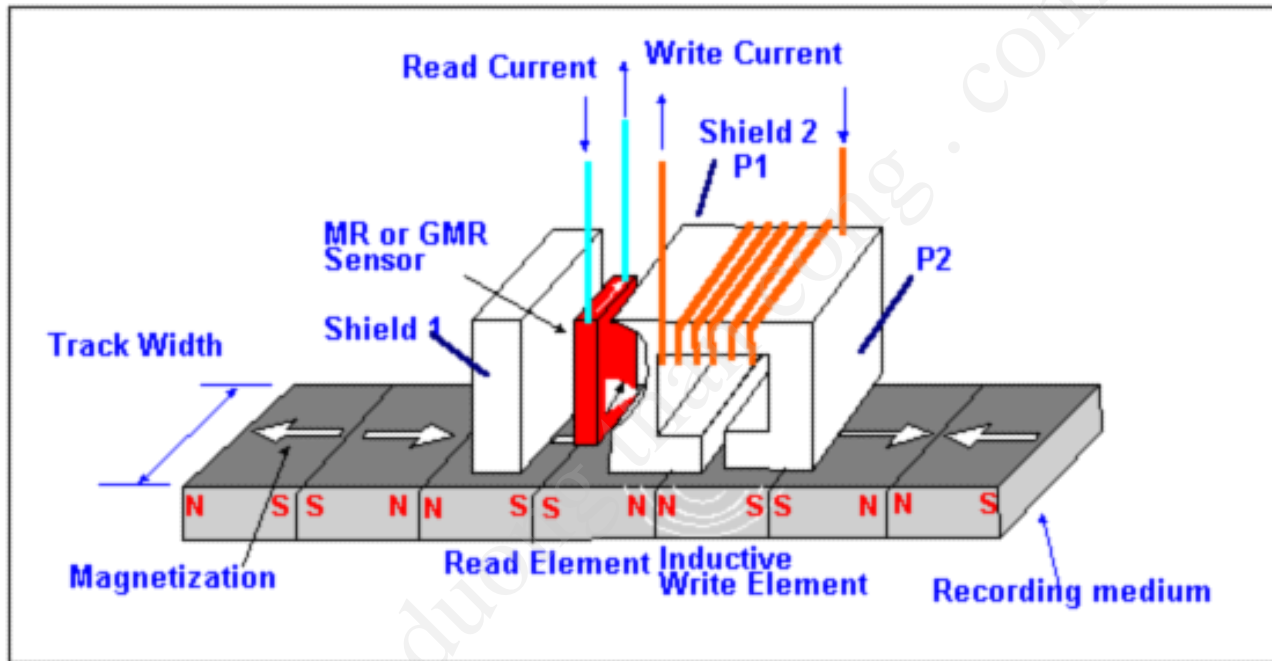


Figure 3. Magnetic recording process.

Quá trình ghi
từ

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

Hướng phát triển

IBM 305 RAMAC

(Random Access Method of Accounting and Control)



5 Megabyte Capacity
50 disks, each 24 inches in diameter
2000 bits/in² storage density.

This drive could store 2000
pages of text with 2500
characters per page.

- Hiện nay, xu thế đang tập trung là nâng cao mật độ ghi từ (phổ biến đang là 100 Gb/in²) nâng đến Tb/in² bằng cách ghi vuông góc với bề mặt màng và giảm kích thước các bit từ.



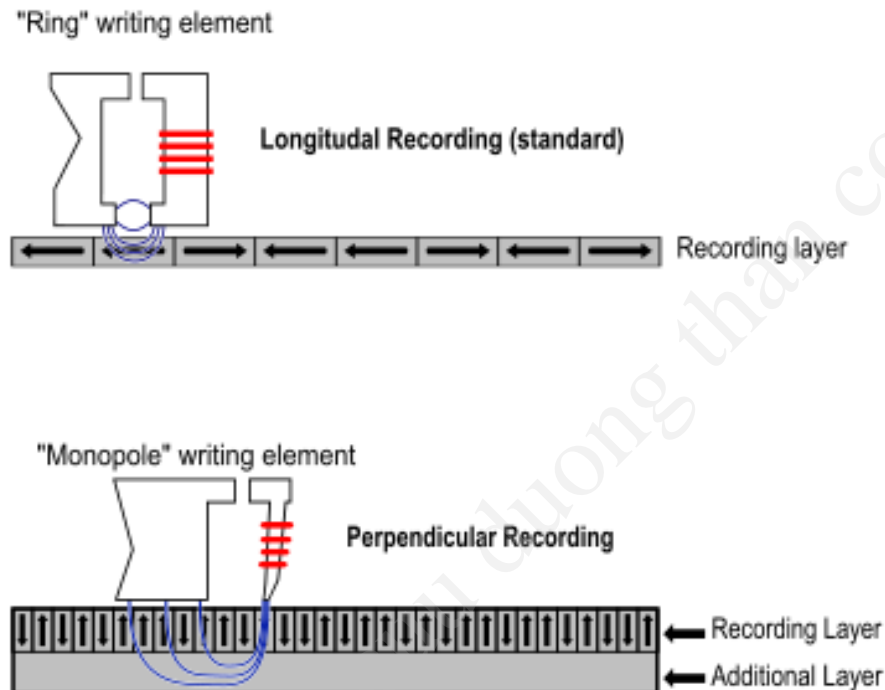
IT IS NOT JUST MINITURIZATION!

Vật lý Màng mỏng

252

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

PMR



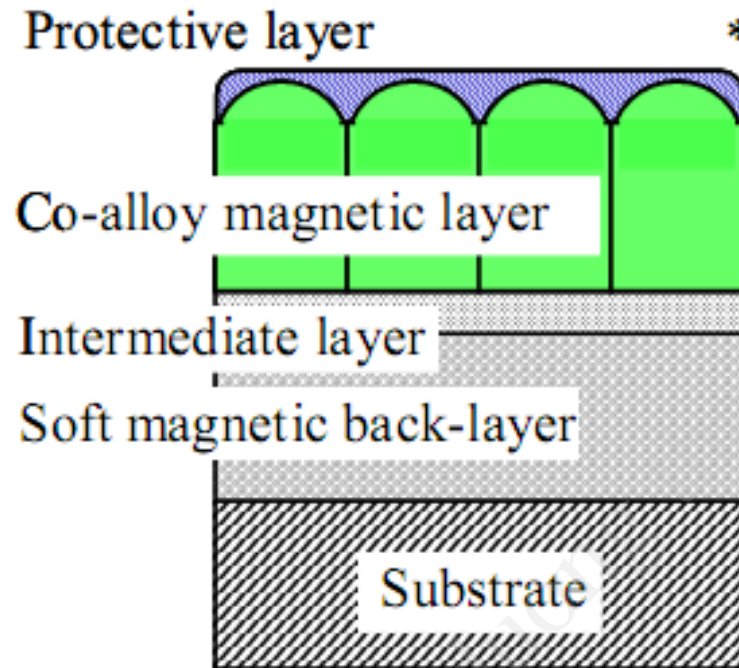
PMR(Perpendicular Magnetic Recording) là kĩ thuật ghi dữ liệu trên đĩa cứng

-Được chứng minh năm 1976 bởi S.Iwasaki và ứng dụng thương mại trong HDD năm 2005

-Có thể tăng mật độ lưu trữ dữ liệu lên đến gấp nhiều lần so với kĩ thuật truyền thống.

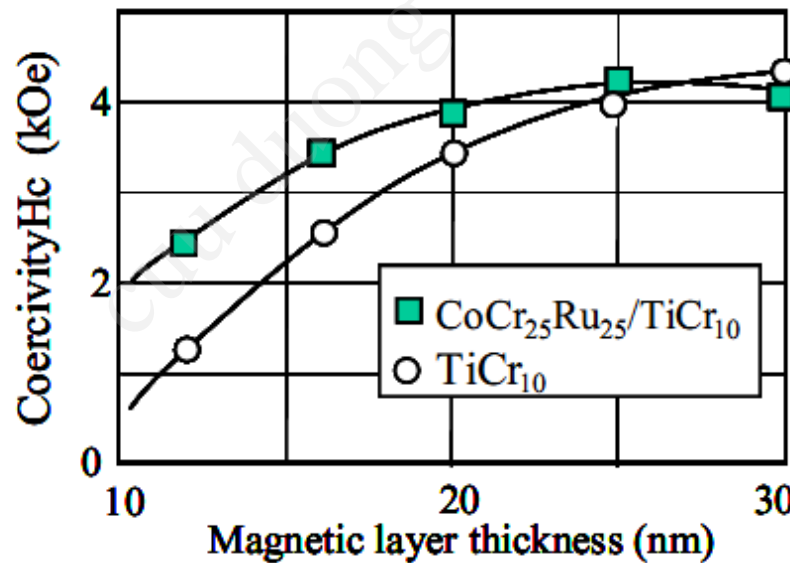
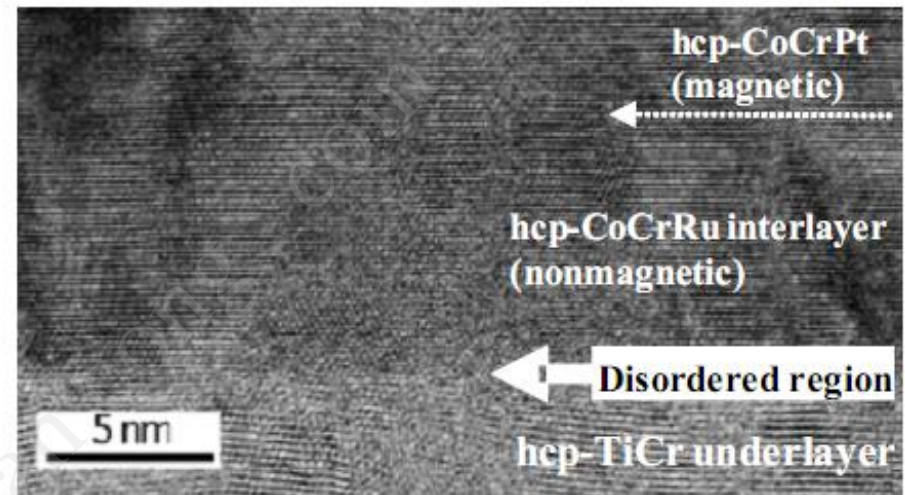
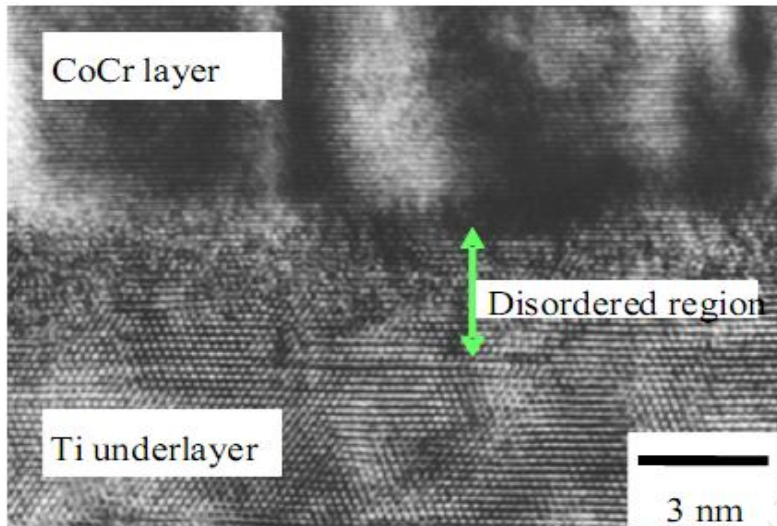
4. Ứng dụng của màng mỏng từ

P/MR



Lớp ghi từ bên trên là màng mỏng từ cứng, lớp bên dưới là màng mỏng từ mềm. Một lớp trung gian sẽ được đưa vào hai lớp này và nó đóng vai trò điều khiển trực tiếp từ hóa, đường kính hạt, tính chất tinh thể của lớp ghi và đồng thời điều khiển tương tác từ giữa hai lớp từ.

4. Ứng dụng của màng mỏng từ



Vật lý Màng mỏng

4. Ứng dụng của màng mỏng từ

PMR

- Sử dụng màng cứng $[\text{Co/PdSi}]_n$ màng từ mềm FeSi/O , màng trung gian $\text{PdSi} \Rightarrow$ có thể tạo môi trường ghi từ với K_u cao với tính ổn định nhiệt thấp [1]
- Sử dụng Ru/RuTa làm màng trung gian giữa màng từ cứng CoCrPt-SiO_2 [2] có thể làm giảm độ dày lớp màng trung gian \rightarrow làm giảm sự không hợp mạng giữa hai lớp

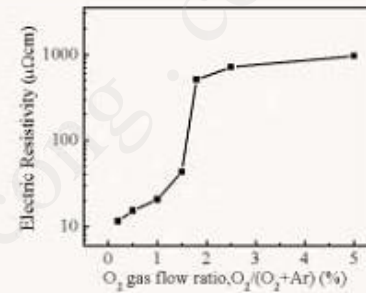


Figure 2: The relationship between electric resistivity and O₂ gas flow ratio in sputtering gas in FeSiO films.

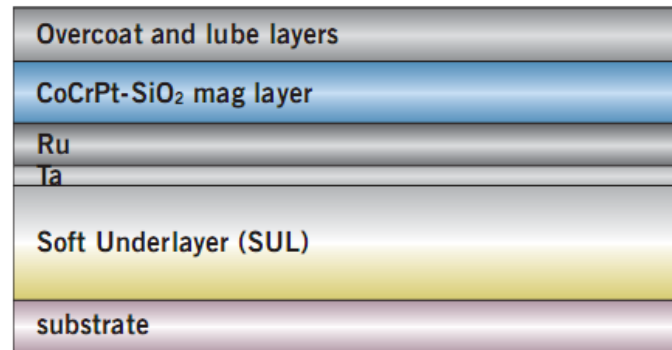


Fig. 1: Generic PMR architecture (individual layer thickness not scaled)

Hết

cuu duong than cong . com