

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

Lê Văn Hiếu – Phạm Văn Việt

Giáo trình

VẬT LÝ MÀNG MỎNG

(Lưu hành nội bộ)

Tp. Hồ Chí Minh, năm 2016

LỜI NÓI ĐẦU

cuu duong than cong . com

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1: CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA VẬT LÝ MÀNG MỎNG	9
1.1 GIỚI THIỆU	9
1.2 CẤU TRÚC TINH THỂ	10
1.2.1 Phân loại vật rắn	10
1.2.2 Mạng tinh thể	11
1.2.3 Ô đơn vị	11
1.2.4 Mạng Bravais	12
1.2.5 Các chỉ số tinh thể học	14
1.3 SAI HỒNG TRONG CHẤT RẮN	15
1.3.1 Biên hạt	15
1.3.2 Sự sai hỏng	16
1.3.3 Các lỗ khuyết	17
1.4 CÁC LIÊN KẾT TRONG VẬT LIỆU	17
1.4.1 Liên kết kim loại	18
1.4.2 Liên kết ion	18
1.4.3 Liên kết cộng hóa trị	19
1.5 NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA VẬT LIỆU	21
1.5.1 Hệ nhiệt động với số hạt biến đổi:	22
1.5.2 Phản ứng hóa học:	24
1.5.3 Sự chuyển pha	27
1.5.3.1 Hệ đồng nhất và hệ không đồng nhất, pha và thành phần	27
1.5.3.2 Các loại chuyển pha	29
1.5.3.3 Sự chuyển pha loại 1 – Phương trình Clausius – Clapeyron	30
1.5.3.4 Chuyển pha đối với vật chất đơn giản	31
1.5.3.5 Tính gần đúng của áp suất hơi	33
1.6 KHUẾCH TÁN VÀ CHUYỂN PHA TRONG VẬT LIỆU	34
1.6.1 Khuếch tán trong vật liệu	34
1.6.2 Định luật khuếch tán	34

1.6.2.1	Định luật Fick I và hệ số khuếch tán	34
1.6.2.2	Định luật Fick II	36
1.6.3	Cơ chế khuếch tán	37
1.6.3.1	Trong dung dịch thay thế.....	37
1.6.3.2	Trong dung dịch xen kẽ.....	39
1.6.3.3	Trong tinh thể với liên kết ion hoặc đồng hoá trị.....	39
1.6.3.4	Trong vật liệu kim loại vô định hình.....	40
1.6.3.5	Trong vật liệu Polyme	41
1.6.4	Một số ví dụ khuếch tán trong vật liệu.....	41
1.6.4.1	Công nghệ đúc	41
1.6.4.2	Ủ đồng đều thành phần.....	41
1.6.4.3	Tạo lớp thấm bề mặt.....	42
1.6.4.4	Thiêu kết.....	42
1.6.4.5	Oxy hoá kim loại	43
1.6.4.6	Pha tạp bán dẫn và thủy tinh	43
CHƯƠNG 2: SỰ HÌNH THÀNH VÀ PHÁT TRIỂN MÀNG MỎNG.....		44
2.1	MÔ HÌNH CẤU TRÚC	44
2.2	TĂNG TRƯỞNG OSTWALD	46
2.3	TĂNG TRƯỞNG SMOLUCHOWSKI	47
2.4	HÌNH DÁNG TINH THỂ CÂN BẰNG – CẤU TRÚC WULFF	48
2.5	EPITAXY.....	51
2.5.1	Giới thiệu.....	51
2.5.2	Các cơ chế tăng trưởng của các màng mỏng epitaxy.....	54
2.5.2.1	Tăng trưởng Frank-Van de Merve (Tăng trưởng lớp-lớp).....	55
2.5.2.2	Tăng trưởng Volmer-Weber (Mode ốc đảo)	56
2.5.2.3	Tăng trưởng Stranski-Krastanov (Mode hỗn hợp).....	57
2.5.3	Các yếu tố được xem xét cho sự tăng trưởng màng epitaxy.....	58
CHƯƠNG 3: PHƯƠNG PHÁP TẠO MÀNG BẰNG LẮNG ĐỘNG HƠI VẬT LÝ (PVD).....		60

3.1	LÝ THUYẾT ĐỘNG LỰC HỌC CỦA CHẤT KHÍ	60
3.1.1	Tốc độ phân tử.....	60
3.1.2	Áp suất.....	62
3.1.3	Động học của chất khí.....	63
3.1.4	Va chạm của khí trên bề mặt.....	64
3.2	PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY NHIỆT CHÂN KHÔNG	65
3.2.1	Nguyên lý của phương pháp	66
3.2.2	Một số khái niệm.....	66
3.2.2.1	Áp suất hơi bão hòa.....	66
3.2.2.2	Tốc độ bay hơi.....	67
3.2.2.3	Vật liệu bay hơi	67
3.2.2.4	Các dạng nguồn bay hơi.....	68
3.3	PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ.....	71
3.3.1	Khái niệm	71
3.3.2	Phương pháp phun xạ magnetron DC.....	71
3.3.2.1	Hệ Magnetron phẳng.....	71
3.3.2.2	Hệ Magnetron không cân bằng	72
3.3.2.3	Hệ magnetron cân bằng.....	73
3.3.3	Phương pháp magnetron RF	76
3.3.3.1	Giới thiệu.....	76
3.3.3.2	Nguyên lý hoạt động	77
CHƯƠNG 4: TẠO MÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL - GEL		81
4.1	KHÁI NIỆM	81
4.1.1	Precursor.....	81
4.1.2	Sol.....	81
4.1.3	Gel	82
4.2	CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC CƠ BẢN TRONG QUÁ TRÌNH SOL-GEL	84
4.2.1	Phản ứng thủy phân.....	84
4.2.2	Phản ứng ngưng tụ	85

4.3	CÁC BƯỚC TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH SOL-GEL.....	86
4.3.1	Trộn lẫn	86
4.3.2	Gel hóa	86
4.3.3	Định hình.....	87
4.3.4	Hóa rắn	87
4.3.5	Thiêu kết.....	87
4.4	CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH SOL-GEL.....	87
4.4.1	Ảnh hưởng của chất xúc tác	87
4.4.2	Ảnh hưởng của dung môi.....	88
4.4.3	Ảnh hưởng của tỉ số R.....	89
4.4.4	Ảnh hưởng của chất phụ gia	89
4.5	PHƯƠNG PHÁP PECHINI.....	90
4.6	PHƯƠNG PHÁP MOD	92
4.7	ƯU – NHƯỢC ĐIỂM CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL	94
4.7.1	Ưu điểm.....	94
4.7.2	Nhược điểm	94
4.7.3	Ứng dụng.....	94
4.8	CÁC KỸ THUẬT TẠP MÀNG TỪ PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL.....	95
4.8.1	Kỹ thuật phủ nhúng (dip coating)	95
4.8.2	Kỹ thuật phủ quay (spin coating)	96
4.8.3	Xử lí nhiệt cho màng.....	98
4.8.4	Xử lí nhiệt sơ bộ (pre-heat)	98
4.8.5	Nung và ủ nhiệt	99
CHƯƠNG 5: PHƯƠNG PHÁP TẠO MÀNG BẰNG LẮNG ĐỘNG HƠI HÓA HỌC (CVD)		100
5.1	GIỚI THIỆU	100
5.2	CÁC LOẠI PHẢN ỨNG	102
5.2.1	Nhiệt phân	102
5.2.2	Sự khử	102

5.2.3	Oxy hóa	103
5.2.4	Hình thành hợp chất	103
5.2.5	Phản ứng thuận nghịch	104
5.2.6	Sự chuyển dời thuận nghịch	106
5.3	NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC CỦA CVD	109
5.3.1	Phản ứng khả thi	109
5.3.2	Điều kiện cân bằng	111
5.4	SỰ VẬN CHUYỂN KHÍ	116
5.4.1	Dòng chảy nhớt	117
5.4.2	Khuếch tán	119
5.4.3	Hiện tượng đối lưu	122
5.5	ĐỘNG HỌC TĂNG TRƯỞNG	122
5.5.1	Sự phụ thuộc nhiệt độ	125
CHƯƠNG 6: TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG		129
6.1	GIỚI THIỆU	129
6.2	CÁC TÍNH CHẤT CỦA CÁC VẬT LIỆU MÀNG MỎNG QUANG HỌC ...	130
6.2.1	Các nghiên cứu chung	130
6.2.2	Các tính chất quang của các kim loại	132
6.2.3	Các hiệu ứng quang học trong các chất điện môi	136
6.2.4	Các hiệu ứng quang học của các chất bán dẫn	137
6.2.5	Các màng dẫn điện trong suốt	139
6.2.6	Các tính chất quang học của các màng cách điện và chất bán dẫn	141
6.2.6.1	Độ lớn của n và k – Dãy quang phổ	141
6.2.6.2	Cấu trúc màng và ảnh hưởng của nó đến n	143
6.2.6.3	Các quá trình lắng đọng và ảnh hưởng của chúng lên n và k	145
6.2.6.4	Những ảnh hưởng của môi trường	148
6.3	CÁC QUANG MÀNG MỎNG	149
6.3.1	Các màng không hấp thụ (Một mặt phân giới)	149
6.3.2	Màng không hấp thụ (Hai mặt phân giới)	151

6.3.3	Các màng hấp thụ	155
6.4	CÁC ỨNG DỤNG MÀNG QUANG HỌC ĐA LỚP	156
6.4.1	Các lớp phủ chống phản xạ (AR).....	156
CHƯƠNG 7: TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA MÀNG MỎNG.....		158
7.1	TỔNG QUAN	158
7.2	ĐO ĐIỆN TRỞ SUẤT CỦA MÀNG	160
7.3	MÔ HÌNH ĐỘ DÀY MÀNG ĐIỆN TRỞ SUẤT	162
7.3.1	Hiệu ứng tán xạ bề mặt	162
7.3.2	Hiệu ứng tán xạ bổ sung.....	165
7.3.3	Phương trình điện trở suất- độ dày màng- nhiệt độ.	167
CHƯƠNG 8: TÍNH CHẤT CƠ CỦA MÀNG MỎNG.....		169
8.1	GIỚI THIỆU	169
8.2	ĐỘ ĐÀN HỒI, ĐỘ DẼO VÀ TRẠNG THÁI CƠ HỌC.....	169
8.2.1	Cơ chế đàn hồi.....	169
8.2.2	Các tính chất kéo căng của màng mỏng kim loại	172
8.2.3	Thử nghiệm độ giãn nở của màng.....	174
8.3	ỨNG SUẤT NỘI – CÔNG THỨC STRONEY	177
8.3.1	Ứng suất nhiệt	181
8.4	ĐỘ BÁM DÍNH GIỮA MÀNG VÀ ĐỂ	182
8.4.1	Định nghĩa	182
8.4.2	Năng lượng của độ bám dính	183
8.4.3	Bề mặt màng – đế.....	183
8.4.4	Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bám dính.....	185

CHƯƠNG 1: CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA VẬT LÝ MÀNG MỎNG

1.1 GIỚI THIỆU

Năm 1650, các nhà khoa học R. Boyle, R. Hooke và I. Newton đã quan sát màng dầu trên nước – đây là một trong những thí nghiệm đầu tiên liên quan đến “màng mỏng”. Đến năm 1850, kỹ thuật phủ đầu tiên được phát triển bởi M. Faraday, R. Grove, T.A. Edison. Cùng thời gian này, phương pháp xác định bề dày được đề xuất bởi Arago, Fizeau, Wernicker và Wiener. Cùng thời gian này buổi giới thiệu thương mại về việc phủ màng vàng với cấu trúc đồng nhất bằng phương pháp điện hóa đã được thực hiện. Sang đến những năm 1940, công nghiệp chế tạo, lắng đọng cho các ứng dụng quang học, điện tử và cơ học mà chủ yếu là trong lĩnh vực quân sự phát triển mạnh mẽ. Trong khi đó, phải đến năm 1965 thì công nghệ chế tạo màng mỏng được tích hợp trong các ngành công nghiệp bán dẫn và quang học. Trong thế kỷ tiếp theo, hướng ứng dụng của màng mỏng được kể đến bao gồm:

Năm 1990: Chế tạo ra màng mỏng siêu dẫn nhiệt độ cao.

Năm 1995: Các quy trình chế tạo màng mỏng được ứng dụng vào các lĩnh vực vi cấu trúc của các nguyên tử và vật liệu có cấu trúc xấp xỉ thấp chiều (chẳng hạn như “Chấm lượng tử” bằng phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD), “công nghệ - Đồng” (Cutechnology) bằng phương pháp điện hóa nhằm ứng dụng trong các mạch tích hợp.

Trong khoảng thời gian tiếp theo, đặc biệt trong đầu những năm 2000, việc chế tạo các vật liệu tinh thể nano với các khái niệm về hợp phần và cấu trúc cho các ứng dụng nhằm lắng đọng bảo vệ và trong lĩnh vực y sinh học. Lắng đọng lên các vật thể có cấu trúc hai hoặc ba chiều với các kích thước nằm trong dải nano mét (nm).

Năm 2004: quy trình lắng đọng bằng các phản ứng phức hợp được ứng dụng trong các ngành công nghiệp, chẳng hạn như lắng đọng trên đế thủy tinh, xử nhiệt cho màng mỏng.

Năm 2006: Khảo sát với việc lắng đọng các hợp chất hữu cơ nhằm ứng dụng trong lĩnh vực điện tử học hữu cơ (chẳng hạn như OLED, các bảng mạch in, v.v...).

Vậy lĩnh vực màng mỏng là gì?

Màng mỏng là một lớp vật liệu được phủ trên đế, với bề dày lớp phủ nhỏ hơn $1\text{ }\mu\text{m}$ (tương đương với $10\,000\text{ }\text{\AA}$).

Cùng với khái niệm về “màng mỏng”, các khái niệm về “màng mỏng đơn lớp” và “màng mỏng đa lớp” cũng được kể đến.

Màng mỏng đơn lớp: là màng mỏng chỉ gồm một lớp vật liệu được chế tạo trên một lớp đế và 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 đơn lớp ZnO , TiO_2 , TiN , Ta_2O_5 , V_2O_5 ,...

Màng mỏng đa lớp: 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.

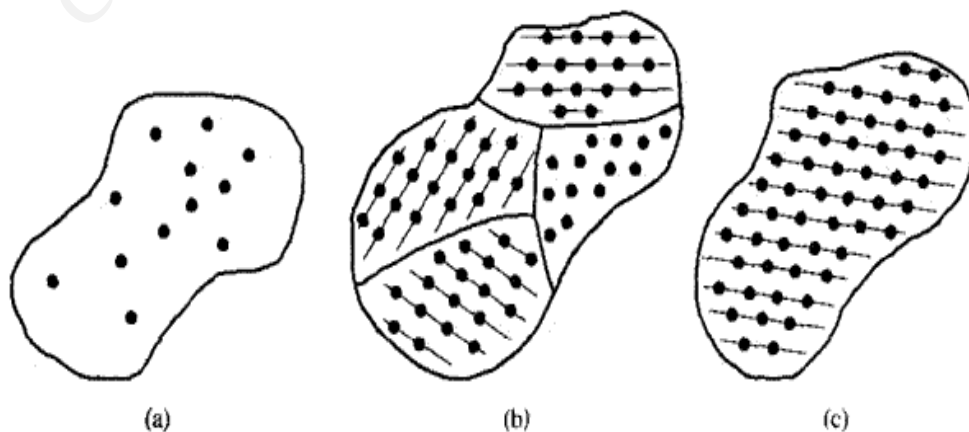
Ví dụ: Màng đa lớp $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{ZnO}$ được phủ từ 3 lớp vật liệu: ZnO , Ag và TiO_2 .

1.2 CẤU TRÚC TINH THỂ

1.2.1 Phân loại vật rắn

Thông thường, người ta thường phân loại cấu trúc tinh thể của vật liệu rắn ra làm ba loại, lần lượt là: Vật rắn đơn tinh thể, vật rắn đa tinh thể và vật rắn vô định hình.

Tinh thể là trạng thái của vật rắn mà thành phần bên trong là các nguyên tử có vị trí sắp xếp xác định đồng thời có cấu trúc mạng tinh thể, do đó nó có tính dị hướng. Còn đối với vật rắn vô định hình - chúng có cấu trúc vô trật tự, nghĩa là tất cả các phương và chiều đều như nhau, vì thế nó có tính định hướng.



Hình 1.1. Cấu trúc của vật rắn:(a) Vô định hình; (b) Đa tinh thể; (c) Đơn tinh thể.

1.2.2 Mạng tinh thể

Để mô tả *cấu trúc tinh thể*, người ta thường dùng khái niệm *mạng tinh thể* và gán một nguyên tử hoặc một nhóm nguyên tử được gọi là *cơ sở* vào mỗi nút mạng tinh thể đó.

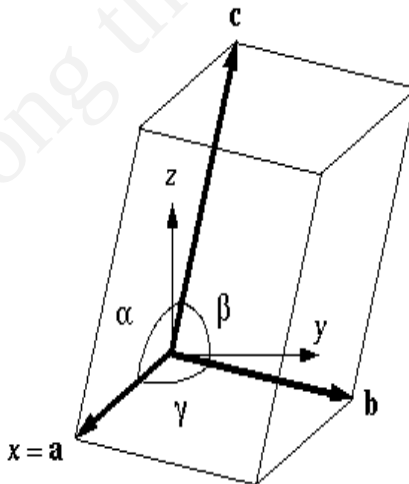
Mạng tinh thể lý tưởng có thể được tạo thành bằng cách sắp xếp đều đặn trong không gian các đơn vị cấu trúc như nhau.

Ta có thể biểu diễn mối liên hệ giữa cấu trúc tinh thể với mạng tinh thể và cơ sở như sau:

$$\text{Cấu trúc tinh thể} = \text{mạng tinh thể} + \text{cơ sở}$$

1.2.3 Ô đơn vị

Ô đơn vị là một cách sắp xếp của các nguyên tử trong không gian ba chiều, nếu ta lặp lại nó thì nó sẽ chiếm đầy không gian và sẽ tạo nên tinh thể.



Hình 1.2. Ô đơn vị.

Một ô đơn vị bao gồm các mối liên hệ giữa chỉ số cạnh (a,b,c) và chỉ số góc giữa các trục (α,β,γ) ; trong đó α là góc giữa trục b và c, β là góc giữa trục c và a và γ là góc giữa trục a và b.

Giá trị chính xác của (a, b, c) và (α, β, γ) không quan trọng. Nhưng các mối quan hệ của chúng thì rất quan trọng. Những giá trị chỉ số cạnh và chỉ số góc được gọi là các thông số mạng của ô đơn vị hay còn gọi là hằng số mạng.

1.2.4 Mạng Bravais

Có nhiều cách chọn ô đơn vị để biểu diễn sự sắp xếp tuần hoàn các nguyên tử trong tinh thể, nhưng tốt nhất là chọn ô nào tương ứng có tính đối xứng cao nhất của mạng.

Bravais đã đưa ra 3 điều kiện sau khi chọn ô nguyên tố hay ô đơn vị cho một mạng mà sau này người ta gọi là mạng Bravais:

- Ô có tính đối xứng cao nhất của hệ mà tinh thể được sắp xếp.
- Ô có góc vuông lớn nhất, số cạnh bằng nhau và số góc bằng nhau nhiều nhất.
- Ô có thể tích nhỏ nhất.

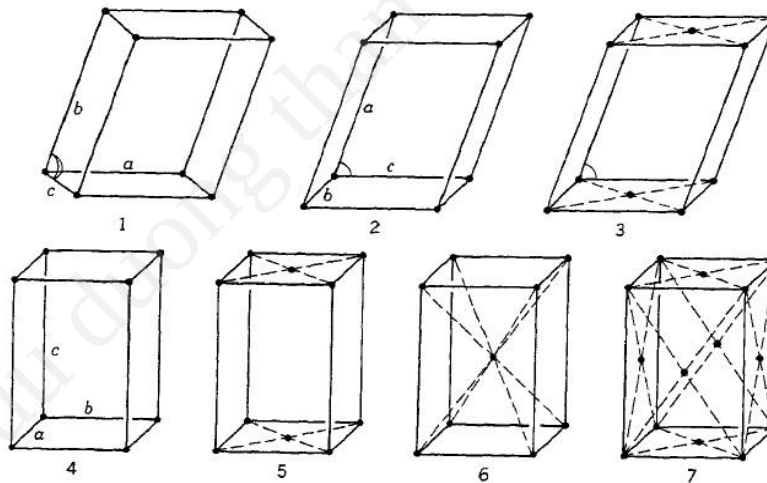
Người ta phân chia thành 7 hệ mạng tinh thể, sắp xếp theo sự tăng dần của tính đối xứng. Theo *bảng 1.1*, hệ tam tà có tính đối xứng thấp nhất, hệ lập phương có tính đối xứng cao nhất.

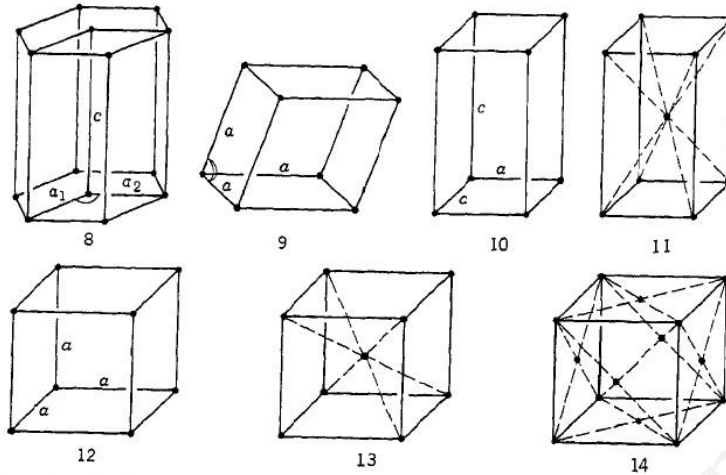
Trong *bảng 1.1* dưới đây, ô P tượng trưng cho ô nguyên tố (riêng hệ ba phương, ô nguyên tố kí hiệu là ô R), chỉ chứa một nút mạng nguyên tử tại gốc mạng; ô F tượng trưng cho tâm diện, chứa nguyên tử tại giữa các mặt và một nguyên tử tại gốc; ô I tượng trưng cho nguyên tử ở tâm ô cùng với nguyên tử ở gốc và ô C là ô có các nút nằm ở tâm của hai mặt đối diện.

Bảng 1.1. 14 mạng Bravais ba chiều

Hệ tinh thể	Trục đối xứng	Ô trong hệ	Đặc điểm của ô nguyên tố
Hệ tam tà	Trục 1	P	$a \neq b \neq c;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hệ đơn tà	Trục 2	P, C	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$

Hệ trục thoi	3 trục 2	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hệ tứ phương	Trục 4	P, I	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hệ sáu phương	Trục 6	P	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$
Hệ ba phương	Trục 3	R (P)	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hệ lập phương	4 trục 3	P, F, I	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$





Hình 1.3. Ô đơn vị của 14 mạng Bravais ba chiều: (1) Hệ tam tà, (2) Hệ đơn tà, (3) Hệ đơn tà tâm đáy (4) Hệ trực thoi, (5) Hệ trực thoi tâm đáy, (6) Hệ trực thoi tâm khối, (7) Hệ trực thoi tâm diện, (8) Hệ sáu phương, (9) Hệ ba phương, (10) Hệ tứ phương, (11) Hệ tứ phương tâm khối, (12) Hệ lập phương, (13) Hệ lập phương tâm khối và (14) Hệ lập phương tâm diện [8].

1.2.5 Các chỉ số tinh thể học

Theo những phương song song thì các tính chất của tinh thể là như nhau, do vậy chỉ cần chỉ ra một phương đi qua gốc tọa độ đối với tất cả các họ đường song song. Điều này tạo khả năng xác định phương của đường thẳng bằng chỉ một điểm, vì một điểm khác luôn luôn là gốc tọa độ.

Trong phân tích cấu trúc tinh thể người ta thường dùng các chỉ số Miller để biểu thị cho các nút, các chiều và các mặt phẳng trong tinh thể.

Chỉ số các nút:

Vị trí của một nút nào đó của mạng, đối với gốc tọa độ đã chọn được xác định bằng ba tọa độ x, y và z của nó. Các tọa độ đó được viết bằng:

$$x = ha_1, y = ka_2, z = la_3,$$

trong đó a_1, a_2 và a_3 là các thông số của mạng và h, k và l là các số nguyên.

Nếu lấy a_1 , a_2 và a_3 là đơn vị đo độ dài dọc theo các trục của mạng thì tọa độ của nút sẽ là các số h , k và l . Các số đó được gọi là chỉ số của nút và được ký hiệu là $[[hkl]]$ hay hkl .

Chỉ số của chiều:

Để chỉ một chiều trong tinh thể, người ta vẽ đường thẳng đi qua gốc tọa độ song song với chiều đó. Vị trí của đường này được xác định bởi các chỉ số của nút đầu tiên hkl mà nó đi qua. Vì vậy chỉ số của nút cũng chính là chỉ số của chiều và được ký hiệu bằng $[hkl]$.

Chỉ số của chiều là ba số nguyên nhỏ nhất xác định vị trí của nút gần gốc tọa độ nhất nằm trên chiều đó.

Chỉ số của các mặt mạng tinh thể:

Vị trí của một mặt mạng được xác định bởi ba điểm mà mặt đó cắt ba trục tọa độ. Để xác định chỉ số Miller cho mặt mạng người ta thường làm như sau:

- Biểu thị độ dài từ gốc tọa độ đến các giao điểm đó theo đơn vị của thông số mạng: A , B và C .

- Lập nghịch đảo: $\frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C}$.

- Quy đồng mẫu số. Giả sử mẫu số chung nhỏ nhất là D .

- Các số nguyên $h = \frac{D}{A}$, $k = \frac{D}{B}$, $l = \frac{D}{C}$ là các chỉ số Miller của mặt mạng và được ký hiệu là (hkl) .

1.3 SAI HỒNG TRONG CHẤT RẮN

1.3.1 Biên hạt

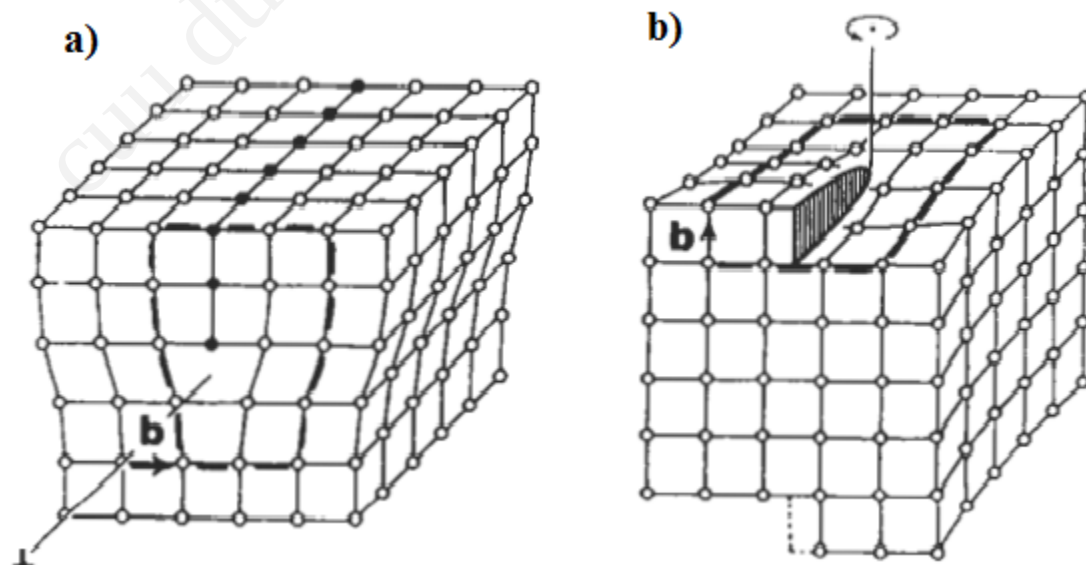
Các biên hạt là các bề mặt hoặc các sai hỏng vùng mà tạo thành các lớp tiếp giáp giữa hai hạt đơn tinh thể của sự định hướng tinh thể học khác nhau. Liên kết nguyên tử trong các hạt riêng biệt giới hạn tại các biên hạt mà ở đó ưu thế của các biên hạt của các nguyên tử trật tự hơn. Như các nguyên tử trên bề mặt, chúng cần nhiều năng lượng hơn so với các hạt bên trong. Nguyên nhân này làm biên hạt là một vùng dị thể mà ở đó các tương tác và các quá trình của các nguyên tử khác nhau, chẳng hạn như khuếch tán trong chất

rắn, sự chuyển pha, kết tủa, ăn mòn, sự phân tách tạp chất, sự hồi phục cơ học là được ưu thế hoặc gia tốc hơn. Bên cạnh đó, việc truyền tải điện tử trong kim loại bị cản trở thông qua sự tăng các tán xạ ở các biên hạt. Vì ở đó chúng có chức năng như các tâm tái hợp trong chất bán dẫn. Kích thước của các hạt trong màng mỏng thường khoảng từ 0,01 đến 1,0 μm hoặc nhỏ hơn, và nó có kích thước nhỏ hơn khoảng hơn 100 lần so với kích thước của hạt ở vật liệu khối. Chính vì lý do này mà vật liệu ở dạng màng mỏng hoạt hóa hơn so với vật liệu khối cùng loại. Tỉ số của số nguyên tử so với các biên hạt xấp xỉ là $3a/l$, trong đó a là kích thước nguyên tử và l là kích thước của hạt.

Hình thái học và sự định hướng của các hạt bên cạnh việc điều khiển kích thước hạt không những quan trọng trong các vật liệu khối mà còn quan trọng cả trong công nghệ màng mỏng.

1.3.2 Sự sai hỏng

Các sai hỏng là các khuyết tật đường được xác định từ mối liên hệ tinh thể học tới mạng tinh thể. Hai loại sai hỏng cơ bản là sai hỏng dạng cạnh và sai hỏng hình xoắn ốc như hình 1.4. Sự sai hỏng cạnh là kết quả của sự tách ra trong một hàng mở rộng của các nguyên tử; sự sai hỏng hình xoắn ốc thì đòi hỏi việc cắt theo sau bởi các sự biến dạng của mạng tinh thể hoàn hảo. Hình học của tinh thể bao gồm một sai hỏng.



Hình 1.4. Sai hỏng cạnh (a) và sai hỏng xoắn (b).

1.3.3 Các lỗ khuyết

Loại cuối cùng của sai hỏng là các lỗ khuyết. Các lỗ khuyết là các sai hỏng điểm mà chúng dễ dàng xuất hiện khi mà các vị trí trong mạng bị bỏ trống bởi các nguyên tử, tức là các nguyên tử không được điền đầy. Các lỗ khuyết được tạo thành bởi vì năng lượng ε_f cần thiết để di chuyển các nguyên tử từ các vị trí bên trong và thay thế chúng trên một bề mặt.

Đại lượng f gọi là tổng các vị trí không được điền đầy xác định như một hàm của nhiệt độ T và được xác định bởi công thức:

$$f = e\left(-\frac{\varepsilon_f}{RT}\right) \quad (1.3.1)$$

Trong đó, R là hằng số khí.

Các lỗ khuyết thì trái ngược với sự hỗn độn- cái mà không là sai hỏng nhiệt động lực học. Bởi vì các đường hỗn độn được định hướng dọc theo các hướng tinh thể học đặc biệt nào đó với các entropy thống kê của chúng là thấp. Với năng lượng cao do bao gồm nhiều nguyên tử, nhiệt động lực học sẽ dự báo hàm lượng phân ly ở mức nhỏ hơn một phần tinh thể. Do đó, mặc dù nó có thể tạo ra các khoảng không rỗng cho sự phân ly, nó không thể giới hạn được các nút khuyết.

Các lỗ khuyết có một vai trò cực kỳ quan trọng trong tất cả các quá trình liên quan đến sự khuếch tán trong chất rắn, bao gồm sự tái kết tinh, sự phát triển hạt, thiêu kết và quá trình chuyển pha. Trong các chất bán dẫn, các lỗ khuyết được coi là trung tâm của điện tử học, nó được coi như là các điện lượng và đóng vai trò như là các nguyên tử pha tạp.

1.4 CÁC LIÊN KẾT TRONG VẬT LIỆU

Hiểu biết về các loại liên kết trong vật liệu sẽ hỗ trợ cho sự hiểu biết về rất nhiều các tính chất vật lý và hóa học quan trọng khác của vật liệu. Xét một ví dụ cơ bản được minh họa bởi liên kết của các nguyên tử mà đặc trưng là tương tác của 2 nguyên tử cô lập. Ở một khoảng cách lớn, các tương tác này được xem như là không đáng kể bởi vì các

nguyên tử ở khoảng cách quá xa nhau nên ảnh hưởng với nguyên tử kia là không nhiều. Tuy nhiên, khi các nguyên tử ở gần nhau hơn, mỗi nguyên tử tác dụng một lực với nguyên tử kia. Các lực này gồm 2 loại, lực hút (F_A) và lực đẩy (F_R) và độ lớn của mỗi lực phụ thuộc vào sự phân ly hoặc khoảng cách tương tác giữa chúng (r).

1.4.1 Liên kết kim loại

Thuật ngữ “liên kết kim loại” được sử dụng nhiều trong lĩnh vực kim loại và hợp kim. Trong kim loại, các điện tử lớp ngoài cùng được gọi là các điện tử hóa trị....Mặc dù các tương tác điện tử - điện tử là tương tác đẩy. Tương tác tĩnh điện giữa các khí điện tử tự do và các ion dương để hình thành liên kết.

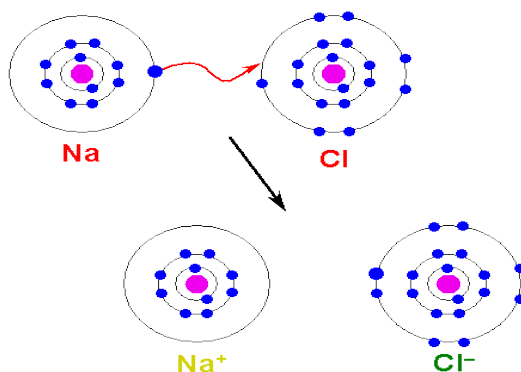
Các kim loại nổi bật hơn so với các chất rắn khác đó là khả năng các điện tử đáp ứng với các điện trường áp vào, các gradient nhiệt, và ánh sáng chiếu tới. Chính những tác nhân này làm cho kim loại có khả năng dẫn điện cao, dẫn nhiệt tốt cũng như tính chất phản xạ tốt của các kim loại. Điện trở suất của các kim loại thường nằm trong khoảng từ 10^{-5} đến $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, trong khi đó các chất rắn khác có dải điện trở suất có giá trị rộng hơn so với các kim loại.

Hơn nữa, hệ số nhiệt của điện trở suất mang giá trị dương. Vì vậy, các kim loại dẫn điện kém hơn khi tăng nhiệt độ. Độ dẫn của các kim loại tinh khiết luôn luôn giảm với các mức thấp của các hợp kim nhiễm bẩn, điều này thì trái ngược với các chất rắn khác. Ảnh hưởng của cả nhiệt độ và việc thêm vào các nguyên tố trong hợp kim lên độ dẫn của các kim loại tăng tán xạ điện tử, cái mà ảnh hưởng của nó là làm giảm sự tạo thành các mạng lưới của chuyển động điện tử theo hướng của điện trường ngoài áp vào.

1.4.2 Liên kết ion

Đây là loại liên kết mạnh và rất dễ hình dung (*hình 1.5*), xảy ra giữa nguyên tử có ít điện tử hóa trị dễ cho bớt điện tử đi để tạo thành cation (ion dương) như các nguyên tố nhóm IB (Cu, Ag, Au), IIB (Zn, Cd, Hg) với nguyên tử có nhiều điện tử hóa trị dễ nhận thêm điện tử để tạo thành anion (ion âm) như các nguyên tố nhóm VIB (O, S...), VIIB (H,

F, Cl, Br, I). Các ôxít kim loại như Al_2O_3 , MgO , CaO , Fe_3O_4 , NiO ... có xu thế mạnh với tạo liên kết ion.



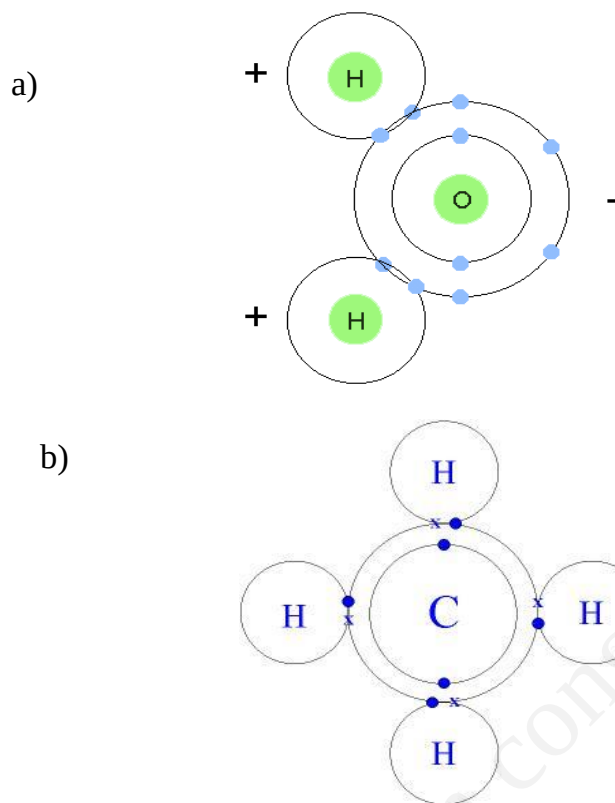
Hình 1.5. Sơ đồ biểu diễn liên kết ion trong tinh thể NaCl.

Cũng giống như liên kết đồng hóa trị, liên kết ion càng mạnh khi các nguyên tử càng chứa ít điện tử, tức các điện tử cho và nhận nằm càng gần hạt nhân. Khác với liên kết đồng hóa trị là loại có liên kết định hướng (xác suất tồn tại các điện tử tham gia liên kết lớn nhất theo phương nối tâm các nguyên tử), trong khi liên kết ion là loại không định hướng. Đặc điểm quan trọng của liên kết ion là thể hiện tính giòn cao.

1.4.3 Liên kết cộng hóa trị

Liên kết này tạo ra khi hai (hoặc nhiều) nguyên tử gộp chung nhau một số điện tử hóa trị để có đủ tám điện tử ở lớp ngoài cùng để đạt cấu hình bền vững.

Ví dụ: Clo có 7 điện tử ở lớp ngoài cùng, mỗi nguyên tử gộp chung 1 điện tử nên một phân tử gồm hai nguyên tử clo sẽ chung nhau 2 điện tử làm cho lớp điện tử ngoài cùng của nguyên tử nào cũng đủ 8 điện tử. Hình 1.6a là biểu diễn liên kết cộng hóa trị trong phân tử H_2O . Ở đó, 1 điện tử của mỗi nguyên tử H sẽ gộp chung với 1 điện tử của nguyên tử Oxi để đạt cấu hình bền vững.



Hình 1.6. Sơ đồ biểu diễn liên kết đồng hóa trị trong: a) phân tử nước (H_2O), b) metan (CH_4).

Phân tử Metan (CH_4) bao gồm nguyên tử cacbon chỉ có 4 điện tử ở lớp ngoài cùng như vậy là nó thiếu tới 4 điện tử để đủ 8. Trong trường hợp này nó sẽ kết hợp với bốn nguyên tử hydro để mỗi nguyên tử này góp cho nó 1 điện tử làm cho lớp điện tử ngoài cùng đủ 8. Đó là bản chất lực liên kết trong phân tử metan (CH_4) như biểu thị ở hình 1.6b.

Nói chung liên kết đồng hóa trị là liên kết mạnh, tuy nhiên cường độ của nó phụ thuộc rất nhiều vào đặc tính liên kết giữa điện tử hóa trị với hạt nhân.

Ví dụ: Cacbon có 6 điện tử trong đó 4 là điện tử hóa trị hầu như liên kết trực tiếp với hạt nhân nếu như nó ở dạng kim cương sẽ có cường độ liên kết rất mạnh, nhiệt độ nóng chảy lên tới 3550°C ; trong khi đó thiếc có tới 50 điện tử trong đó chỉ có 4 là điện tử hóa trị nằm xa hạt nhân nên có liên kết yếu với hạt nhân, có nhiệt độ chảy rất thấp, chỉ 232°C .

1.5 NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA VẬT LIỆU

Nhiệt động học có thể xác định đúng về biến cố nào đó không thể xảy ra. Ví dụ phản ứng hoặc quá trình là nhiệt động học không xảy ra. Vì vậy, màng vàng (Au) sẽ không bị oxy hoá, và nguyên tử trong thể rắn không khuếch tán bình thường dưới gradien nồng độ. Mặt khác, nhiệt động học không cho biết được về phản ứng hay quá trình nào đó là được phép. Như vậy phản ứng này về mặt nhiệt động là thuận lợi, nhưng trong thực tế có thể không xảy ra. Ví dụ màng thủy tinh silica, theo nhiệt động lực học sẽ trở lại dạng tinh thể ở nhiệt độ phòng, nhưng theo quan điểm của động học vật rắn lại không đủ linh động để đạt được mục đích trong thực tế dạng SiO_2 vô định hình là bền vững.

Để thuận tiện trong việc đánh giá các phản ứng đúng là năng lượng tự do Gibbs (G):

$$G = H - TS \quad (1.5.1)$$

ở đó H là enthalpy, S là entropy và T là nhiệt độ tuyệt đối.

Như vậy, nếu hệ biến đổi từ trạng thái đầu (i) đến trạng thái cuối (f) tại $T = \text{const}$ do phản ứng hóa học hay quá trình vật lý, thì năng lượng tự do sẽ biến đổi $\Delta G = (G_f - G_i)$ và bằng:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.5.2)$$

ở đó, ΔH và ΔS lần lượt là biến đổi enthalpy và entropy tương ứng.

Một hệ quả của định luật thứ 2 về nhiệt động học là phản ứng hóa học xảy ra tự phát tại $T = \text{const}$ và $p = \text{const}$ khi $\Delta G < 0$. Điều kiện đó có thể được hiểu là hệ có khuynh hướng tự nhiên hướng về năng lượng tự do cực tiểu bằng cách liên tục diễn biến từ giá trị G_i đến giá trị thấp hơn G_f cho tới khi không còn giảm G được nữa. Khi đó, $\Delta G = 0$ và hệ đạt đến cân bằng.

Mặt khác, đối với các quá trình không thể xảy ra, khi $\Delta G > 0$. Một chú ý quan trọng là các dấu của ΔH hoặc ΔS không xác định được hướng của phản ứng, hay nói cách khác là dấu của hàm liên hợp ΔG mới có tính quyết định. Do đó, quá trình ngưng tụ hơi để thành lập màng rắn khi $\Delta S < 0$. Điều đó xảy ra vì S là số đo khả năng hay mức độ “hỗn độn” hoặc số nguyên tử ở trạng thái nguyên thể trong hệ – số đó tồn tại ít hơn trong thể rắn so

với trong pha khí. Tuy nhiên, độ giảm enthalpy phải lớn hơn độ giảm của entropy, thì biến đổi toàn bộ ΔG mới đạt giá trị âm.

Khái niệm về năng lượng tự do cực tiểu như tiêu chuẩn đối với cả động học của hệ và biến đổi về phía trước của phản ứng hay quá trình – là vấn đề trung tâm của khoa học vật liệu. Nó được dùng rất nhiều trong phân tích nhiệt động của các phản ứng hoá học và trong sự đoán nhận các sơ đồ pha.

1.5.1 Hệ nhiệt động với số hạt biến đổi:

Biến đổi số hạt trong hệ do nhiều nguyên nhân khác nhau, ví dụ trong hệ gồm thể lỏng và hơi bão hoà của nó – hạt từ thể lỏng chuyển vào thể hơi và ngược lại. Với điều đó tổng hạt của hai pha không đổi, nhưng hạt lại biến đổi trong mỗi pha. Ví dụ khác, khi trong hệ xảy ra phản ứng hóa học, khi đó số hạt loại này hay loại khác cũng là những đại lượng biến đổi.

Khi số hạt biến đổi thì nội năng của hệ không chỉ biến đổi do công và do nhiệt, mà còn do sự biến đổi số hạt trong hệ. Khi đó định luật nhiệt động thứ nhất có dạng:

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_k \mu_i dN_i \quad (1.5.3)$$

(k – loại hạt có số lượng biến đổi). Như vậy:

Nội năng U :

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_i dN_i \quad (1.5.4)$$

Năng lượng tự do F :

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_i dN_i \quad (1.5.5)$$

Thế nhiệt động Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_i dN_i \quad (1.5.6)$$

Enthalpy H :

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_i dN_i \quad (1.5.7)$$

Hệ số tỷ lệ μ_i trong các số hạng $\mu_i dN_i$ có thứ nguyên năng lượng và được gọi là thế hóa học của hạt i .

Từ (1.5.4) – (1.5.7) ta có:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p} \quad (1.5.8)$$

Như vậy, μ có thể nhận được bằng vi phân các thế nhiệt động bất kỳ U, F, Z, H theo số hạt, tuy nhiên mỗi thế biểu diễn qua các biến số khác nhau. Nói chung tất cả các thế nhiệt động là một hàm tổng (cộng được), tức thế nhiệt động của tập hợp nhiều hệ bằng tổng giá trị các thế nhiệt động của các hệ riêng biệt trong tập hợp đó. Điều đó có nghĩa rằng, trong trường hợp hệ gồm nhiều hạt đồng nhất khi biến đổi lượng vật chất, tức biến đổi số hạt N bao nhiêu lần, thì thế nhiệt động biến đổi bấy nhiêu lần. Nói cách khác đại lượng nhiệt động phải là một hàm bậc nhất đối với biến số cộng được:

$$U = Nf_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad G = Nf_3(T, p) \quad (1.5.9)$$

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

Nếu trong hệ gồm nhiều loại hạt khác nhau, thì:

$$U = \sum_i N_i f\left(\frac{S_i}{N_i}, \frac{V_i}{N_i}, C_i\right) \quad (1.5.10)$$

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

ở đó V_i – thể tích chứa hạt loại i , $C_i = \frac{N_i}{\sum N_k} = \frac{p_i}{p}$ - nồng độ của hạt loại i

Từ (1.5.10):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right) = f(T, p, C_i) \quad (1.5.11)$$

tức là thế hóa học bằng thế nhiệt động G cho một hạt. Do đó:

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad (1.5.12)$$

Tất nhiên U, H, F không thỏa điều kiện đó:

$$U \neq \sum_i \mu_i N_i, \quad F \neq \sum_i \mu_i N_i, \quad H \neq \sum_i \mu_i N_i$$

Từ đó, ta thấy rằng, thế hóa học là một hàm của T, p, C_i nhưng không phụ thuộc vào tổng số hạt N_i .

Đối với hệ một thành phần, theo (1.5.12):

$$G = N_i \mu_i \quad (1.5.13)$$

Nếu đặt $N_i = N m_i$ là số mol của thành phần đó, thì $G = G m_i = \mu_i$, ở đó μ_i là thế hóa học của hạt loại i được tính theo mol. Từ (1.5.6):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N_i} = V$$

hay

$$\left(\frac{\partial G m_i}{\partial p} \right)_{T, N m_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N m_i} = V_m = \frac{RT}{p}. \quad (1.5.14)$$

ở đó, V_m – thể tích mol = 22,400 cm³/mol tại 0°C và 1 atm (điều kiện chuẩn) $R = k_B N_a$ = hằng số khí = 8,31 J/mol.°K hoặc Pa.m³/mol.°K (J = joules = N.m). Số hạng sau cùng của (1.5.14) nhận được vì đã áp dụng định luật khí lý tưởng: $pV_m = RT$. Tích phân phương trình (1.5.14), bắt đầu từ trạng thái chuẩn (μ^0, p^0) , ở đó $p^0 = 1$ atm theo qui ước, ta có:

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}. \quad (1.5.15)$$

1.5.2 Phản ứng hóa học:

Phản ứng hóa học xảy ra trong hỗn hợp các chất tham gia, cuối cùng dẫn đến trạng thái cân bằng nhiệt động học hay còn gọi là cân bằng hóa học. Phản ứng hóa học viết dưới dạng:



Biến đổi năng lượng tự do của phản ứng cho bởi:

$$\Delta G = cG_c - aG_a - bG_b \quad (1.5.17)$$

ở đó, a, b và c là các hệ số hợp thức.

Trong trường hợp các chất tham gia phản ứng đều ở trong pha khí, và là khí lý tưởng thì từ (1.5.15):

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.5.18)$$

ở đó, R là hằng số khí và G_i^0 là năng lượng tự do của hạt ở trạng thái chuẩn. Đối với chất rắn, đó là vật liệu tinh khiết ở 1 atmosphere và 298 K, a_i là nồng độ nhiệt động hiệu dụng khi không ở trạng thái chuẩn.

Đưa (1.5.18) vào (1.5.17):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_c^c}{a_A^a a_B^b} \quad (1.5.19)$$

ở đó, $\Delta G^0 = (cG_c^0 - aG_a^0 - bG_b^0)$. Bây giờ nếu hệ cân bằng thì $\Delta G = 0$ và giá trị $a_i = a_{i(eq)}$. Như vậy:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \left\{ \frac{a_{C(eq)}^c}{a_{A(eq)}^a a_{B(eq)}^b} \right\} \quad (1.5.20)$$

hay
$$-\Delta G^0 = RT \ln K \quad (1.5.21)$$

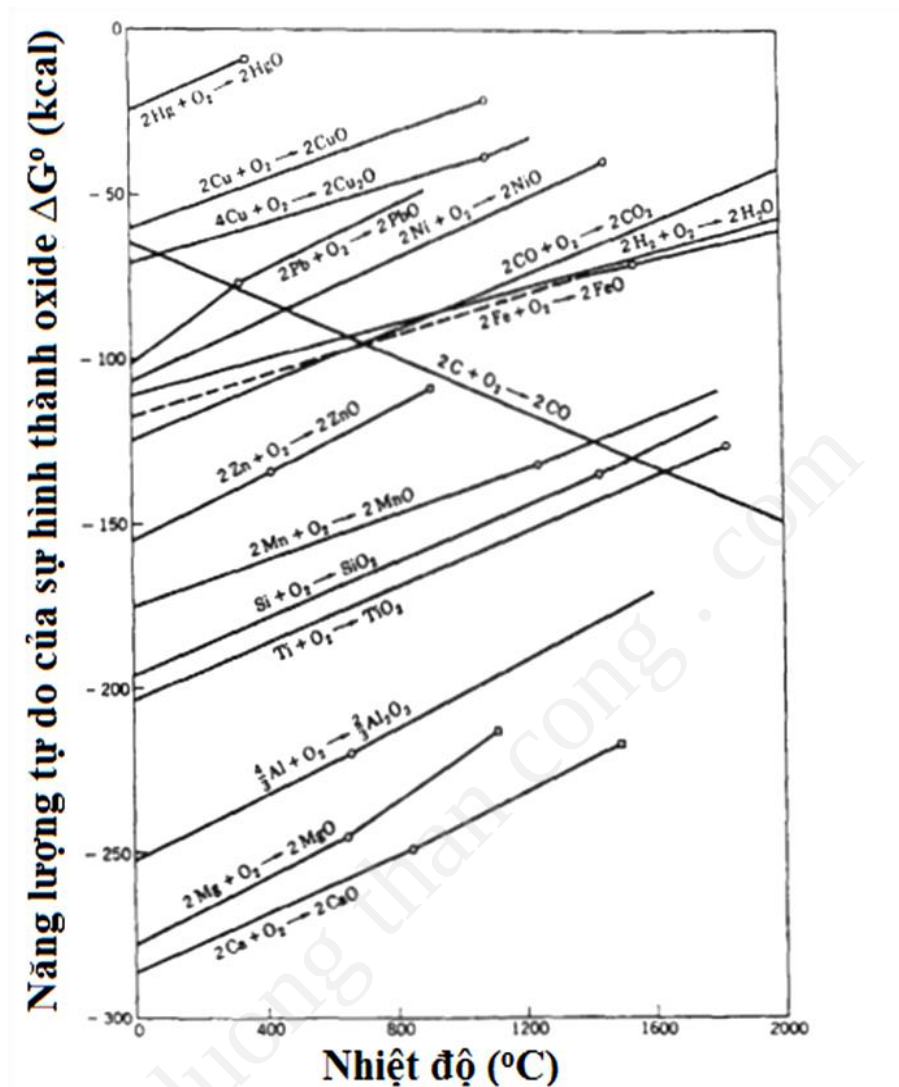
ở đó K – được gọi là hằng số cân bằng. Phương trình (1.5.21) là một trong những phương trình được dùng nhiều nhất trong hóa nhiệt động, đối với chúng ta thường dùng để phân tích các phản ứng trong CVD. Kết hợp (1.5.19) với (1.5.20):

$$\Delta G = RT \ln \left\{ \frac{(a_C/a_{C(eq)})^c}{(a_A/a_{A(eq)})^a \cdot (a_B/a_{B(eq)})^b} \right\} \quad (1.5.22)$$

Mỗi số hạng $\frac{a_i}{a_{i(eq)}} > 1$ biểu diễn sự quá bão hòa của hạt, còn < 1 dưới bão hoà của hạt loại i. Như vậy, nếu các chất phản ứng quá bão hoà còn sản phẩm dưới bão hoà thì $\Delta G < 0$. Phản ứng tiếp tục tự phát với lực điều khiển tỷ lệ với đại lượng ΔG . Trong nhiều trường hợp a_i khác rất ít a_i^0 ở điều kiện chuẩn, do đó từ (1.5.19):

$$\Delta G = \Delta G^0 \quad (1.5.23)$$

Như vậy, thông tin định lượng về phản ứng hoá học được cung cấp từ giá trị ΔG^0 . Như đã biết, mặc dù ΔG^0 nhận được từ thực nghiệm, nhưng cũng có thể rút ra được từ các định luật và hệ thức nhiệt động. Hình 1.7 trình bày ΔG^0 của phản ứng thành lập oxide theo nhiệt độ.



Hình 1.7. Biểu đồ Ellingham cho một số phản ứng hóa học ở các điều kiện khác nhau về nhiệt độ và áp suất.

1.5.3 Sự chuyển pha

1.5.3.1 Hệ đồng nhất và hệ không đồng nhất, pha và thành phần

Tất cả hệ nhiệt động được phân thành 2 hệ lớn: đồng nhất và không đồng nhất. Theo đó thì :

Hệ đồng nhất: là hệ trong đó tính chất biến đổi liên tục khi chuyển từ vị trí này sang vị trí khác. Thông thường hệ đồng nhất được đồng nhất hóa với hệ đồng nhất vật lý, tức là có tính chất vật lý giống nhau tại mọi điểm bất kỳ trong hệ.

Ví dụ hỗn hợp khí, dung dịch loãng, dung dịch rắn ... là những hệ đồng nhất. Trong những hệ này có thể xảy ra phản ứng giữa các hợp phần, sự phân ly khí, phân ly vật chất hoà tan, sự polimer hóa (tức thành lập các phân tử phức tạp từ các phân tử đơn giản, ví dụ từ 3 phân tử C_2H_2O thành 1 phân tử $(C_2H_2O)(H_2O)_2$...) Khi cân bằng, các phản ứng trong hệ đều ngừng.

Hệ không đồng nhất: là hệ gồm từ những thực thể đồng nhất vật lý, trong đó những tính chất sẽ biến đổi gián đoạn, không liên tục. Những hệ như vậy có thể có các trạng thái kết tụ khác nhau của cùng một vật chất (nước đá- nước, nước – hơi...) hay các biến thể tinh thể khác nhau (thiếc trắng, thiếc xám...) hay các sản phẩm khác nhau của sự hoà tan tương hỗ (dung dịch nước muối – muối, rắn – hơi) hay sản phẩm tương tác hoá học của các vật chất khác nhau (hợp kim lỏng và hợp chất hoá học rắn của 2 kim loại).

Thực thể đồng nhất vật lý, là một phần của hệ không đồng nhất được phân cách nhau bằng mặt tiếp giáp, ở đó xảy ra đột biến tính chất nào đó (hay những thông số tương ứng với chúng) được gọi là Pha. Nếu hệ gồm từ chất lỏng và hơi, thì chất lỏng là một pha, còn hơi – pha khác.

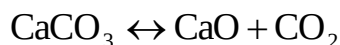
Không nên lẫn lộn và đồng nhất hóa trạng thái kết tụ với pha. Trong khi trạng thái kết tụ tất cả chỉ có 3: rắn, lỏng, hơi thì pha – số lượng không hạn định, ngay cả cùng một vật chất thuần túy hoá học trong trạng thái kết tụ rắn có thể có vài pha (lưu huỳnh hệ thoi và hệ đơn nghiêng, thiếc trắng và thiếc xám...). Với áp suất không lớn, khí không khác nhiều khí lý tưởng, thì trong trạng thái khí chỉ có một pha vì ở điều kiện này tất cả mọi khí có khả năng trộn lẫn nhau theo tỷ lệ bất kỳ để thành lập một hệ đồng nhất.

Trong trạng thái lỏng, khi cân bằng có thể có vài pha, ví dụ nước và dầu nhớt, nước và dầu hỏa...

Ngoài khái niệm pha, còn một khái niệm quan trọng nữa là thành phần. Thành phần là hợp phần tạo thành hệ, mà hàm lượng của nó không phụ thuộc vào hàm lượng của các hợp phần khác. Hỗn hợp khí là một pha, nhưng là hệ nhiều thành phần: thành phần trong

hỗn hợp khí là những khí không gây phản ứng hoá học, ví dụ H_2 , CO_2 , N_2 , He ... Nước đá, nước là hệ một pha nhưng chỉ một thành phần, vì rằng H và O trong H_2O có hệ thức xác định: lượng của khí này phụ thuộc vào lượng của khí khác.

Hoà tan NaCl trong nước thì dung dịch sẽ gồm từ nước, NaCl, ion Na và ion Cl nhưng chỉ có 2 thành phần trong hệ: nước và NaCl. Ion Na và Cl không phải là những thành phần độc lập. Trong hệ, ở đó xảy ra phản ứng hoá học:



Có 3 nguyên tố Ca, C và O nhưng hệ chỉ có 2 thành phần, vì chúng liên hệ với nhau bởi phương trình hoá học $f(n_1, n_2, n_3) = 0$, ở đó n_1, n_2, n_3 là mật độ của các nguyên tố trong hệ. Nói chung, nếu trong pha có N vật chất khác nhau (nguyên tố hoá học) giữa chúng tồn tại n phản ứng hoá học, thì số thành phần (số vật chất độc lập) trong pha đó là (N-n).

1.5.3.2 Các loại chuyển pha

Khi biến đổi trạng thái của hệ cân bằng không đồng nhất (hệ gồm nhiều pha) thì vật chất có thể chuyển từ pha này sang pha khác, ví dụ từ lỏng sang hơi, từ dạng tinh thể này sang dạng tinh thể khác, từ sắt từ sang thuận từ... Trong thực tế, thường gặp sự chuyển pha của hệ gồm 1 hoặc 2 thành phần. Chúng ta sẽ khảo sát sự chuyển pha của hệ một thành phần không đồng nhất.

Khi cân bằng và do đó khi chuyển pha, thế hóa học của vật chất trong các pha và nhiệt độ pha luôn bằng nhau, còn các đại lượng tương ứng với đạo hàm của thế nhiệt động nói chung có thể biến đổi đột ngột. Theo Erenfect, bậc chuyển pha là bậc đạo hàm của thế nhiệt động, mà tại điểm chuyển pha chúng biến đổi hữu hạn.

Khi chuyển pha nếu các đạo hàm bậc nhất của thế hóa học đột biến (tức thể tích

$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$ và entropy $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$) thì được gọi là chuyển pha loại 1.

Khi chuyển pha, nếu các đạo hàm bậc nhất của G biến đổi liên tục, nhưng các đạo hàm bậc 2 của nó đột biến (nhiệt dung $C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$, độ nén $\beta = -\frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$; hệ số

$$\text{nở nhiệt } \alpha = \frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_T - \underline{\text{chuyển pha loại 2.}}$$

Từ định nghĩa trên ta thấy, khi chuyển pha loại 1 thì có hiện tượng hấp thụ hay tỏa nhiệt và biến đổi thể tích riêng, trong lúc đó chuyển pha loại 2 không kèm theo hiệu ứng nhiệt hay hiệu ứng thể tích.

Cho đến nay, người ta đã biết nhiều về chuyển pha loại 1 (nóng chảy, bay hơi, tinh thể dạng này hay dạng khác...), cũng như chuyển pha loại 2 (dẫn điện sang siêu dẫn, sắt từ sang thuận từ...); còn chuyển pha loại 3 hay cao hơn – về nhiệt động và vật lý thống kê là có khả năng, nhưng thực nghiệm chưa quan sát được.

1.5.3.3 Sự chuyển pha loại 1 – Phương trình Clausius – Clapeyron

Phương trình cơ bản đặc trưng cho sự chuyển pha loại 1 là Clausius – Clapeyron. Phương trình đó nhận được từ điều kiện cân bằng của thế hóa học khi cân bằng giữa hai pha:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (1.5.24)$$

Từ (1.5.24) suy ra phương trình đường cong cân bằng:

$$p = p(T) \quad (1.5.25)$$

Vì dạng cụ thể của hàm $\mu(T, p)$ là không biết, nên phương trình (1.5.5) cũng không có dạng tường minh. Tuy nhiên đã chứng tỏ rằng, phương trình vi phân của đường cong cân bằng có dạng đơn giản và liên hệ với nhau bằng các đại lượng đo được. Vi phân (1.5.24) ta có:

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

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

Từ đó:

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_2 - S_1)}{(v_2 - v_1)} \quad (1.5.26)$$

vì rằng, $d\mu_i = -S_i dT + v_i dp$ (S_i và v_i là entropy và thể tích cho một hạt của pha i). Phương trình (1.5.26) là phương trình vi phân của đường cong cân bằng và được gọi là phương trình Clausius – Clapeyron.

Chú ý rằng, nếu chúng ta khảo sát không phải với một hạt mà với một lượng vật chất bất kỳ gồm N hạt, thì biến đổi entropy và thể tích tương ứng là $\Delta S = N\Delta s$, $\Delta V = N\Delta v$. Vì vậy, phương trình (1.5.26) có dạng:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.5.27)$$

ở đó, $\Delta S = S_2 - S_1$ và $\Delta V = V_2 - V_1$

Vì chuyển pha xảy ra khi $T = \text{const}$, nên sự biến đổi entropy tương ứng với định luật nhiệt động thứ 2, do đó:

$$\Delta S = (S_2 - S_1) = \frac{L_{12}}{T} \quad (1.5.28)$$

ở đó, L_{12} – nhiệt ẩn chuyển pha. Nếu $L_{12} > 0$ thì xảy ra sự hấp thụ nhiệt, còn $L_{12} < 0$ – tỏa nhiệt.

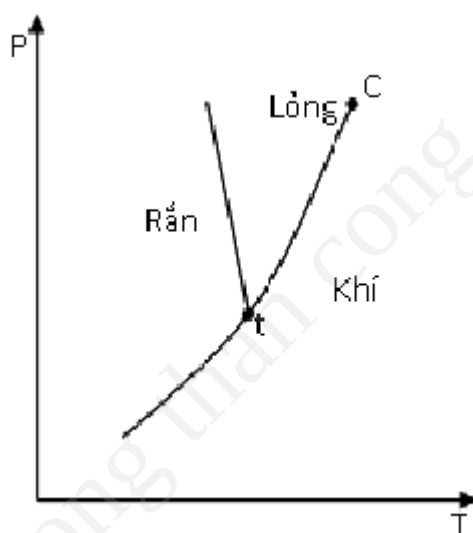
Như vậy, phương trình Clausius – Clapeyron bây giờ có dạng:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V} \quad (1.5.29)$$

Nếu V là thể tích 1 mol, thì L_{12} là nhiệt ẩn đối với 1 mol; nếu V là thể tích 1 gr, thì L_{12} – nhiệt ẩn đối với 1 gr.

1.5.3.4 Chuyển pha đối với vật chất đơn giản

Như đã biết, vật chất đơn giản có thể tồn tại 3 pha: rắn, lỏng, khí. Đường cong cân bằng pha trên mặt phẳng (p-T) ở hình 1.8 chia giản đồ ra ba miền tiếp giáp: pha rắn, pha lỏng, pha khí cắt nhau tại một điểm chung được gọi là điểm ba. Lượng vật chất của ba pha này cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng chỉ với một giá trị duy nhất T và p của điểm ba. Đường cong cân bằng lỏng – khí được kết thúc ở điểm C. C được gọi là điểm tới hạn. Tại điểm này hiệu số thể tích ΔV của lượng chất lỏng và chất khí sẽ bằng 0. Sau điểm C không có sự chuyển pha; ở đây chỉ tồn tại một pha “lỏng” (áp suất cao đến mức, để khí đặc và chất lỏng không còn phân biệt được).



Hình 1.8. Giản đồ pha của vật chất tương tự nước.
t – điểm ba; C – điểm tới hạn.

Khi chuyển từ pha lỏng sang pha hơi thì entropy luôn tăng (hay bậc hỗn độn tăng) ($L_{12} > 0$) và thể tích cũng luôn tăng ($\Delta V > 0$), cho nên $(dp/dT) > 0$, tức nhiệt độ sôi luôn tăng khi áp suất tăng.

Khi chuyển từ pha rắn sang pha lỏng, entropy cũng luôn tăng ($L_{12} > 0$). Phần lớn vật chất sau khi nóng chảy, thể tích của chúng tăng ($\Delta V > 0$), vì vậy những vật chất như thế $(dp/dT) > 0$ - cũng giống như trường hợp sôi. Tuy nhiên, ở một số vật chất khác như nước, gang, Bi, sau khi nóng chảy thì thể tích giảm và ($\Delta V < 0$) tức $(dp/dT) < 0$. Điều đó có nghĩa là nhiệt độ của điểm nóng chảy giảm khi áp suất tăng. Độ lệch của đường cong cân bằng trong trường hợp này là âm (tương tự trường hợp trên hình 1.8).

1.5.3.5 Tính gần đúng của áp suất hơi

Có thể dùng phương trình Clausius – Clapeyron để tính gần đúng biểu thức của áp suất hơi ở trạng thái cân bằng với pha lỏng (hay pha rắn) tại nhiệt độ T . Áp suất đó gọi là áp suất hơi trên chất lỏng (hay chất rắn) tại nhiệt độ T .

Khi pha ngưng tụ (c) cân bằng với pha hơi (v) thì $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S = 0$ hay $\Delta H = T\Delta S$. Thông thường ΔH_v là ẩn nhiệt (biến đổi enthalpy) của sự bay hơi của một mol. Khi đó (1.5.27) có dạng:

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

ở đó, $\Delta V = (V_v - V_c)$ với V – thể tích mol. Số hạng ΔV được tính như sau. Vì rằng, tại $p = 1\text{atm}$, $V_c \approx 10^{-3}V_v$. Đối với khí lý tưởng $V_v = RT/p_v$. Như vậy:

$$\frac{dp_v}{p_v} = \left(\frac{\Delta H_v}{RT^2} \right) dT \quad (1.5.30)$$

Tích phân (1.5.30) ta có:

$$p_v = B \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right) \quad (1.5.31)$$

ở đó, B là hằng số tích phân; nhiệt ẩn ΔH_v một cách gần đúng là năng lượng cần thiết để tách một mol chất lỏng (hay rắn) ra các phần tử riêng biệt và tách xa nhau¹. Vì vậy ΔH_v phải rất lớn hơn năng lượng nhiệt của chất lỏng (hay rắn) – bằng RT , tức là $\Delta H_v \gg RT$. Số hạng lũy thừa trong (1.5.31) tương tự với tất cả các biểu thức biểu diễn quá trình hóa học được kích hoạt bởi nhiệt, mà bay hơi là một ví dụ như thế.

Nhận được (1.5.31) với giả thiết rằng ΔH_v không phụ thuộc vào T . Điều đó là không chính xác. Tuy nhiên, nếu xa điểm tới hạn C (hình 1.8) thì nó là hợp lý. Vì vậy, phương trình (1.5.31) đủ để mô tả sự phụ thuộc của áp suất hơi theo nhiệt độ với nhiều vật liệu ở

¹ ΔH_v được gọi là nhiệt riêng của sự bay hơi. Đó cũng là nhiệt lượng tỏa ra khi ngưng tụ.

miền nhiệt độ thấp. Để sử dụng nó ở miền nhiệt độ, ở đó ΔH_v phụ thuộc T, cần phải hiệu chỉnh. Ví dụ, áp suất hơi của chất lỏng Al có dạng:

$$\log p(\text{torr}) = -\frac{15,993}{T} + 12,409 - 0,999 \log T - 3,52 \cdot 10^{-6} T \quad (1.5.32)$$

Hai số hạng đầu tiên của phương trình (vế phải) đặc trưng cho phương trình (1.5.31), còn 2 số hạng tiếp theo – hiệu chỉnh.

1.6 KHUẾCH TÁN VÀ CHUYỂN PHA TRONG VẬT LIỆU

1.6.1 Khuếch tán trong vật liệu

Khuếch tán là sự chuyển chỗ ngẫu nhiên của các nguyên tử (ion, phân tử) do dao động nhiệt. Trường hợp mà khuếch tán của nguyên tử A trong chính nền loại nguyên tử đó (A) gọi là “tự khuếch tán”. Trong khi đó, khuếch tán của nguyên tử khác loại B với nồng độ nhỏ trong nền A gọi là khuếch tán khác loại. Điều kiện để có khuếch tán khác loại là B phải hoà tan trong A.

Ngoài ra, khuếch tán mà xảy ra sự phân bố lại các phân tử, nguyên tử thì gọi là khuếch tán tương hỗ hoặc khuếch tán tạp chất.

Trong khuếch tán khác loại và khuếch tán tương hỗ luôn có dòng nguyên tử theo chiều giảm nồng độ.

Khuếch tán có vai trò quan trọng trong nhiều quá trình công nghệ chế tạo vật liệu như kết tinh, thiêu kết, tạo lớp bán dẫn p – n, ...

Trong công nghệ xử lý nhiệt như ủ đồng đều thành phần, ủ kết tinh lại, chuyển pha khi nung và làm nguội chậm, hoá già, hoá nhiệt luyện ... và trong sử dụng vật liệu: quá trình ôxy hoá, ...

1.6.2 Định luật khuếch tán

1.6.2.1 Định luật Fick I và hệ số khuếch tán

Định luật Fick I nêu lên quan hệ giữa dòng nguyên tử khuếch tán J qua một đơn vị bề mặt vuông góc với phương khuếch tán và Gradient nồng độ $\partial c / \partial x$:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} = -D \text{grad}c \quad (1.6.1)$$

Trong đó:

+ Dấu trừ chỉ dòng khuếch tán theo chiều giảm nồng độ

+ D hệ số khuếch tán (cm²/s)

Trong nhiều trường hợp:

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (1.6.2)$$

D₀: hằng số (cm²/s)

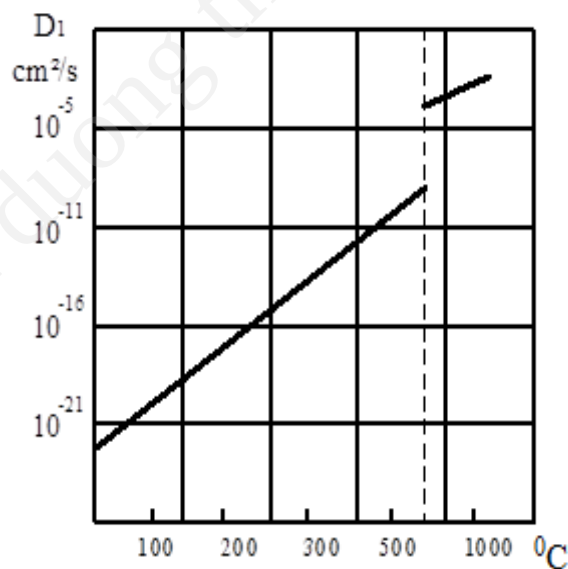
Q: năng lượng kích hoạt cho khuếch tán

T: nhiệt độ khuếch tán (K)

R: hằng số khí (R=1,98 cal/mol)

Từ những trị số D₀ và Q có thể xác định hệ số khuếch tán D ở nhiệt độ bất kỳ và đặc điểm của quá trình khuếch tán

Trên *hình 1.9* biểu diễn sự phụ thuộc hệ số khuếch tán khác loại của Cu trong Al trong hệ trục lgD ≈ 1/T.



Hình 1.9. Hệ số khuếch tán của Cu trong Al phụ thuộc và nhiệt độ.

Bảng 1.2. Số liệu thực nghiệm D_0 và Q .

Chất khuếch tán	Trong dung môi	Vùng nhiệt độ, °C	D_0 , cm^2/s	Q , Kcal/mol	D ở nhiệt độ, cm^2/s	
					500°C	200°C
Al	Al	450 ÷ 650	1,71	34,0	$4,5 \cdot 10^{-10}$	-
Zn	Cu	-	0,34	45,5	$1,5 \cdot 10^{-13}$	-
Fe	$\alpha - \text{Fe}$	700 ÷ 750	2,00	60,6	$8,0 \cdot 10^{-18}$	-
C	$\alpha - \text{Fe}$	500 ÷ 750	0,20	24,6	$2,8 \cdot 10^{-8}$	-
N	$\alpha - \text{Fe}$	-	$3 \cdot 10^{-2}$	18,2	$9,0 \cdot 10^{-9}$	-
N	Cr	-	$3 \cdot 10^{-4}$	24,4	$4,0 \cdot 10^{-11}$	-
B	$\text{Fe}_{40}\text{N}_{40}\text{B}_{20}$	-	$1,1 \cdot 10^{-8}$	82,8	$3,0 \cdot 10^{-15}$	-
Ag	$\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$	-	$2,0 \cdot 10^{-6}$	29,9	$1,2 \cdot 10^{-13}$	-
Na^+	NaCl	350 ÷ 750	0,5	38,0	$2,8 \cdot 10^{-11}$	-
Cl^-	NaCl	-	$1,1 \cdot 10^2$	51,4	$1,7 \cdot 10^{-13}$	-
Ag^+	AgBr	-	1,2	16,0	-	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Ag^+	GaAs	500 ÷ 1000	$2,5 \cdot 10^{-3}$	9,0	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
O_2	Polyetylen	-	2,09	12,2	-	$1,8 \cdot 10^{-9}$
H_2	Cao su tự nhiên	-	0,26	6,0	-	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Ở trạng thái rắn (nhiệt độ $< 660^\circ\text{C}$) D tăng rất nhanh theo nhiệt độ, còn ở trạng thái lỏng D_L thay đổi không đáng kể. Trong nhiều trường hợp D_L được xác định theo biểu thức $D_L = \text{const}(T/\eta)$, với η là độ sệt. Ở gần nhiệt độ nóng chảy D_L khoảng $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Hệ số khuếch tán tăng vài cỡ số khi chuyển từ trạng thái rắn sang lỏng. Ở trạng thái rắn độ dốc của đường $\ln D = f(1/T)$ là Q/R . Do vậy từ trị số D ở hai nhiệt độ khác nhau có thể xác định được D_0 và Q và từ những trị số của D_0 và Q có thể xác định được D tại bất kỳ nhiệt độ nào, cũng như cơ chế khuếch tán của chúng.

1.6.2.2 Định luật Fick II

Nếu nồng độ c không những là hàm của x mà còn phụ thuộc vào thời gian t thì để thuận tiện, thông thường người ta sử dụng định luật Fick II.

Định luật Fick II trong trường hợp hệ số khuếch tán không phụ thuộc nồng độ như sau:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \nabla^2 c \quad (1.6.3)$$

Nghiệm của phương trình trên trong trường hợp khuếch tán một chất có nồng độ c_s trên bề mặt vào bên trong mẫu với nồng độ ban đầu c_0 ($c_s > c_0$) có dạng:

$$C(x,t) = c_s - (c_s - c_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.6.4)$$

Trong đó $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ là hàm sai số của đại lượng $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ được tính sẵn trong sổ tay toán học.

Từ biểu thức (1.6.4) thấy rằng $c(x,t)$ tỷ lệ với $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. Nếu c_s và c_0 là hằng số có nghĩa là chiều sâu x lớp khuếch tán với nồng độ c nào đó tỷ lệ thuận với $\sqrt{Dt}$.

1.6.3 Cơ chế khuếch tán

Cơ chế khuếch tán giải thích trị số D_0 và Q tìm hiểu qua quá trình dịch chuyển nguyên tử (ion, phân tử) trong những vật liệu khác nhau.

1.6.3.1 Trong dung dịch thay thế

Các nguyên tử khuếch tán theo cơ chế nút trống, tức nguyên tử dịch chuyển đến nút trống bên cạnh. Để bước dịch chuyển như vậy được thực hiện được cần có hai điều kiện sau.

Một là, nguyên tử có hoạt năng (hay năng lượng hoạt hóa) G^v_m đủ để phá vỡ liên kết với những nguyên tử bên cạnh, nói rộng khoảng cách hai nguyên tử ở giữa nút trống và nguyên tử dịch chuyển (nguyên tử 1 và 2 trên hình 1.10). Số lượng nguyên tử có hoạt năng như vậy tỷ lệ với $\exp(-\Delta G^v_m/kT)$.

Hai là, có nút trống nằm cạnh nguyên tử: nồng độ nút trống tỷ lệ với $\exp(\Delta G^v_f/kT)$ trong đó ΔG^v_f là năng lượng tạo nút trống, tức năng lượng cần tách nguyên tử khỏi nút mạng trong hoàn chỉnh, năng lượng này tỷ lệ với nhiệt hoá năng.

Như vậy khả năng khuếch tán phụ thuộc vào xác suất của hai quá trình trên và hệ số khuếch tán có thể viết dưới dạng:

$$D = \text{const} \cdot \exp(-\Delta G^v_f/kT) \exp(-\Delta G^v_m/kT) \quad (1.6.5)$$

Nếu tính đến quan hệ $G = H - TS$

Trong đó, H là entanpi, S là entropi

Khi đó biểu thức (1.6.2) của D, có thể xác định Q và D_0 :

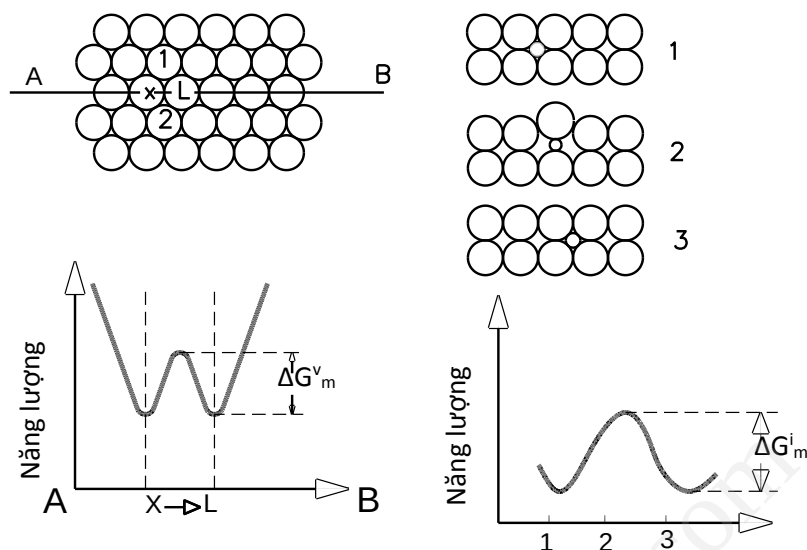
$$\begin{aligned} Q &= \Delta H_m^v + \Delta H_f^v; \\ D_0 &= \text{const} \cdot \exp[(\Delta S_f^0 + \Delta S_m^0)/k] \end{aligned} \quad (1.6.6)$$

Bằng cách so sánh Q và tổng $\Delta H_m^v + \Delta H_f^v$ có thể dự đoán được sự có mặt của cơ chế nút trống trong vật liệu cụ thể. Trong nhiều kim loại $\Delta H_m^v + \Delta H_f^v = 1 \div 3 \text{ eV/nguyên tử}$ và $(\Delta S_f^0 + \Delta S_m^0)/k = 2$ từ đó $D_0 = 0,1 \div 10 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Hoạt năng khuếch tán Q liên quan đến năng lượng tách và dịch chuyển nguyên tử khỏi nút mạng do đó:

$$Q \approx L_{nc} \approx T_{nc}$$

Như vậy tại nhiệt đã cho, vật liệu có T_{nc} càng lớn thì Q càng lớn và D càng nhỏ. Khả năng tạo nút trống cạnh nguyên tử khác loại và cạnh nguyên tử dung môi là khác nhau. Do vậy hệ số khuếch tán của nguyên tử khác loại khác với hệ số khuếch tán của nguyên tử dung môi. Tuy nhiên trong nhiều trường hợp sự khác nhau này không quá 15% đối với Q và gấp đôi với D_0 .



Hình 1.10. Mô hình khuếch tán theo cơ chế nút trống (a) và cơ chế giữa nút mạng (b).
Bên dưới là thay đổi đường cong năng lượng phụ thuộc vào vị trí.

1.6.3.2 Trong dung dịch xen kẽ

Các nguyên tử hoà tan theo nguyên lý xen kẽ thường có đường kính nhỏ có thể dịch chuyển từ vị trí lỗ trống (giữa các nút mạng) sang lỗ trống khác. Đó là khuếch tán theo cơ chế giữa nút mạng. Để chuyển đến lỗ trống bên cạnh các nguyên tử xen kẽ phải vượt được thế năng ΔG_m^i (hình 1.10b). Bên cạnh các nguyên tử xen kẽ luôn luôn có lỗ trống và lượng các lỗ trống trong mạng là xác định và nhiều hơn nguyên tử xen kẽ nên “nồng độ” lỗ trống không ảnh hưởng đến hệ số khuếch tán. Trong trường hợp này:

$$D = \text{const.} \exp(\Delta S_m^i/k) \cdot \exp(\Delta H_m^i/kT) \quad (1.6.7)$$

Như vậy:

$$D_0 = \text{const.} \exp(\Delta S_m^i/k) \quad (1.6.8)$$

Q và D_0 có trị số nhỏ hơn so với cơ chế nút trống. Q phụ thuộc chủ yếu và kích thước nguyên tử xen kẽ và mật độ xếp chặt của kim loại nền.

Ví dụ: D của cacbon trong $\alpha - \text{Fe}$ là $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ở 800°C ; $\gamma - \text{Fe}$ là $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ở 1000°C .

1.6.3.3 Trong tinh thể với liên kết ion hoặc đồng hoá trị

Trong tinh thể hợp chất ion (ví dụ NaCl) nếu khuyết tật Schottky (nút trống) là đáng kể thì nút trống khuếch tán theo cơ chế nút trống. Trong đó cation (Na^+) khuếch tán nhanh hơn anion (Cl^-) vì cation có kích thước nhỏ hơn.

Trong tinh thể ion khi nồng độ khuyết tật Frenkel (nút trống và nguyên tử xen kẽ) là đáng kể (ví dụ AgBr) cation xen kẽ (Ag^+) khuếch tán theo cơ chế giữa nút mạng không trực tiếp (cơ chế đuôi) : nguyên tử xen kẽ đuôi nguyên tử cạnh nó từ vị trí nút mạng đến lỗ hổng, entanpy chuyển chỗ như vậy nhỏ hơn entanpy chuyển chỗ của nút trống.

Nếu trong tinh thể ion có chứa các tạp chất khác hoá trị thì để trung hoà điện tích, các nút trống cation được tạo thêm và do đó làm tăng hệ số khuếch tán D.

Trong tinh thể với liên kết đồng hoá trị quá trình khuếch tán của những nguyên tử thành phần và các nguyên tử thay thế là rất chậm vì nó phải phá vỡ liên kết rất bền trong mạng và khuếch tán theo cơ chế nút trống. Những nguyên tử xen kẽ khuếch tán theo cơ chế giữa nút mạng.

1.6.3.4 Trong vật liệu kim loại vô định hình

Trong vật liệu này không có sự khác nhau đáng kể giữa nút trống và lỗ trống và không có tính chu kỳ của vị trí nguyên tử. Nồng độ khuyết tật rất lớn và kém ổn định, do đó chúng dễ kết hợp với nhau hoặc với nguyên tử hoà tan. Có thể tồn tại các cơ chế khuếch tán sau :

- Các loại nguyên tử kích thước nhỏ khuếch tán theo cơ chế giữa các nút mạng : Q có giá trị nhỏ. Khi đường kính nguyên tử và nguyên tử lượng càng nhỏ thì hệ số khuếch tán D càng lớn.
- Một số nguyên tử như Au, Pt, Pb ... và những hợp phức của nó khuếch tán theo cơ chế giữa nút mạng trong lỗ hổng lớn. Q phụ thuộc và năng lượng liên kết của những hợp phức đó và có trị số $1 \div 3 \text{ eV/nguyên tử}$.
- Trong một số trường hợp khuếch tán xảy ra theo cơ chế chuyển chỗ tập thể của một nhóm nguyên tử.

Hệ số khuếch tán D có giá trị trung gian giữa cơ chế nút trống và cơ chế giữa nút mạng.

1.6.3.5 Trong vật liệu Polyme

Trong vật liệu cao phân tử ở trạng thái rắn gần như không có chuyển chỗ (khuếch tán) vì phải giữ cố định góc định vị ít ra với hai cao phân tử bên cạnh. Tuy nhiên một mạch cao phân tử có thể chuyển động cùng với những mạch cấu trúc bên cạnh, hiện tượng này gọi là khuếch tán liên kết. Nó chỉ xảy ra ở gần nhiệt độ nóng chảy.

Những phân tử nhỏ như H_2 , O_2 , H_2O ... có thể dịch chuyển trong cao phân tử ở trạng thái rắn. Những phân tử nhỏ này chiếm vị trí giữa các phân tử. Nếu mạch phân tử có vi chuyển động ngẫu nhiên thì những phân tử nhỏ phía ngoài có thể đổi chỗ với những nhánh cao phân tử đó. Khuếch tán trong Polyme ảnh hưởng đến nhiệt độ thủy tinh hoá, nhiệt độ hoá dẻo và nhiệt độ nóng chảy của Polyme. Động học nhuộm màu của Polyme cũng không chế bởi quá trình khuếch tán.

1.6.4 Một số ví dụ khuếch tán trong vật liệu

1.6.4.1 Công nghệ đúc

Khi đúc, người ta thay đổi tốc độ nguội để điều chỉnh quá trình kết tinh của vật liệu. Trong từng trường hợp cụ thể lúc thì phải giảm tốc độ nguội để tăng quá trình khuếch tán, lúc thì hạn chế khuếch tán để tạo ra tổ chức và tính theo yêu cầu :

Ví dụ

- Khi nấu chảy kim loại để có thành phần đồng đều, khử được tạp chất có hại nằm lơ lửng trong kim loại lỏng, cần thúc đẩy quá trình khuếch tán bằng cách khuấy trộn, tăng nhiệt độ. Đồng thời để hạn chế bay hơi và chống hoà tan khí vào kim loại khi nấu chảy thường dùng lớp xỉ che phủ bề mặt.
- Khi đúc gang cầu cần làm nguội chậm để có thời gian cho quá trình graphit hoá xảy ra, tránh tạo thành xêmentit.

1.6.4.2 Ủ đồng đều thành phần

Trong vật đúc, do thiên tích nhánh cây nhất là trong những hợp kim có khoảng nhiệt độ kết tinh lớn, nồng độ nguyên tố hợp kim hoặc tạp chất phân bố không đều đó đó sau khi đúc thường phải ủ đồng đều thành phần.

Nếu coi phân bố nồng độ có dạng hình sin với chu kỳ bằng khoảng cách giữa các nhánh cây thì để đạt được hiệu quả ủ f (tính bằng độ giảm biên độ nồng độ) :

$$f = [c_m(t) - c_0] / [c_m(0) - c_0] \quad (1.6.9)$$

thời gian ủ t có thể xác định theo biểu thức nhận được từ nghiệm của phương trình định luật Fick II :

$$t = \frac{l^2}{4\pi^2 D} \ln f \quad (1.6.10)$$

Trong đó l là khoảng cách giữa hai cực đại.

Để có cùng hiệu quả ủ, thời gian ủ sẽ giảm nếu D càng lớn và khoảng cách giữa hai cực đại (l) càng nhỏ. Để giảm l có thể tăng tốc độ nguội khi kết tinh hoặc tiến hành biến dạng dẻo trước khi ủ đồng đều.

1.6.4.3 Tạo lớp thấm bề mặt

Tạo lớp thấm bề mặt là công nghệ thay đổi thành phần hoá học lớp bề mặt của chi tiết (bánh răng, trục ...) bằng cách giữ nhiệt lâu trong môi trường chứa nguyên tử hoạt của nguyên tố cần đưa vào (ví dụ : C, N, Al ...). Trong ba quá trình nối tiếp nhau khi tạo lớp thấm bề mặt (tạo nguyên tử hoạt, hấp thụ trên bề mặt, khuếch tán vào trong) thì khuếch tán là quá trình chậm nhất. Như vậy khuếch tán không chế động học tạo lớp thấm bề mặt.

1.6.4.4 Thiêu kết

Trong công nghệ luyện kim bột, sau khi tạo hình, sản phẩm được nung đến nhiệt độ cao để tạo liên kết giữa các phần tử của vật liệu. Khuếch tán trong trường hợp này xảy ra bên trong hạt, trên bề mặt hoặc giữa các hạt. Không chế lỗ xốp (thể tích, số lượng, hình dạng) có thể tạo các tính chất mong muốn.

Độ có ngót tương đối của chi tiết ($\Delta l/l$) là một trong những chỉ tiêu quan trọng có thể ước tính theo công thức :

$$\frac{\Delta l}{l} = \text{const.} \left(\frac{D \cdot \sigma \cdot t}{r^3 T} \right)^{2/5} \quad (1.6.11)$$

Trong đó, r là bán kính hạt, σ là năng lượng bề mặt hay sức căng bề mặt, T và t lần lượt là nhiệt độ và thời gian thiêu kết.

1.6.4.5 Oxy hoá kim loại

Đây là quá trình có liên quan đến khuếch tán nguyên tử hoặc phân tử oxy vào kim loại và khuếch tán của ion kim loại từ trong ra bề mặt để tạo lớp oxit trên bề mặt vật liệu.

Chiều dày x của lớp oxy hoá của kim loại nguyên tử tỷ lệ với $\sqrt{D \cdot t}$, tức tăng nhiệt độ (vì D phụ thuộc vào T) và thời gian.

Tổ chức của lớp oxy hóa trên bề mặt hợp kim AB (A là kim loại nền, B là nguyên tố hợp kim) có thể :

- Nếu A bị oxy hoá mạnh hơn B thì trên bề mặt tạo lớp oxit giàu A , còn B ở lớp bề mặt bị đẩy vào bên trong để tạo vùng dung dịch rắn giàu B trong A (oxy hoá chọn lọc). Hiệu ứng tăng nồng độ B ở vùng lân cận với oxit có thể đạt tới hàng nghìn lần.

- Nếu B bị oxy hoá mạnh hơn A thì có hai khả năng :

- + Nếu $D_B > D_0$ (D_0 là hệ số khuếch tán của oxy) thì trên bề mặt tạo lớp oxit của B (do B khuếch tán ra lớp bề mặt) hoặc lớp oxit hỗn hợp của A và B .

- + Nếu $D_B < D_0$ thì oxy khuếch tán vào trong (oxy hoá bên trong) và trên bề mặt cũng có thể tạo lớp oxit của kim loại A .

1.6.4.6 Pha tạp bán dẫn và thủy tinh

Trong bán dẫn, tất cả quá trình chế tạo và sử dụng đều liên quan đến khuếch tán. Pha tạp P, Sb, B, ... vào Si và Ge để tạo lớp bán dẫn p – n. Để tăng những chỉ tiêu của bán dẫn người ta thẩm bo thể khí vào silic.

Pha tạp thủy tinh bằng cách khuếch tán những ion có kích thước lớn như K, Rn, Cs, ... vào bề mặt để cải thiện tính chất của thủy tinh.

Ví dụ : hệ số giãn nở nhiệt, khả năng chịu va đập nhiệt.

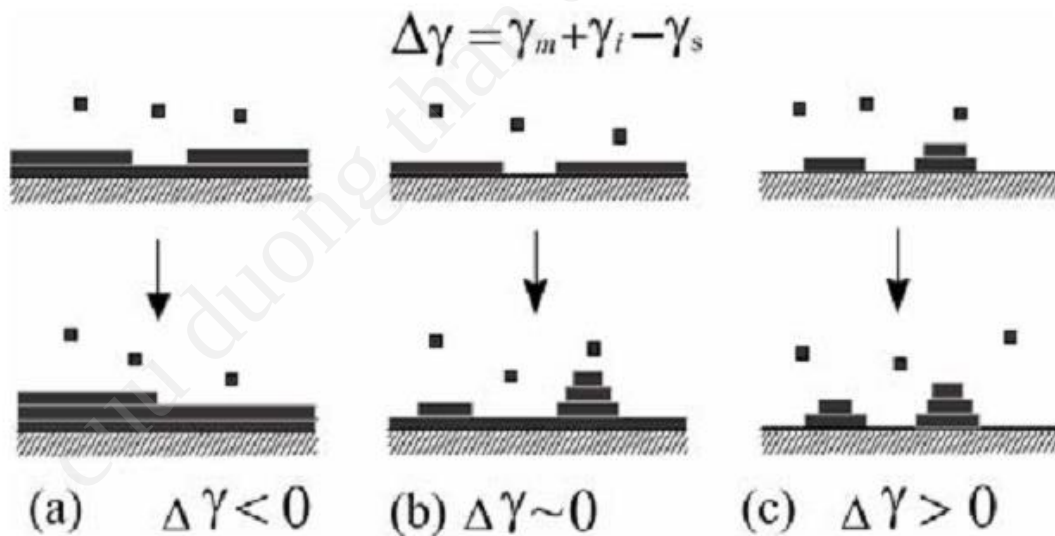
CHƯƠNG 2: SỰ HÌNH THÀNH VÀ PHÁT TRIỂN MÀNG MỎNG

Phần này chúng tôi khái quát về các mô hình phát triển màng mỏng với vật liệu lắng đọng từ pha hơi trên một đế.

2.1 MÔ HÌNH CẤU TRÚC

Một chất rắn cô đặc của một chất được hình thành từ pha hơi trên một bề mặt có thể là kết quả của rất nhiều cấu trúc khác nhau của các sự lắng đọng, ranh giới từ hai hoặc ba chiều của các đám (clusters) tới việc hình thành một lớp. Trong trường hợp mà ở đó sự phụ thuộc năng lượng tự do lên kích thước và hình dạng của các vật liệu lắng đọng như là năng lượng kéo (strain energy) có thể được bỏ qua dựa trên phương trình Young – Dupré.

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_m + \gamma_i - \gamma_s \quad (2.1.1)$$



Hình 2.1. Các mô hình tăng trưởng màng.

Ngoài ra, sự phát triển của màng mỏng có thể chia ra thành 3 mode cơ bản:

Frank-van der Merwe: đặc trưng bởi sự phát triển 2 chiều. Vật liệu phát triển trên một bề mặt bằng việc hình thành các lớp liên tục

Stranski-Krastanov (SK): đặc trưng bởi sự hình thành từ 1 hay nhiều đơn lớp được theo sau bằng sự phát triển cấu trúc ốc đảo

Volmer-Webe (VW): phát triển với sự hình thành các cấu trúc ba chiều. Bề mặt để không được phủ hoàn toàn cho tới sự phủ rộng được hình thành.

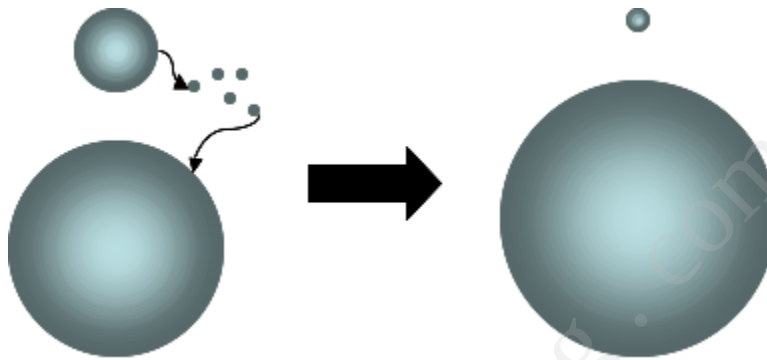
Trong đó, loại tăng trưởng lớp ốc đảo như SK được tìm thấy trong rất nhiều hệ khi mà các thông số mạng của lớp phủ rộng hơn để một ít. Khi một vài lớp phát triển trên các mẫu khác nhau. Ở một số điểm mà bị kéo căng trong các lớp được phủ có thể trở nên là quá lớn đủ để chấp nhận như là một sự phát triển của cấu trúc đồng thể. Các ốc đảo nhỏ gần nhau có thể sát nhập lại với nhau, kết quả này được xem như là sự ảnh hưởng giữa sự kéo căng và lực bề mặt.

Về cơ bản chỉ xét về mặt năng lượng thì các mode tăng trưởng phụ thuộc vào năng lượng bề mặt của đế và chất hấp phụ cũng như năng lượng của lớp tiếp giáp. Tuy nhiên, tổng của năng lượng cực tiểu thì không đủ cơ sở để dự đoán được các mode tăng trưởng khi sự lắng đọng không xảy ra dưới các điều kiện cân bằng nhiệt động và các tính toán động học cần phải xem xét. Về cơ bản, nếu chỉ dựa vào mỗi thông số $\Delta\gamma$ thì khó có thể dự đoán được mode tăng trưởng màng. Vì nhớ rằng cấu trúc điện tử của các đơn lớp của vật liệu thì rất khác so với vật liệu khối. Vì kết quả của năng lượng tự do bề mặt của vật liệu đơn lớp khác biệt so với năng lượng tự do bề mặt của vật liệu khối của cùng một loại. Sự phát triển các hạt nhỏ và các cơ chế thiêu kết.

Thông thường, hai cơ chế đáp ứng cho sự phát triển/ tăng trưởng của các hạt nhỏ được hỗ trợ. Đó là cơ chế thúc đẩy Ostwald và cơ chế Smoluchowski. Trong trường hợp Ostwald thì có một sự khác biệt giữa mật độ các nguyên tử khí hai chiều bao quanh các đám clusters gây ra sự khuếch tán của các nguyên tử hấp thụ bao quanh các đám nhỏ dẫn đến môi trường của các đám lớn. Trái lại, Smoluchowski được gây ra bởi sự di chuyển của các ốc đảo cho đến khi chúng va chạm với các đám khác, kết quả là chúng liên lại làm một với nhau. Đây là một giả thuyết cho sự gây ra sự khuếch tán của các đám nguyên tử hấp thụ trên bề mặt các đám kết quả là thay thế tâm của khối. Các đám nhỏ thì di chuyển nhanh hơn các đám lớn. Sau đó sự kết hợp với một năng lượng cần thiết đủ để ổn định các đám thì được thành lập.

2.2 TĂNG TRƯỞNG OSTWALD

Tăng trưởng Ostwald là một hiện tượng được mô tả trong các dung dịch rắn hoặc các sol lỏng mà nó mô tả sự thay đổi của một cấu trúc không đồng thể theo thời gian, chẳng hạn như các tinh thể nhỏ hoặc các hạt sol phân ly và tái lắng đọng lên để tạo thành các tinh thể lớn hơn hoặc các hạt sol.



Hình 2.2. Sơ đồ cơ bản của quá trình tăng trưởng Ostwald.

Nồng độ cân bằng của các nguyên tử hấp thụ c ở một bề mặt gần đám (cluster) phụ thuộc vào bán kính cong r . Nó được biểu diễn bằng phương trình Gibbs – Thomson cho khí hai chiều lý tưởng.

$$c(r) = c_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{k_B T r}\right) \quad (2.2.1)$$

ở đó c_{∞} gọi là nồng độ cân bằng của đám cluster lớn vô hạn với một bề mặt phẳng, γ là năng lượng tự do bề mặt được giả thuyết là cho đẳng hướng, Ω là thể tích nguyên tử trong cluster, k_B và T lần lượt là hằng số Boltzmann và nhiệt độ. Từ phương trình này cho thấy rằng các cluster lớn được bao bọc bởi một nồng độ nguyên tử hấp thụ cân bằng nhỏ hơn là các đám cluster nhỏ. Dòng các nguyên tử hấp thụ phụ thuộc vào gradient (độ dốc) của mật độ các nguyên tử hấp thụ và độ linh động các nguyên tử thích hợp. Dựa trên sự thừa nhận rằng các sự kiện về sự gắn kết và bóc tách ra của các nguyên tử tới và từ các cluster là có thể bỏ qua, quá trình khuếch tán là một thông số phụ thuộc tốc độ cho sự vận chuyển khối. Gradient của nồng độ các nguyên tử hấp thụ ở lớp tiếp giáp với các cluster có thể được xác định bằng sự giải dạng bán kính của định luật Fick. Ở đây, điều kiện biên nồng độ ở các lớp tiếp giáp với các cluster được cho bởi phương trình (2.2.1) và nồng độ ở khoảng cách xa thì bằng với nồng độ trung bình c_{av} . Nồng độ này đạt tới một khoảng

cách là $l \cdot r$ từ trung tâm cluster, ở đó l là thông số thể hiện chiều dài, nó được giả thuyết là không thay đổi. Tốc độ của cluster (trong kích thước r) tăng trưởng từ các nguyên tử hấp thụ chuyển động được cho bởi phương trình:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\Omega D}{2\alpha_v(\theta) \ln l} \frac{1}{r^2} [c_{av} - c(r)], \quad (2.2.2)$$

Ở đó, D là hằng số khuếch tán của các nguyên tử hấp thụ trên bề mặt đế, $c(r)$ là nồng độ cân bằng của các cluster được cho bởi phương trình (2.2.1) và $\alpha_v(\theta)$ là thông số hình học mà được dùng để tính toán cho thể tích của nắp cầu (phần nửa trên hình cầu)

Nồng độ trung bình c_{av} được xác định thông qua việc tính toán nồng độ khối trong hệ:

$$\int_0^\infty f(r, t) r^3 dr = const., \quad (2.2.3)$$

ở đó hàm phân bố xác suất của các kích thước của các cluster $f(r, t)$ được cho bởi phương trình sau:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial r} \left(f(r, t) \frac{dr}{dt} \right), \quad (2.2.4)$$

ở đó, dr/dt được cho bởi phương trình (2.2.2)

Giữ lại chỉ số hạng đầu của sự mở rộng của hàm mũ trong phương trình (2.2.1) và dùng phương trình (2.2.4) phía trên

Ví dụ, sự tăng trưởng của bán kính trung bình r như một hàm của thời gian t có thể được biểu diễn:

$$\bar{r}(t) = \bar{r}_0(1 + kt)^{1/n} \quad (2.2.5)$$

ở đó, r_0 là kích thước hạt trung bình ban đầu ở $t_0 = 0$.

Như các mối liên hệ dẫn tới một cái gọi là trạng thái kích thước, cái mà suy ra rằng tổng số lượng các cluster và kích thước trung bình có thể thay đổi theo thời gian nhưng hình dạng phân bố của các kích thước cluster thì không thay đổi. Tăng trưởng Oswald với $n = 3$ hoặc $n = 4$ thì được mong đợi. Tuy nhiên, nó có thể được giữ nhất định rằng n thông thường có thể phụ thuộc nhiệt độ.

2.3 TĂNG TRƯỞNG SMOLUCHOWSKI

Cơ chế của sự kết hợp được xác định bằng sự khuếch tán cluster. Nếu các nguyên tử nhảy vắn trên một giây ở khoảng cách a , thì tâm của khối cluster của các nguyên tử thứ s

sẽ nhảy nv lần trên một giây ở khoảng cách a , tâm của khối cluster của các nguyên tử thứ s sẽ nhảy nv lần trên một giây ở khoảng cách a/s . Đối với hằng số khuếch tán D của các nguyên tử hấp thụ trên bề mặt có thể được viết va^2 , kết quả là trong hằng số khuếch tán cho cluster $D_c = Dn/s^2$. Đối với một bề mặt bán cầu phát triển song song với bề mặt đế cũng như vuông góc với bề mặt đế. Do đó, sự hiệu chuẩn được yêu cầu cho kết quả tính hệ số khuếch tán cho các cluster khối bán cầu:

$$D_c(r) = \frac{3\Omega^2 \rho D}{\pi r^4} \quad (2.3.1)$$

Trong công thức này, ρ là mật độ của nguyên tử hấp thụ trên bề mặt cluster và phụ thuộc vào bán kính cong của cluster. Với ρ_∞ là mật độ nguyên tử hấp thụ cho bề mặt phẳng thì được tính như sau:

$$\rho(r) = \rho_\infty \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{k_B T r}\right) \quad (2.3.2)$$

Sự kết hợp của các cluster với một thể tích là s' và $s - s'$ là kết quả của một sự tăng của số lượng các cluster với kích thước s . Sự va chạm giữa các cluster với kích thước s với bất kỳ một cluster nào khác cho kết quả là giảm số lượng của chúng. Kết quả nhận được như sau:

$$\frac{\partial f(s, t)}{\partial t} = \int_0^r D_c(s') f(s', t) f(s - s', t) ds' - \int_0^\infty [D_c(s) + D_c(s')] f(s, t) f(s', t) ds' \quad (2.3.3)$$

Sử dụng phương trình này có khả năng xác định được sự phát triển của các kích thước và sự phân bố mật độ các cluster.

2.4 HÌNH DÁNG TINH THỂ CÂN BẰNG – CẤU TRÚC WULFF

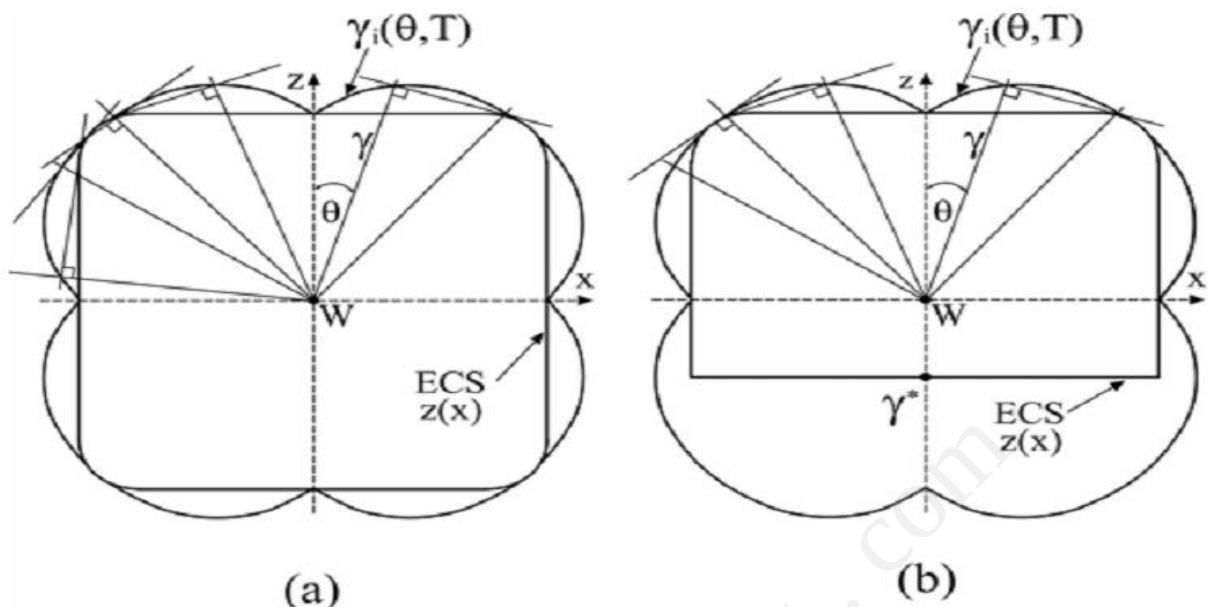
Khái niệm về hình dáng tinh thể cân bằng (Equilibrium crystal shape, viết tắt là ECS) mô tả được điểm bắt đầu có thể hình dung được sự chuyển hình dạng của các tinh thể nhỏ và các hạt nano. Nó cũng có thể coi là một sự quan trọng cần thiết cho sự xúc tác dị thể bởi vì các phản ứng hóa học chắc chắn là nhạy cấu trúc, chẳng hạn như sự khác biệt xuất phát từ sự khác nhau về các bề mặt tinh thể khác nhau.

Lý thuyết về ECS được bắt đầu thực hiện bởi Wulff cái mà ông ta đã biểu diễn rằng khoảng cách thông thường từ tâm của một tinh thể nhỏ tới mặt mạng bất kỳ thì tỉ lệ thuận với năng lượng tự do bề mặt của mặt mạng đó. Nói chung, trạng thái này có thể được biểu diễn như sau:

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \frac{\gamma_3}{h_3} \dots \frac{\gamma_n}{h_n} = \frac{\gamma_i}{h_i} = \text{const} , \quad (2.4.1)$$

ở đó, γ_i là năng lượng tự do riêng riêng cho bề mặt tinh thể thứ i và h_i là khoảng cách trung tâm của mặt tinh thể thứ i . Điều này không chỉ áp dụng cho việc mô tả các tinh thể vi mô có thể thay đổi tự do mà còn cho cả các tinh thể có kích thước rất lớn ở nhiệt độ 0, giả thuyết rằng các tinh thể thì phân ly tự do và tồn tại ở trạng thái cân bằng cái mà được xem là một trường hợp bất thường của các hệ vật lý thực. Ứng suất bề mặt và thể tích trong các tinh thể rất nhỏ ($<10^{-5}$ cm) cũng có thể ảnh hưởng tới ECS, vì thế cách tiếp cận này chỉ chính xác cho các hạt lớn hơn.

Trong không gian ba chiều, ECS có thể được xác định trong tọa độ cầu với khoảng cách r từ tâm của một hạt cầu và 2 thông số về góc φ và θ , sau đó năng lượng tự do bề mặt trong các sự định hướng của nó sẽ là $\gamma(\varphi, \theta)$. Tuy nhiên, để minh họa đơn giản hơn và thuận lợi hơn cho ECS trong hai chiều, chúng ta có thể xem năng lượng tự do bề mặt γ là một hàm chỉ phụ thuộc vào θ , $0 \leq \theta \leq 2\pi$, được xác định từ một số hướng tinh thể thích hợp. Vì vậy, việc thiết lập ECS ở nhiệt độ cố định T là cần thiết để bắt đầu từ tâm của một tinh thể W (gọi là điểm Wulff) và vẽ một đường năng lượng tự do bề mặt riêng như một hàm định hướng cục bộ θ liên quan đến trục tinh thể, để vẽ một vectơ bán kính trong hướng này và sau đó là xây dựng đường chuẩn tới vectơ bán kính ở một điểm giao của nó với đường cực và lặp lại thủ thuật trên với tất cả các hướng θ . Đường viền lõi bên trong của đường cực sẽ tượng trưng cho ECS. Hình bên dưới đây thể hiện cho mặt hai chiều của ECS (hình a) cho toàn bộ tinh thể khi chỉ có tương tác lân cận gần nhất. Trên đường là một hàm bất đẳng hướng và $z(x)$ là một hàm hình dạng



Hình 2.3 Sơ đồ minh họa cho việc xây dựng cấu trúc Wulff, sự kết nối các năng lượng tự do bề mặt bất đẳng hướng $\gamma(\theta)$ (đường cong ngoài) với hàm $z(x)$ là hàm thể hiện hình dạng tinh thể cân bằng (đường bên trong), W là điểm Wulff (a) ECS đối xứng bậc bốn của tinh thể cô lập, (b) cấu trúc tương tự cho một tinh thể cắt ngắn được hỗ trợ bởi một bề mặt. Điểm γ^* đại diện cho lớp tiếp giáp.

Ví dụ: ECS cho một tinh thể FCC ở 0K là một hình tám mặt cắt cụt (khối đa diện Wulff) chỉ bao gồm các mặt mạng (111) và (100). Trong hình dáng cân bằng tinh thể thực tế thì không chỉ cần thiết đạt tới mà nó còn có thể được xác định phần lớn bởi động học hoặc các điều kiện không cân bằng khác. Vì năng lượng tự do riêng bề mặt phụ thuộc vào nhiệt độ, một sự thay đổi nhiệt độ có thể cho kết quả nằm xung quanh giá trị ECS. Vì lý do đó, cần thêm các mặt phẳng trên các vùng cong của ECS bắt đầu hình thành, các mặt bắt đầu làm nhỏ lại và ở một số nhiệt độ ECS trở nên bao quanh một cách phẳng cho dù ở bất cứ đâu. Càng nhiều các dải năng lượng tương tác thì càng tăng khoảng cách giữa các nguyên tử lân cận, các định hướng mặt mạng bền càng tăng và các bề mặt có chỉ số cao bắt đầu xuất hiện.

Bảng 2.1. Các năng lượng bề mặt tại $T = 0K$ cho các mạng tinh thể đơn giản với các tương tác lân cận gần nhất

Cấu trúc $\gamma_{hkl}/[a^2\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}]$		Bề mặt trên ECS	
		Chỉ có sự tương tác với lân cận thứ nhất	Sự tương tác với lân cận thứ nhất và thứ hai
Lập phương đơn giản	$\frac{1}{2}(h + k + l)J_1 + (k + 2l)J_2$	{001}	{001}, {011}, {111}
Lập phương tâm mặt (FCC)	$2(h + 2l)J_1 + 2(h + k + l)J_2$	{001}, {111}	{001}, {011}, {111}
Lập phương tâm khối (BCC)	$2lJ_1 + (h + k + l)J_2$	{011}	{011}, {001}

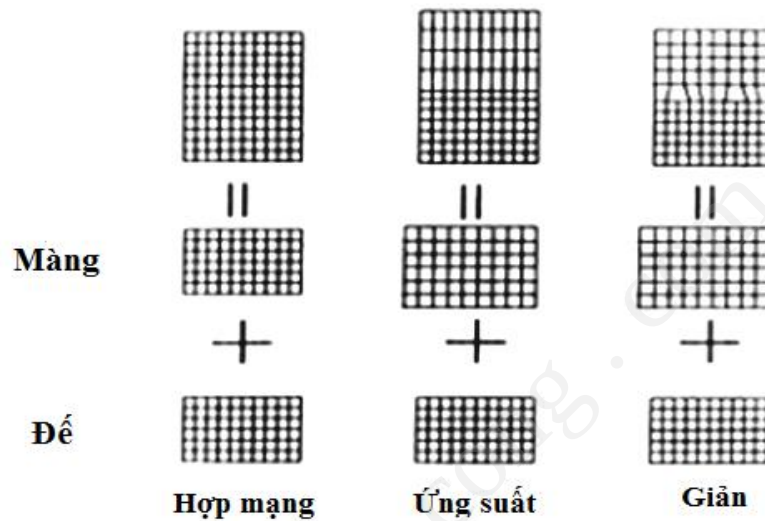
2.5 EPITAXY

Phần này dự định cung cấp một mô tả ngắn gọn về epitaxy, về các dạng, cơ chế hình thành của các màng mỏng epitaxy, các khuyết tật trong các màng epitaxy và các kỹ thuật đặc trưng của chúng.

2.5.1 Giới thiệu

Theo ý tưởng, Epitaxy, đề cập đến sự hình thành màng đơn tinh thể trên mặt của đế đơn tinh thể và sự phát triển tiếp theo của mối quan hệ định hướng tinh thể học đặc trưng giữa màng và đế như là sự khởi đầu tăng trưởng. Mối quan hệ định hướng đặc trưng này được quản lý bởi các hệ tinh thể và các thông số mạng của hai pha. Có nhiều mối quan hệ định hướng trong trường hợp độ lệch từ cấu trúc đơn tinh thể của màng. Chúng ta có thể phân loại epitaxy thành hai dạng cơ bản là Homoepitaxy và Heteroepitaxy. Homoepitaxy là dạng đơn giản nhất của epitaxy và có liên quan đến đế khi cả màng và đế là cùng một loại vật liệu. Sự lắng đọng đơn tinh thể Si trên đế Si là ví dụ phổ biến nhất của màng Homoepitaxy. Đây là một việc thực hành quan trọng trong công nghiệp bán dẫn, ví dụ trong transistor lưỡng cực và transistor MOS. Trái lại, Heteroepitaxy có liên quan đến

trường hợp khi màng và đế là các vật liệu khác nhau, ví dụ màng kim loại trên đế alkali halide. Trong thực tế, Heteroepitaxy là dạng phổ biến của màng epitaxy trong sự đa dạng các ứng dụng kĩ thuật như bán dẫn, các thiết bị siêu dẫn, thẻ nhớ có chứa sắt hoặc các thiết bị quang điện.



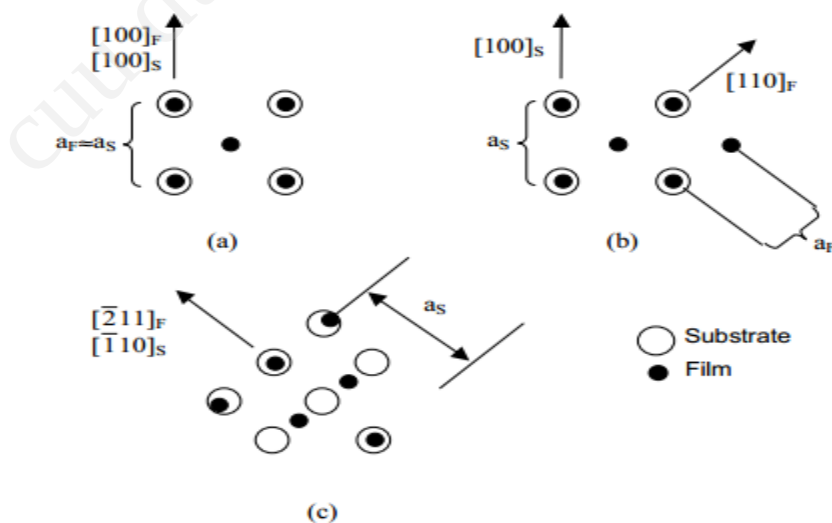
Hình 2.4. Giản đồ mô tả màng epitaxy hợp mạng, màng ứng suất và màng giãn.

Nội dung của việc hợp các thông số mạng giữa màng và đế là khía cạnh quan trọng của epitaxy. Trong homoepitaxy, bởi vì cả màng và đế đều được tổng hợp từ một vật liệu, không có ứng suất màng ở trên mặt giao của đế và màng. Tuy nhiên trong màng heteroepitaxy thường có mặt thông số mạng không hợp giữa màng và đế, vì thế mặt tiếp xúc này có thể bị ứng suất hoặc giãn phụ thuộc vào độ lớn khác nhau (nhìn hình 2.4). Điều này cũng cho ra kết quả một mặt tiếp xúc có năng lượng (γ_i) lớn hơn 0 trong hầu hết các trường hợp. Năng lượng mặt tiếp xúc này bao gồm 2 giai đoạn chính: năng lượng mặt tiếp xúc do sự hình thành của mặt tiếp xúc mới và năng lượng ứng suất kéo giãn do sự lệch mạng và sự khác nhau giữa hệ số mạng và đế. Một màng có thể đặt được đến vị trí định hướng ưu tiên hoặc có thể không có được định hướng ưu tiên trong trường hợp tối thiểu hóa năng lượng γ_i . Tiêu chuẩn cơ bản của màng epitaxy được xác định bởi lệch mạng f , được viết như sau

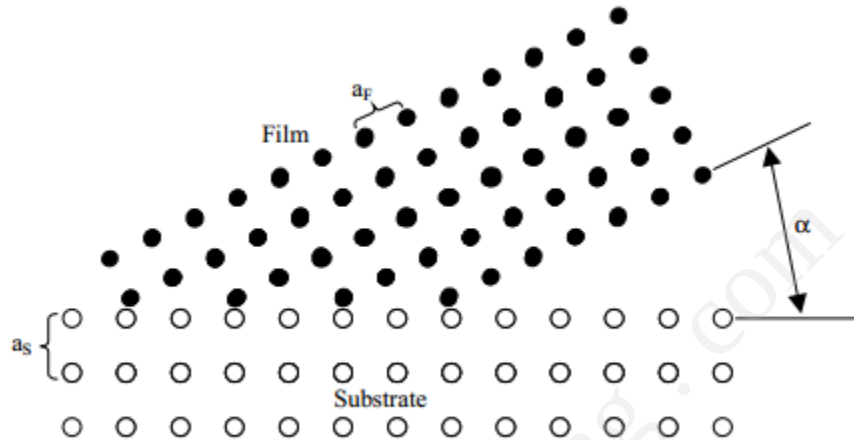
$$f = (a_f - a_s)/a_s \quad (2.5.1)$$

Trong đó a_f và a_s là các thông số mạng của màng và đế. Theo lý tưởng đối với các màng epitaxy chất lượng cao, sự lệch mạng nên càng nhỏ càng tốt (phổ biến là nhỏ hơn 10%).² Có nhiều cách để hình thành sự tăng trưởng màng heteroepitaxy. Sự hợp mạng có thể là một sự đơn giản khi có tinh thể đơn giản trong mối quan hệ tinh thể (*hình 2.5a*), hoặc mặt màng có thể quay 45° so với mặt đế (*hình 2.5b*), hoặc mặt mạng (111) của màng định hướng với mặt mạng (001) của đế (*hình 2.5c*), ví dụ Pt/Si (100)). Có một vài ví dụ khi màng epitaxy không bị giới hạn đối với các trường hợp lệch thông số mạng thấp ví dụ như các kim loại như bạc và niken được tăng trưởng trên các bề mặt đế muối nóng khi sự không tương khớp lớn 38%.² Trong các trường hợp này, sự sinh đôi tinh thể được tìm thấy đóng một vai trò quan trọng trong sự không tương khớp có sẵn và vẫn duy trì quan hệ epitaxy. Có thể được chú ý bất cứ các cơ chế epitaxy là sự tối thiểu hóa năng lượng mặt tiếp xúc không chế sự tồn tại của màng.

Một cách khác để tránh ứng suất không tương xứng lớn, tối thiểu dọc theo bề mặt tiếp xúc, bằng việc hợp các mặt tăng trưởng của màng với mặt đế bằng một góc.³ Chúng ta có thể nhìn thấy từ *hình 2.6*, hướng tăng trưởng của màng một góc α với đế thường có $\cos \alpha = k(1 + f)$ có k là hằng số dương. Có thể nhìn thấy phương trình này, f nên là số âm nói cách khác thông số mạng của màng nên nhỏ hơn đế. Nhiều mặt thừa và sự tăng trưởng các kim loại trên đế kim loại bcc (211) được biểu diễn để giữ mối quan hệ này.



Hình 2.5. Các giản đồ của màng epitaxy hợp mạng; (a) Khi các thông số mạng của màng và đế hầu như bằng nhau, (b) Quay 45° , và (c) Mặt mạng (111) của màng định hướng với mặt (001) của đế.



Hình 2.6. Giản đồ trình bày màng epitaxy bởi việc đặt hướng tăng trưởng của màng hợp với mặt mạng của đế.

2.5.2 Các cơ chế tăng trưởng của các màng mỏng epitaxy

Việc nghiên cứu các cơ chế tăng trưởng epitaxy không được hoàn thành theo đúng cách mãi cho đến khi việc phát hiện ra nhiễu xạ electron trong những năm 1930. Các bước tiếp theo của các kỹ thuật đặc trưng như STM, RHEED, và LEED đã tạo nên các đóng góp đáng kể cho nền kiến thức về sự tăng trưởng epitaxy của các loại vật liệu khác nhau. Thêm vào các bình luận trước đó về sự tăng trưởng epitaxy^{2,5}, gần đây Pashley đã viết một bình luận về các cơ chế tăng trưởng màng epitaxy được lý giải cùng các khía cạnh giả thuyết. Nhiều yếu tố chủ yếu, cả vật lý và hóa học, như sự không tương khớp mạng, các khảo sát năng lượng, sự liên kết tự nhiên v.v.. đều có các ảnh hưởng của chúng tăng cùng một mode tăng trưởng màng đặc trưng. Tuy nhiên, các khảo sát trong các mode này đều có hiệu lực chỉ khi nếu như không có các phản ứng hóa học trong mặt tiếp xúc màng và đế, các hợp kim và tác dụng của chúng, hoặc các sự thay đổi khác tại mặt tiếp xúc màng và đế do sự bắn phá electron hoặc sự phân ly trong quá trình tăng trưởng màng.

Thông thường, sự tăng trưởng màng epitaxy có thể là kết quả của bất kỳ trong 3 mode tăng trưởng sau:

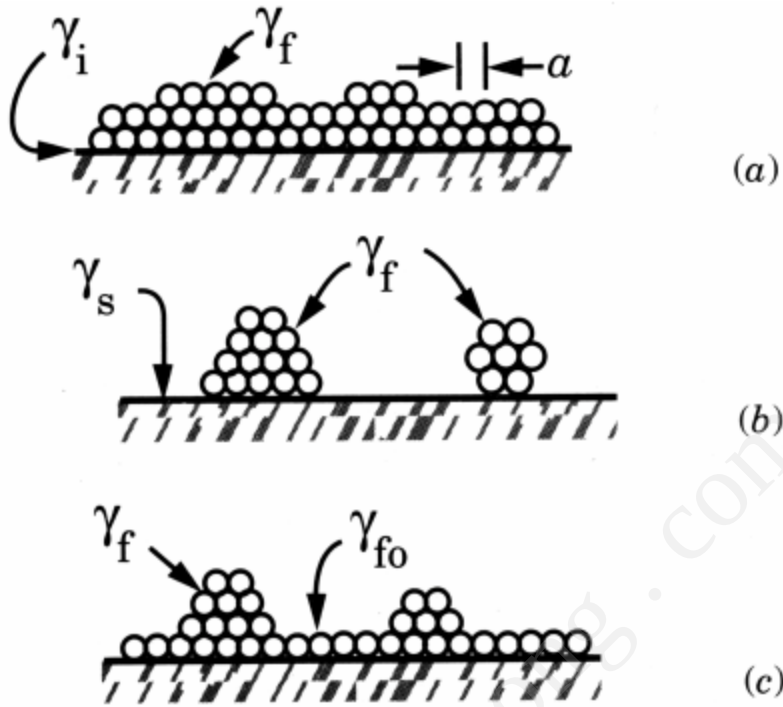
1. Tăng trưởng Frank-Van de Merve (Tăng trưởng lớp-lớp)
2. Tăng trưởng Volmer-Weber (sự tạo mầm 3-D) và
3. Stranski-Krastanov (Tăng trưởng Sk, Mode hỗn hợp)

2.5.2.1 Tăng trưởng Frank-Van de Merve (Tăng trưởng lớp-lớp)

Tăng trưởng đơn lớp là sự hình thành thiết yếu của màng độc lập liên tục hoàn toàn của các nguyên tử được biểu diễn trong hình 2.7a. Trong mode tăng trưởng này, các ốc đảo dày có một lớp đơn ban đầu của các nguyên tử hình thành và sau đó chúng tăng trưởng bên trong nhau để tạo nên một lớp màng đơn và liên tục trước khi các cluster được phát triển trên lớp màng tiếp theo. Lực điều khiển cho mode này là sự giảm năng lượng toàn bề mặt, nghĩa là:

$$\gamma_I + \gamma_F \leq \gamma_S \quad (2.5.2)$$

Có γ_I, γ_F và γ_S lần lượt là cá năng lượng mặt tiếp xúc, màng và đế. Đối với trường hợp lắng đọng của một màng trên bề mặt sạch của cùng một loại vật liệu, $\gamma_I = 0$ và $\gamma_F = \gamma_S$ và phương trình (2.5.2) được thỏa. Đối với lắng đọng các màng trên các đế khác nhau, mode tăng trưởng này được chú ý mạnh mẽ đối với các không tương khớp thấp (nghĩa là γ_I thấp), trong khi sự hiện diện của liên kết mạnh giữa màng và đế (hoặc sự trộn lẫn nhiệt âm) chỉ ra năng lượng mặt tiếp xúc thấp, năng lượng bề mặt màng thấp và năng lượng bề mặt đế cao. Điều này cũng cần thiết để đưa năng lượng ứng suất co dãn vào trong việc tính toán, điều này làm tăng số lượng monolayer. Điều này được hoàn thành bằng cách thay thế γ_I và γ_{IN} có N là số lượng monolayer. Sau sự hình thành ban đầu của monolayer, các monolayer tiếp theo tăng trưởng ở bên mặt trên của nhau cho đến khi đạt được độ dày màng tới hạn⁸. Tại giai đoạn này, sự lệch mạng bắt đầu hình thành và kết quả tạo nên sự bắt đầu địa hình ứng suất. Hiện tượng này diễn ra khi sự tăng trưởng màng diễn ra liên tục.



Hình 2.7. Các mode tăng trưởng màng: (a) Layer by layer (Frank- Van de Merve); (b) Ốc đảo (Volmer-Weber); và (c) Stranski-Kranstanov.

2.5.2.2 Tăng trưởng Volmer-Weber (Mode ốc đảo)

Mode tăng trưởng Volmer-Weber chiếm ưu thế trong các trường hợp khi có tiêu chuẩn giảm năng lượng được biểu diễn trong phương trình 2.5.2 không tuân theo:

$$\gamma_I + \gamma_F > \gamma_S \quad (2.5.3)$$

Giải đồ của loại tăng trưởng này được trình bày trong hình 2.7b. Sự tạo mầm của nhân 3-D xảy ra một là do khuếch tán bề mặt hoặc sự va chạm trực tiếp của các nguyên tử, thường ở các vị trí hoạt động như các khuyết tật tinh thể, các bậc nguyên tử hoặc các tạp chất. Những vị trí này hoạt động như một cách để giảm năng lượng hoạt hóa đối với sự tạo mầm hoặc liên kết các nhân đến đến^{9,10}. Dựa theo các giả thuyết được xem xét này, mô hình mao dẫn, một nhân ổn định có bán kính lớn hơn “bán kính tới hạn” để lấp đầy tiêu chuẩn năng lượng tự do mà nó được cho theo phương trình sau:

$$\Delta G = r^2(a_1\gamma_F + a_2\gamma_I - a_2\gamma_S) + a_3r^3\Delta G_V \quad (2.5.4)$$

Có a^1r^2 , a^2r^2 và a^3r^3 là các khu vực của nhân được trình bày lần lượt cho sự bay hơi, vùng tương tác giữa đế và nhân và thể tích của nhân và a^3 là hằng số hình học. ΔG_V là sự thay đổi năng lượng tự do thể tích trên sự hình thành một nhân và ΔG_V mang dấu “-“, điều này có liên quan trực tiếp đến nhiệt độ đế và tốc độ lắng đọng. Các nhân có bán kính thấp hơn giá trị tại ΔG_V cao nhất, sẽ tự động phân hủy hoặc bay hơi bởi vì có sự điều khiển việc giảm năng lượng tự do. Vì vậy, đối với các nhân ổn định được tạo thành, bán kính của chúng phải lớn hơn bán kính tới hạn, r^* , có $d(\Delta G_V)/dr$ thay đổi dấu từ dương sang âm. Bán kính tới hạn được tính toán bằng phương trình (2.5.4) w, r, t, r và đạo hàm, $d(\Delta G_V)/dr$ bằng 0 và có thể được viết như sau:

$$r^* = [-2(a_1\gamma_F + a_2\gamma_I - a_3\gamma_S)]/[3a_3(\Delta G_V)] \quad (2.5.5)$$

Sự hình thành các nhân có bán kính lớn hơn bán kính tới hạn xảy ra cho đến khi sự tạo mầm lớn hơn không thể xảy ra khi trường hợp năng lượng tăng trưởng trở nên chiếm ưu thế và sự tăng trưởng của các nhân tồn tại xảy ra bằng sự thêm vào nhiều nguyên tử. Địa hình ứng suất có thể xảy ra tại bề mặt tiếp xúc bằng sự hoạt động của các lệch mạng không tương khớp tại bề mặt tiếp xúc một hoặc là trước sự kết tụ các ốc đảo hoặc sau đó, phụ thuộc vào độ cơ chế giả hình được xác định bởi Finch và Quarell, là sự bổ sung trong không gian mạng của sự lắng đọng màng epitaxy trong mặt tiếp xúc để hợp với đế). Sau đó, sự liên kết các ốc đảo có thể hoặc do sự lắng đọng có lựa chọn nguyên tử tại các vị trí ưu tiên trên các ốc đảo tồn tại do sự tối thiểu hóa năng lượng toàn bề mặt hoặc do bởi dung dịch giống như sự liên kết các ốc đảo mà được quy cho sự tự khuếch tán nhanh của các nguyên tử trên các bề mặt ốc đảo dẫn đến sự hình thành các ốc đảo tổng hợp có hình dạng giống với của hai ốc đảo trước khi liên kết ⁶. Trong thực tế, việc tăng tốc độ lắng đọng hoặc giảm nhiệt độ đế làm tăng cường loại tạo mầm này. Thêm vào đó, nhiệt độ kiểm soát sự khuếch tán bề mặt của các nguyên tử.

2.5.2.3 Tăng trưởng Stranski-Krastanov (Mode hỗn hợp)

Trong loại mode tăng trưởng này, được biểu diễn trong hình 2.7c, sự tăng trưởng thay đổi từ đơn lớp thành ốc đảo sau khi có sự hình thành một hoặc hai lớp đơn. Điều này được tin là xảy ra bởi vì lực tăng lên và vì vậy địa hình ứng suất sau sự hình thành vài lớp đơn

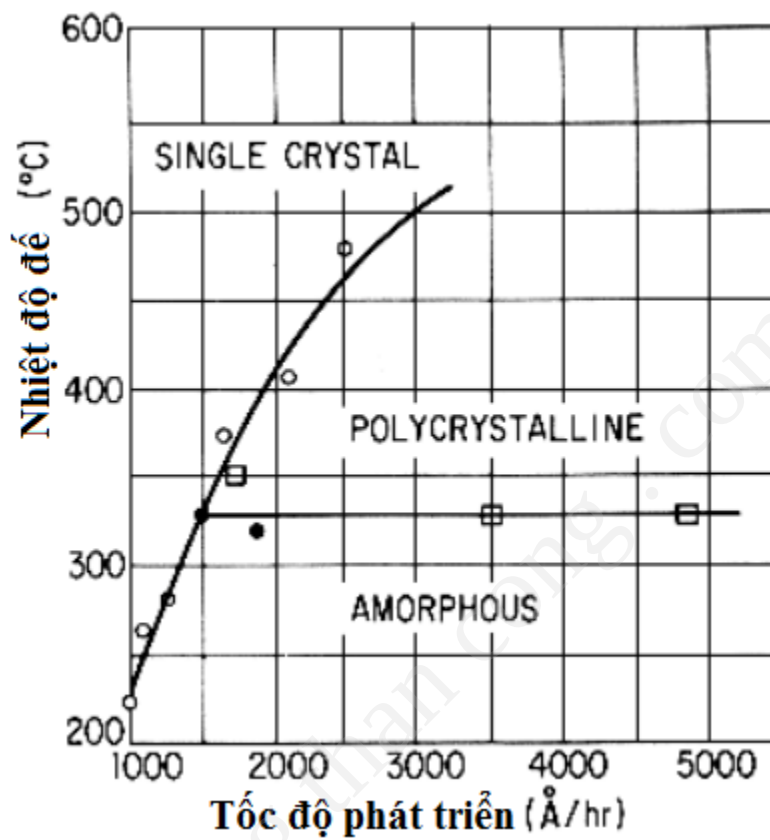
do sự không tương hợp trong các không gian mạng. Thông thường, mode tăng trưởng này có khuynh hướng xảy ra khi sự không tương khớp mạng nhiều hơn 12% và sự đóng góp do năng lượng ứng suất trong phương trình (2.5.2) lớn hơn những ứng suất từ các năng lượng bề mặt. Mode tăng trưởng này được khảo sát bằng kính hiển vi quét chui hầm (STM) trong màng mỏng $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) lắng đọng trên các đế SrTiO_3 (100). Để cải thiện chất lượng của màng epitaxy, mode tăng trưởng dạng 3-D nên tránh hoặc loại bỏ khi nó dẫn đến sự hình thành các khuyết tật như sinh đôi, các sai hỏng đứt gãy và làm tăng độ gồ ghề của các màng.

2.5.3 Các yếu tố được xem xét cho sự tăng trưởng màng epitaxy

Yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến màng epitaxy là bản chất của đế. Để cho các màng epitaxy nên là đế đơn tinh thể. Sự lựa chọn đế được giới hạn bởi các yếu tố khác nhau như đối xứng tinh thể, sự định hướng, thông số không tương hợp mạng tối thiểu, các khảo sát năng lượng bề mặt, sự hoàn thiện bề mặt, bản chất hóa học, hệ số giãn nở nhiệt và hầu hết quan trọng, các ứng dụng cho các màng được lắng đọng. Sự chuẩn bị đế cũng là một bước quan trọng đối với màng epitaxy. Sự bàn luận hoàn thành trên các khía cạnh có thể được tìm thấy trong các quyển sách về sự lắng đọng màng mỏng

Nhiệt độ đế trong suốt quá trình lắng đọng cũng đóng một vai trò quan trọng trong việc xác định màng epitaxy. Trong các thành phần đơn chất nói chung, nhiệt độ lắng đọng càng cao thì sự thay đổi để đạt được màng epitaxy càng tốt hơn (như thấy trong hình 2.8). Điều này là tính lưu động của ad-atoms phát triển tại bề mặt đế. Sự tăng lên nhiệt độ đế cũng dẫn đến sự làm sạch đế bởi sự giải hấp bất kỳ chất bẩn. Nhiệt độ epitaxy (nhiệt tại hoặc trên có tăng trưởng màng epitaxy chiếm ưu thế) cũng bị ảnh hưởng bởi tốc độ lắng đọng¹⁴. Thường thì khi tốc độ lắng đọng tăng lên nhiệt độ màng epitaxy tăng lên khi được thấy trong hình 2.8. Vài yếu tố đáng kể khác ảnh hưởng nhiệt độ epitaxy là sự bắn phá ion thứ hai trong quá trình lắng đọng (một là bên ngoài hoặc là vốn có) và sự có mặt của một điện trường¹⁴. Vài yếu tố, mà có thể ảnh hưởng đến nhiệt độ tăng trưởng màng epitaxy của các oxit đa thành phần, là sự ổn định nhiều pha khác nhau của các

thành phần oxit khác nhau, các đặc trưng khuếch tán của các chủng loại màng khác nhau trên đế và bản chất của quá trình lắng đọng.



Hình 2.8. Ảnh hưởng của nhiệt độ và tốc độ lắng đọng trên màng epitaxy của Ge trên đến Ge (111)

CHƯƠNG 3: PHƯƠNG PHÁP TẠO MÀNG BẰNG LẮNG ĐỘNG HỒI VẬT LÝ (PVD)

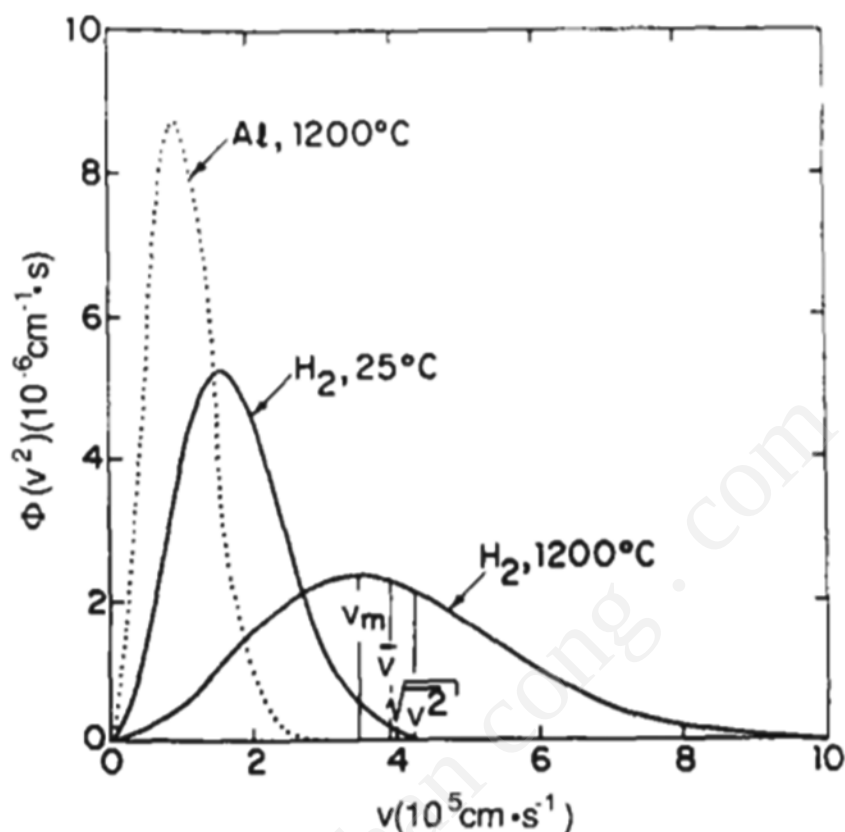
3.1 LÝ THUYẾT ĐỘNG LỰC HỌC CỦA CHẤT KHÍ

3.1.1 Tốc độ phân tử

Như ta đã biết, thuyết động lực học của chất khí cung cấp cho chúng ta một bức tranh nguyên tử của một trạng thái trong giới hạn chất khí. Một giả định cơ bản là số lượng lớn các nguyên tử hay phân tử của chất khí là trong một trạng thái liên tục chuyển động ngẫu nhiên, với sự phụ thuộc mật thiết vào nhiệt độ của khí. Trong suốt sự chuyển động của chúng, các hạt khí va chạm với các hạt khác cũng như với thành của bình chứa. Các phân tử - phân tử hoặc phân tử - thành xảy ra va chạm phụ thuộc vào nồng độ hoặc áp suất của khí. Trong xấp xỉ khí hoàn hảo hay lý tưởng, nó không có lực hấp dẫn hoặc lực đẩy giữa các phân tử. Thay vào đó, chúng có thể được xem như những quả cầu đàn hồi độc lập tách khỏi nhau bằng khoảng cách, với khoảng cách này được cho là lớn so với kích thước của chúng. Kết quả của sự liên tục va chạm đàn hồi và sự thay đổi của năng lượng động lực học là sự phân phối hàm trạng thái ổn định của vận tốc phân tử xuất hiện được cho bởi công thức nổi tiếng Maxwell-Boltzmann (3.1.1)

$$f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{M}{2RT} \right|^{\frac{3}{2}} v^2 \exp - \frac{Mv^2}{2RT} \quad (3.1.1)$$

Số hạng trung tâm của thuyết động lực học của trạng thái khí chỉ ra rằng số phân tử của các phân tử $f(v)$, trong đó n là số ô đơn vị thể tích trong phạm vi vận tốc v đến $v + dv$, có liên quan đến khối lượng của phân tử (M) và nhiệt độ tuyệt đối (T). Trong công thức này, đơn vị của hằng số khí R là trên một đơn vị mol. Trong số các ứng dụng quan trọng của phương trình (3.1.1), được thể hiện trong hình 3.1, đó là các phân tử có vận tốc không phải bằng không cũng không phải vô hạn. Thay vào đó, vận tốc phân tử có thể có thể xảy ra trong việc phân bố được thực hiện tối đa.



Hình 3.1. Phân bố vận tốc của hơi Al và khí H₂.

Giá trị của $f(v)$ có thể được tính toán từ điều kiện là $df(v)/dv = 0$. Từ đó, vận tốc thì luôn luôn là kết quả của ba đường hợp thành v_x , v_y và v_z , một hoặc hai, nhưng dĩ nhiên không phải là ba. Do đó, hàm phân bố tương tự của vận tốc nguyên tử trong mỗi hướng thành phần có thể được xác định bởi phương trình (3.1.2)

$$f(v_x) = \frac{1}{n} \frac{dn_x}{dv_x} = \left| \frac{M}{2\pi RT} \right|^{\frac{1}{2}} \exp - \frac{Mv_x^2}{2RT} \quad (3.1.2)$$

và giống cho các thành phần y và z.

Một kết quả quan trọng được đưa ra như một hệ quả từ phương trình trước. Ví dụ, có thể xảy ra nhất (v_m), trung bình ($\bar{v}$), và vận tốc bình phương trung bình (căn quân phương) được cho, tương ứng, bởi các phương trình dưới đây.

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (3.1.3a)$$

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3.1.3b)$$

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^\infty v^2 f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \frac{3RT}{M}; \quad (\overline{v^2})^{1/2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (3.1.3c)$$

Những vận tốc đó, được ghi nhận trong *hình 3.1*, đơn giản phụ thuộc vào khối lượng phân tử của chất khí và nhiệt độ. Trong không khí ở 300 K, ví dụ, vận tốc trung bình là $4,6 \times 10^4$ cm/s, tương đương với gần 1030 dặm trên 1 giờ. Tuy nhiên, động năng của một vài nguyên tử khí tập hợp là duy nhất phụ thuộc vào nhiệt độ. Đối với khối lượng mol, nó được cho bởi $\frac{1}{2}M\overline{v^2} = \frac{3}{2}RT$ với $\frac{1}{2}RT$ đã chia theo mỗi hướng tọa độ.

3.1.2 Áp suất

Xung lượng chuyển từ phân tử khí đến thành của bình chứa làm sinh ra các lực để duy trì áp suất trong hệ. Thuyết động học cho thấy rằng áp suất khí P có liên quan đến vận tốc bình phương trung bình của các phân tử và, do đó, nếu không thì động năng hoặc nhiệt độ.

$$P = \frac{1}{3} \frac{nM}{N_A} \overline{v^2} = \frac{nRT}{N_A} \quad (3.1.4)$$

Với N_A là số Avogadro. Đại lượng n xuất hiện ở *hình 2.4* cũng biểu hiện cho định luật khí lý tưởng. Áp suất là một đại lượng của hệ được dùng rộng rãi trong công nghệ chân không, và thực tế đã tạo ra một số lượng lớn của đơn vị sử dụng dưới các trường hợp khác nhau. Trong những gì chúng ta sẽ gọi hệ chuẩn, áp suất được định nghĩa như sự thay đổi tỉ lệ của thành phần của xung lượng trong sự va chạm nguyên tử trên diện tích bề mặt. Vì vậy, áp suất thì thông thường được đi nghĩa như lực trên một đơn vị diện tích, và ví dụ các đơn vị đó là dynes/cm² (CGS) hoặc (N/m²). Mức chân không hiện nay thường được báo cáo trong đơn vị SI hoặc Pascal; 1 Pascal (Pa) = 1 N/m². Tuy nhiên trong lịch sử, áp suất đã và vẫn còn tồn tại được đo lường bởi chiều cao của cột chất lỏng, ví dụ như Hg hoặc H₂O. Điều này đã dẫn đến tập hợp những gì chúng ta sẽ gọi thực tế hoặc các đơn vị không khớp như là mm và µm của Hg, Torr, Atmospheres, Một vài đơn vị với đính kèm sự chuyển đổi quan trọng được biểu diễn dưới đây:

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times \frac{10^6 \text{ dynes}}{\text{cm}^2} = 1.013 \times \frac{10^5 \text{ N}}{\text{m}^2} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} = 1.333 \times \frac{10^3 \text{ dynes}}{\text{cm}^2} = 133.3 \times \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 133.3 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 0.987 \text{ atm} = 750 \text{ torr}$$

Ý nghĩa của khoảng cách di chuyển được của phân tử giữa hai lần va chạm liên tiếp được gọi là quãng đường tự do trung bình (λ_{mfp}) là tính chất quan trọng của chất khí và nó phụ thuộc vào áp suất. Để tính toán λ_{mfp} , chúng ta ghi nhận rằng mỗi phân tử hiện tại là diện tích mục tiêu cho các phân tử khác $\pi \times d_c^2$ tại d_c là đường kính va chạm. Va chạm hai cấu tử xảy ra mỗi khi tâm của một phân tử tiếp cận trong một khoảng cách d của phân tử kia. Nếu chúng ta tưởng tượng đường kính của một phân tử tăng lên đến $2d$, trong khi phân tử kia giảm đến điểm, sau đó di chuyển một khoảng cách λ_{mfp} khuôn mẫu này quét ra một thể tích hình trụ $\pi \times d_c^2 \times \lambda_{mfp}$. Một va chạm sẽ xảy ra dưới điều kiện $\pi \times d_c^2 \times \lambda_{mfp} = 1$ Cho không khí tại nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển $\lambda_{mfp} \approx 500 \text{ Å}$ giả sử d_c gần bằng 5 Å .

Một phân tử va chạm trong một thời gian được cho bởi công thức $\frac{\lambda_{mfp}}{v}$ và dưới điều kiện trước, phân tử khí xảy ra 10^{10} va chạm trên 2 giây. Đó là lý do tại sao các chất khí kết hợp với nhau khá chậm mặc dù các phân tử riêng lẻ.

3.1.3 Động học của chất khí

Trong điều kiện các hạt di chuyển với vận tốc rất lớn, và xem các hạt phân tử khí không di chuyển theo quỹ đạo thẳng. Kết quả của sự va chạm đó là chúng va chạm liên tục không ngừng với các phân tử khác, biểu diễn bằng một sự chuyển động zigzag và tạo thành một mạng lưới nhỏ. Khi n tỉ lệ với P , mối liên hệ đơn giản của khí xung quanh được biểu diễn theo phương trình (3.1.5).

$$\lambda_{mfp} = 5 \times \frac{10^{-3}}{P} \quad (3.1.5)$$

Với λ_{mfp} được tính bằng đơn vị cm và P tính bằng torr. Tại áp suất dưới 10^{-3} torr, λ_{mfp} cũng lớn để kết quả chỉ là va chạm của nguyên tử với thành của bình chứa.

3.1.4 Va chạm của khí trên bề mặt

Một đại lượng quan trọng nhất mà đóng vai trò trong cả khoa học chân không và lắng đọng hơi là thông lượng va chạm khí Φ . Nó là thước đo tần số các phân tử va chạm hoặc va chạm với bề mặt và được phân biệt với các phân tử va chạm trước đó trong pha khí. Số lượng phân tử đập vào một đơn vị của bề mặt (hướng vuông góc với tọa độ) trên đơn vị thời gian và diện tích được cho bởi

$$\Phi = \int_0^\infty v_x dn_x \quad (3.1.6)$$

Sau khi thay thế (3.1.2) vào (3.1.6), ta được (3.1.7)

$$\Phi = \frac{2}{(2\pi)^{1/2}} \left| \frac{M}{RT} \right|^{1/2} \int_0^\infty v_x \exp -\frac{Mv_x^2}{2RT} dv_x = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (3.1.7)$$

Sử dụng phương trình (3.1.3b) công suất $\Phi = \left(\frac{1}{4}\right) n \bar{v}$, và thay thế của định luật khí lý tưởng phương trình (3.1.4), biến đổi Φ thành dạng dễ nhận biết hơn (3.1.8)

$$\frac{\Phi}{N_A} = \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}} \frac{mol}{cm^2.s} \quad (3.1.8)$$

Thay thế giá trị N_A và π của phương trình (3.1.8) ta được phương trình (3.1.9)

$$\Phi = 3.513 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \frac{phân tử}{cm^2.s} \quad (3.1.9)$$

Trong đó P được tính bằng đơn vị là torr.

Như ứng dụng của sự phát triển nói trên, xét vấn đề của khí thoát khỏi tàu thông qua một lỗ trống của vùng A vào một vùng mà ở đó các chất khí có nồng độ bằng 0. Tỷ lệ mà tại đó các phân tử rời khỏi được cho bởi Φ_A , và tương ứng với lưu lượng trên mỗi giây (V) được cho bởi $\frac{\Phi_A}{n} \frac{cm^3}{s}$

Thay thế của phương trình (3.1.4) và (3.1.9), ta có (3.1.10)

$$\dot{V} = 3.64 \times 10^3 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} A \frac{cm^3}{s} \quad (3.1.10)$$

Đối với không khí ở 298 K này tương ứng với 11,7A l/ giây, trong đó A có đơn vị là cm². Về bản chất, chúng ta chỉ tính được những gì được biết như độ dẫn của vòng tròn hở, một số lượng sẽ được sử dụng sau đó bởi vì nó thì cần thiết trong bơm khí ra.

Một ứng dụng thứ hai, xét câu hỏi là mất bao lâu cho một bề mặt được phủ với một lớp đơn phân tử khí. Bài toán này có tính quan trọng rất cao khi lắng đọng và tạo màng dưới điều kiện vô cùng sạch. Cùng mối quan tâm phát sinh trong suốt quá trình tổng hợp một bề mặt của màng được thực hiện ở áp suất rất thấp để giảm thiểu sự nhiễm bẩn bề mặt phát sinh từ môi trường trong buồng chân không. Ở đây, người ta phải làm chắc chắn rằng thời gian phân tích ngắn hơn so với yêu cầu của tạp chất bị bao phủ. Thời gian nhiễm bẩn đặc trưng τ_c bản chất là nghịch đảo của thông lượng và chạm. Như vậy, hoàn thành sự phủ đơn lớp của một bề mặt bao gồm 10^3 nguyên tử/ cm², ta sử dụng phương trình (3.1.9).

$$\tau_c = \frac{10^{15}}{3.513 \times 10^{22}} \frac{(MT)^{1/2}}{P} = 2.85 \times 10^{-8} \frac{(MT)^{1/2}}{P} s \quad (3.1.11)$$

Với P được đo bằng torr. Trong không khí tại áp suất khí quyển và nhiệt độ môi trường, một bề mặt sẽ được phủ bởi một đơn lớp của khí trong $3,49 \times 10^{-9}$ s. Giả sử tất cả các nguyên tử va chạm mềm. Mặt khác, tại 10^{-10} torr một bề mặt sẽ làm sạch cho khoảng 7,3 giờ.

3.2 PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY NHIỆT CHÂN KHÔNG

Bốc bay chân không là phương pháp tạo màng bằng lắng đọng hơi vật lý (PVD – Physical Vapor Deposition) có ưu điểm là đơn giản, dễ thực hiện và hiệu quả cao với chi phí thấp. Màng bốc bay chân không được ứng dụng nhiều trong thực tế cũng như được sử dụng trong nghiên cứu vật liệu màng mỏng. Để thực hiện quá trình bốc bay chúng ta cần có nguồn bốc bay để chứa vật liệu cần bốc bay và để cung cấp nhiệt tạo ra áp suất hơi cần thiết và duy trì quá trình bốc bay vật liệu.

Bốc bay trong chân không thấp đòi hỏi nhiệt độ nguồn bốc bay cao hơn, điều này thúc đẩy các phản ứng hóa học giữa nguồn bốc bay và vật liệu cần bốc bay (vật liệu nguồn).

Ví dụ: Khi bốc bay nhôm dùng thuyền điện trở Vonfram (W) để nhận được hợp kim Al-W. Nhiệt độ nóng chảy của hợp kim này thấp hơn hẳn so với nhiệt độ nóng chảy của W, do đó dẫn đến đứt thuyền khi chất nóng chảy nhôm còn chưa hóa hơi. Để khắc phục các hiện tượng phản ứng hóa học giữa nguồn và vật liệu nguồn, trong nhiều trường hợp, người ta sử dụng chén đựng vật liệu (chén được đặt trong thuyền). Các loại chén được chế tạo từ vật liệu có nhiệt độ nóng chảy rất cao, như oxit nhôm hay oxit bery, thory, zircony,... Chúng được gọi chung là vật liệu khó nóng chảy.

3.2.1 Nguyên lý của phương pháp

Vật liệu nguồn (thường là các kim loại) được nung nóng lên tới nhiệt độ thăng hoa ($1000^{\circ}\text{C} - 2000^{\circ}\text{C}$) trực tiếp hoặc gián tiếp trong môi trường chân không, vật liệu nguồn sẽ chuyển pha từ rắn sang lỏng và hơi. Hơi vật liệu cần phủ được sinh ra và “bốc” lên khi nung nóng nguồn vật liệu, di chuyển qua môi trường chân không trung gian (bay) và cuối cùng lắng đọng trên bề mặt đế.

Quá trình tạo màng kim loại trên đế rắn trải qua 4 giai đoạn chính

Giai đoạn 1: Sự nóng chảy và bay hơi của kim loại từ nguồn nhiệt

Giai đoạn 2: Sự dịch chuyển của hơi kim loại từ nguồn vật liệu đến qua môi trường áp suất thấp, có thể xảy ra va chạm giữa hơi kim loại và các phân tử khí tùy thuộc vào điều kiện chân không và khoảng cách từ nguồn đến đế

Giai đoạn 3: Xảy ra sự hấp thụ của các hạt trên đế

Giai đoạn 4: Xảy ra sự phân bố các hạt và kết tinh trên bề mặt đế

3.2.2 Một số khái niệm

3.2.2.1 Áp suất hơi bão hòa

Giả sử ta có một khối vật liệu được đặt trong buồng chân không. Ở một nhiệt độ xác định, luôn có một lượng nguyên tử vật liệu có động năng lớn (do chuyển động nhiệt) di chuyển gần bề mặt, thắng được lực liên kết với các nguyên tử khác từ đó giúp nguyên tử vật liệu thoát ra ngoài khỏi vật liệu trở thành các nguyên tử hơi hay còn gọi là pha hơi.

Đồng thời cũng có một số nguyên tử hơi chuyển động gần bề mặt vật liệu, bị mất năng lượng nên bị “hút” trở lại bề mặt (pha rắn, lỏng). Ở trạng thái cân bằng, số nguyên tử bay hơi bằng với số nguyên tử lắng đọng trở lại vật liệu, hay tốc độ bay hơi bằng tốc độ lắng đọng.

Vậy, áp suất hơi bão hòa của vật liệu là áp suất của pha hơi khi nó ở trạng thái cân bằng với pha lỏng hoặc rắn.

3.2.2.2 Tốc độ bay hơi

Như đã nói ở mục 3.1, tốc độ các nguyên tử khí va chạm vào thành buồng (cùng tất cả các vật thể chứa trong nó) là $\frac{1}{4nv}$ với n là mật độ khí, v là vận tốc trung bình của các nguyên tử khí. Ở điều kiện cân bằng, tốc độ nguyên tử khí va chạm vào bề mặt bằng với tốc độ bay hơi của vật liệu bằng $\frac{1}{4nv}$.

Mà n phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối T và áp suất khí p theo công thức:

$$n = k.p / T \quad (3.2.1)$$

Và vận tốc trung bình của nguyên tử khí tỉ lệ với nhiệt độ T , k là hằng số Boltzmann và khối lượng nguyên tử khí M như sau:

$$v = b\left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (3.2.2)$$

với k , b là các hệ số tỉ lệ.

Vậy tốc độ bay hơi của vật liệu được biểu diễn:

$$1/4nv = 1/4.k'.p(TM)^{-1/2} \quad (3.2.3)$$

với p là áp suất hơi bão hòa của vật liệu ở nhiệt độ tuyệt đối T ; $k' = k.b$ được xác định từ thực nghiệm bằng 9.55×10^{22} .

3.2.2.3 Vật liệu bay hơi

Vật liệu bay hơi có thể là kim loại, bán dẫn, hợp kim, hợp chất ... ở dạng khối, bột hoặc lỏng. Ở đây chỉ liệt kê một số kim loại thông thường sau:

Bảng 3.1. Một số vật liệu nguồn thường gặp

Vật liệu	Ký hiệu nguyên tử	Khối lượng nguyên tử M (đvC)	Khối lượng riêng d (g/cm ³)	Nhiệt độ nóng chảy MP (K)	Nhiệt độ sôi BP (K)	Nhiệt độ EvT (K)	Áp suất hơi $Ev p$ (Torr)
Nhôm	Al	27.0	2.70	930	2770	1460	7.9
Crôm	Cr	52.0	7.20	3700	2700	1700	16.3
Đồng	Cu	63.5	8.92	1356	2850	1580	17.6
Vàng	Au	197.0	19.3	1336	3120	1670	22.2
Gemanium	Ge	7206	5.35	1210	2850	1400	9.3
Sắt	Fe	55.8	7.86	1810	3100	1770	17.5
Magiê	Mg	24.3	1.74	920	1370	680	3.5
Molybden	Mo	95.9	10.2	2890	4200	3000	22.5
Niken	Ni	58.7	8.90	1730	3100	1810	19.5
Palladium	Pa	106.4	12.0	1830	3200	1810	19.6
Bạch kim	Pt	195.1	21.45	2040	4100	2460	30.1
Silíc	Si	28.1	2.33	1680	2800	1800	7.4
Bạc	Ag	107.9	10.5	1230	2470	1330	14.6
Tantalum	Ta	180.9	16.6	3250	4200	3470	28.7
Titan	Ti	47.9	4.50	1940	3200	2000	11.5
Vônfam	W	183.8	19.35	3660	5000	3720	34.4
Vanadium	V	50.9	5.96	2160	3200	2160	15.3

Với E_v T (và $E_v p$) là nhiệt độ (và áp suất hơi) tại đó tốc độ phủ màng đạt 25 Å/s (khoảng cách nguồn – đế 10 cm , diện tích bề mặt đế 1 cm^2).

3.2.2.4 Các dạng nguồn bay hơi

a) Nguồn đốt nóng nhiệt điện trở

Nhiệt năng cung cấp cho nguồn được sinh ra khi cho dòng điện chạy qua điện trở đốt nóng, tuân theo định luật Jun - Lenxơ. Tùy vào hình dạng (hình 3.2) của điện trở, ta có các loại sau:

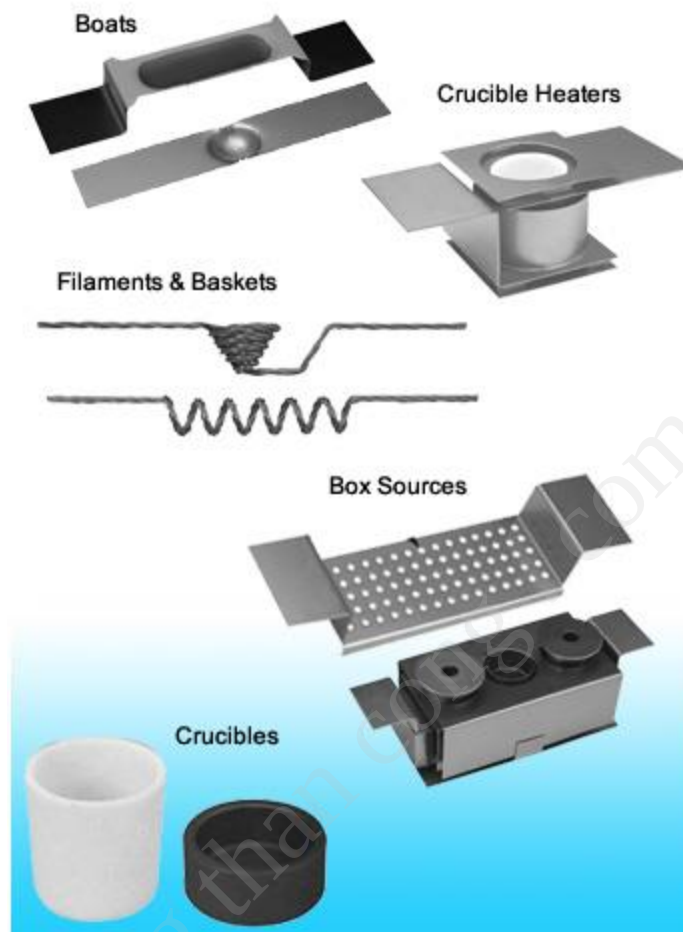
Vòng dây điện trở: gồm 1 vòng dây hoặc nhiều vòng dây bằng Vonfam (W). Vật liệu cần bốc bay được quấn, kẹp trong các vòng dây. Khi dây điện trở nóng lên, nhiệt được truyền cho vật liệu làm hóa hơi vật liệu. Vòng dây điện trở có ưu điểm là đơn giản, rẻ tiền. Tuy nhiên nó lại không sử dụng được cho vật liệu nguồn ở dạng bột.

Thuyền điện trở: là tấm kim loại (W, Ta, Mo) dạng thuyền để chứa vật liệu (dạng bột, khối, lỏng...). Dòng đốt nóng chạy qua thuyền làm nóng thuyền. Nhiệt năng được truyền cho vật liệu đặt trong lòng thuyền bằng bức xạ nhiệt (đối với vật liệu không dính ướt vào thuyền) và bằng truyền nhiệt do tiếp xúc (đối với vật liệu dính ướt vào thuyền).

Dạng nôi: thường được làm bằng thạch anh chịu được nhiệt độ cao. Nôi được đốt nóng bằng các sợi (vòng dây) điện trở quấn quanh thành nôi.

Để tăng chất lượng của thuyền và nôi, người ta thường phủ một lớp oxít nhôm ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ có bề dày lớn hơn 1 micromet) vào bề mặt trong của thuyền và nôi.

Nhược điểm chung của phương pháp bốc bay nhiệt điện trở là không thể sử dụng để lắng đọng những vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao (W, Ta, Mo) và các vật liệu hợp chất, hợp kim.



Hình 3.2. Các dạng nguồn nhiệt điện trở

b) Nguồn chùm điện tử (E – beam)

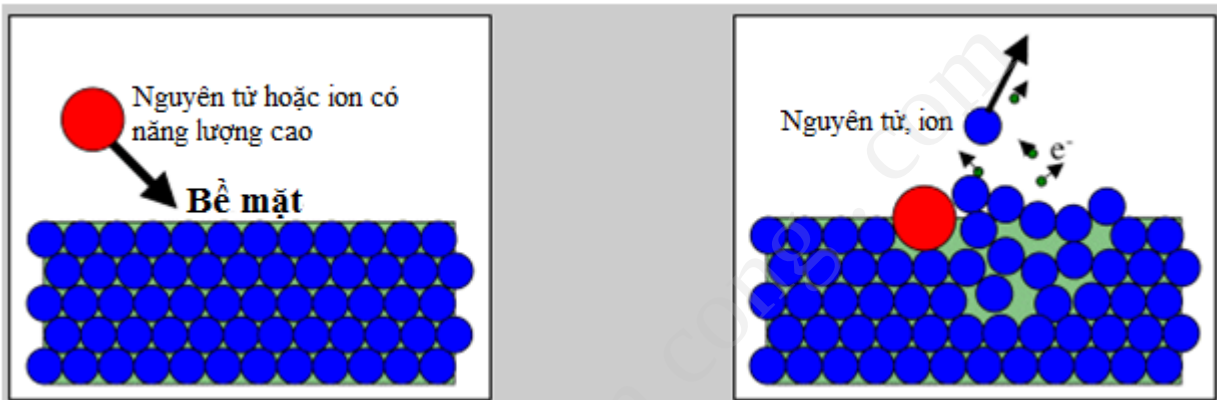
Năng lượng cung cấp để hóa hơi vật liệu chính là động năng của chùm điện tử chuyển động với vận tốc cao. Chùm điện tử được sinh ra từ súng điện tử (thường là dây điện trở đốt, theo hiệu ứng phát xạ nhiệt điện tử), được gia tốc và hướng vào vật liệu. Khi va chạm, electron truyền động năng lớn của mình cho vật liệu làm nóng chảy và bay hơi vật liệu. Quá trình này chỉ xảy ra ở bề mặt trên (bề mặt bay hơi) của vật liệu. Do đó, ta có thể sử dụng bất kì vật liệu nào để làm thuyền/ nồi chứa vật liệu cần bốc bay, chúng thường được giải nhiệt bằng nước. Nguồn chùm điện tử có ưu điểm là sử dụng được để phủ các vật liệu kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao, hợp chất, hợp kim. Tuy nhiên, chúng là thiết bị đắt tiền.

Ngoài nguồn là nhiệt điện trở, chùm điện tử, nguồn bốc bay còn có một số loại nguồn khác như nguồn hồ quang, laser ...

3.3 PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ

3.3.1 Khái niệm

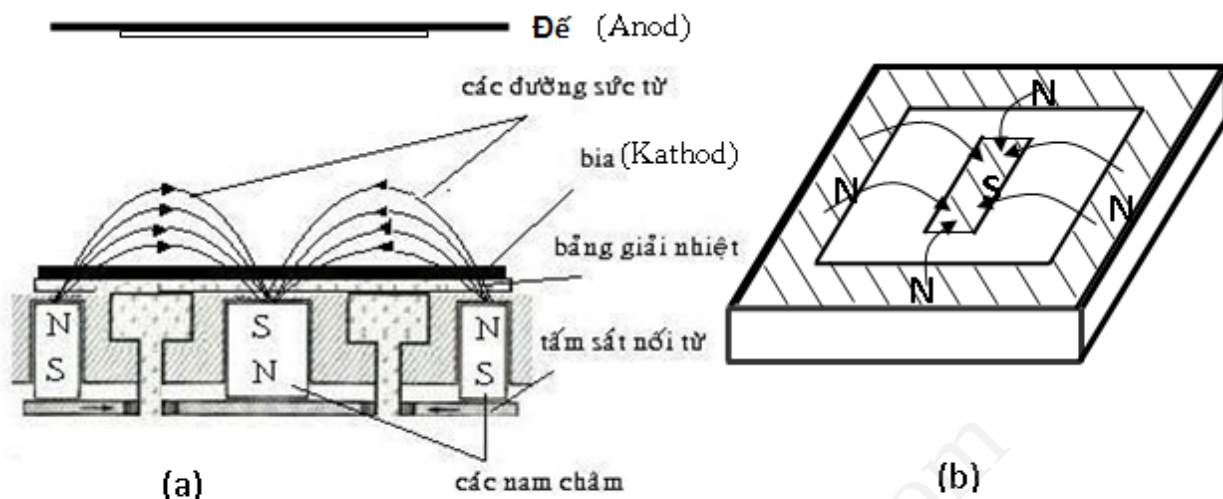
Phún xạ là hiện tượng những nguyên tử trên bề mặt vật liệu bị bứt ra khi bị bắn phá bởi các ion có năng lượng cao. (hình 3.3)



Hình 3.3. Sơ đồ mô tả quá trình phún xạ

3.3.2 Phương pháp phún xạ magnetron DC

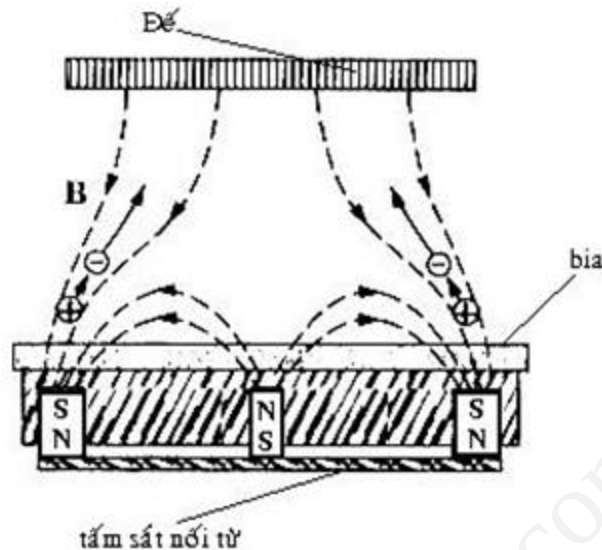
3.3.2.1 Hệ Magnetron phẳng



Hình 3.4. Sơ đồ bố trí hệ Magnetron phẳng (a) và biểu diễn đường sức từ trong Magnetron (b)

Bộ phận chính của một hệ phún xạ magnetron phẳng là một hệ nam châm được bố trí khép kín như hình 3.4b để tạo ra bẫy từ. Bẫy từ này có tác dụng “nhốt” các electron và bắt chúng chuyển động theo một “đường đua” nhằm tăng quãng đường chuyển động của chúng lên gấp nhiều lần so với khoảng cách giữa hai điện cực, qua đó làm tăng khả năng ion hóa chất khí.

3.3.2.2 Hệ Magnetron không cân bằng



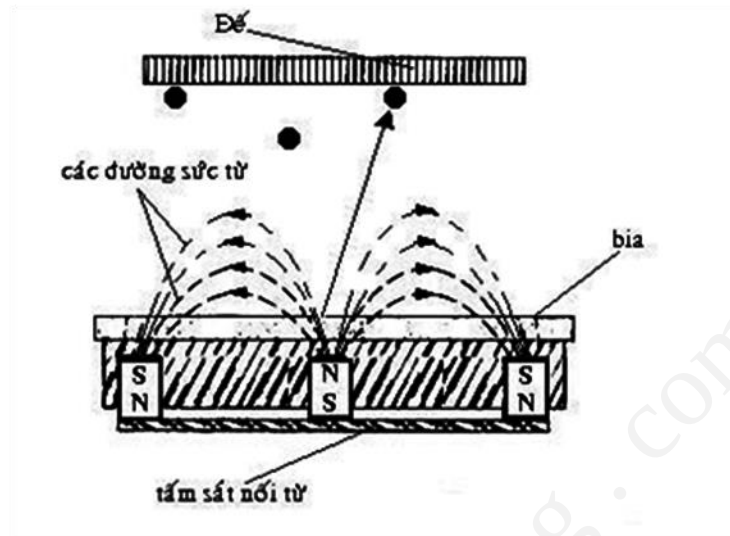
Hình 3.5. Hệ magnetron không cân bằng.

Ở hình 3.5 cho thấy nam châm ở giữa có cường độ không đủ mạnh để có thể kéo vào tất cả các đường sức phát ra từ nam châm vòng ngoài bao quanh nó. Chính vì thế, một vài đường sức không được kéo vào, nó lượn uốn cong ra ngoài hướng về đế. Các điện tử dịch chuyển trên những đường sức này không bị tác động của từ trường ngang nên sẽ di chuyển hướng về đế. Khi di chuyển nó sẽ kéo theo các ion được gọi là hiện tượng khuếch tán lưỡng cực. Hiện tượng này làm tăng mật độ dòng ion đến đế. Năng lượng bắn phá đế có thể tăng lên tùy vào thế phân cực âm ở đế, và đế sẽ được đốt nóng. Như vậy, đế được cấp nhiệt một cách liên tục bởi sự bắn phá của ion, do đó thích hợp cho việc tổng hợp các màng ở nhiệt độ cao.

3.3.2.3 Hệ magnetron cân bằng

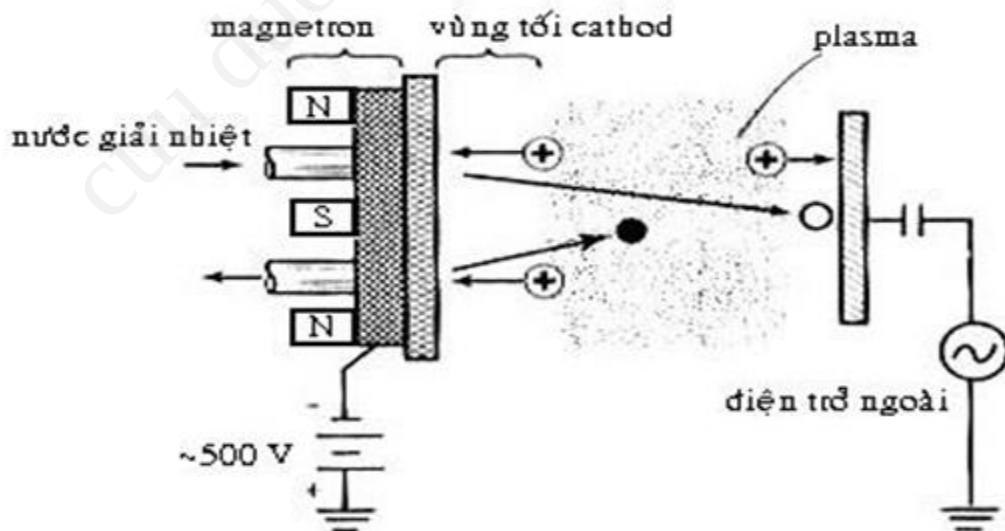
Khác với cách bố trí nam châm ở hệ magnetron không cân bằng (hình 3.5), nam châm ở giữa có cường độ từ trường đủ mạnh để đủ sức kéo vào các đường sức phát ra từ nam châm vòng ngoài. Như thế, dưới tác dụng của từ trường ngang mạnh, điện tử bị hãm gần như hoàn toàn trong không gian gần bề mặt bia, còn ion hầu hết đập lên bia thực hiện chức năng phun xạ, và bức xạ điện tử thứ cấp để duy trì phóng điện. Vì vậy đế sẽ được cách ly với plasma điện tử hay đế sẽ tương tác không đáng kể với ion và dĩ nhiên nó sẽ

không bị đốt nóng. Như thế nó rất thích hợp cho việc tạo màng trên các loại đế không chịu được nhiệt độ cao như: PET, nhựa, giấy,....



Hình 3.6. Hệ Magnetron cân bằng

Không khí ở điều kiện bình thường luôn chứa một số điện tử và ion được tạo nên bởi tia vũ trụ, tia tử ngoại và phóng xạ của môi trường xung quanh. Khi thế âm được áp vào Cathode, một điện trường E được tạo ra giữa hai điện cực. Điện trường này định hướng và truyền năng lượng cho các hạt mang điện có trong hệ.



Hình 3.7. Sơ đồ hệ phun xạ magnetron DC

Trong quá trình chuyển động điện tử sẽ va chạm và ion hóa các nguyên tử hay phân tử khí. Quá trình này làm sản sinh thêm nhiều ion dương và electron. Các electron di chuyển về anode. Các ion dương di chuyển về cathode, đập vào cathode làm bật điện tử ra. Nếu trong một chu kì, số electron sinh ra lớn hơn số electron mất mát, phóng điện tự lập sẽ hình thành. Các điện tử được gia tốc trong điện trường $\vec{E}$ đồng thời bị tác động của từ trường ngang $\vec{B}$. Từ trường này giữ điện tử ở gần catod theo quỹ đạo xoắn ốc, và do đó tăng chiều dài quãng đường đi của nó trước khi chúng thoát đến anode bởi sự tán xạ do va chạm. Bởi vì quãng đường chuyển động của điện tử dài hơn nhiều khoảng cách giữa hai điện cực, nên áp suất cực tiểu để duy trì plasma thấp cỡ 0.1 Pa, tốc độ lắng đọng tăng do sự tán xạ và tái lắng đọng giảm, thế dùng để duy trì plasma cũng giảm so với khi không có từ trường.

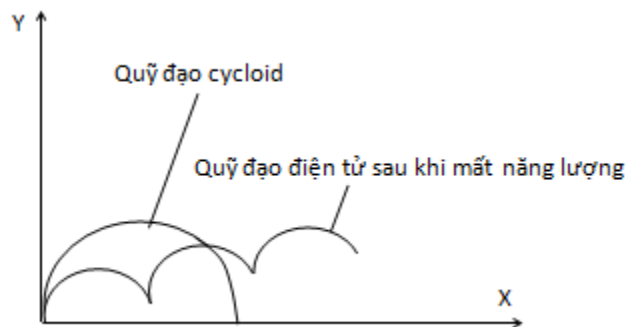
Quỹ đạo chuyển động của e trong điện từ trường vuông góc:

$$x = \frac{Et}{B} \left(1 - \frac{\sin \omega t}{\omega t}\right) \quad (3.3.1a)$$

$$y = \frac{eE}{m\omega^2} (1 - \cos \omega t) \quad (3.3.1b)$$

Phương trình (3.3.1a) và (3.3.1b) chính là phương trình chuyển động của điện tử trong điện từ trường vuông góc nhau trên trục tọa độ x, y.

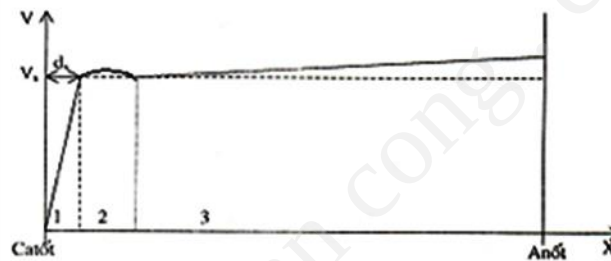
Đặc trưng riêng của phún xạ:



Hình 3.8. Quỹ đạo cycloid và quỹ đạo điện tử sau khi mất năng lượng.

Theo lý thuyết phóng điện khí, sự phân bố thế trong magnetron phẳng được chia làm 3 vùng:

- Vùng sụt thế cathode (vùng I) có điện trường lớn. Trong vùng này điện tử thứ cấp sinh ra từ cathode sẽ được điện trường gia tốc để đi vào vùng ion hoá theo hướng trục giao với nó.
- Vùng ion hoá (vùng II) có điện trường rất bé. Trong vùng này, điện tử va chạm với các phân tử khí, ion hoá chất khí, và mất năng lượng. Các ion sinh ra do quá trình ion hoá sẽ được gia tốc trong vùng sụt thế cathode và thực hiện chức năng phún xạ.
- Vùng plasma (vùng III): điện trường trong vùng này cũng rất bé



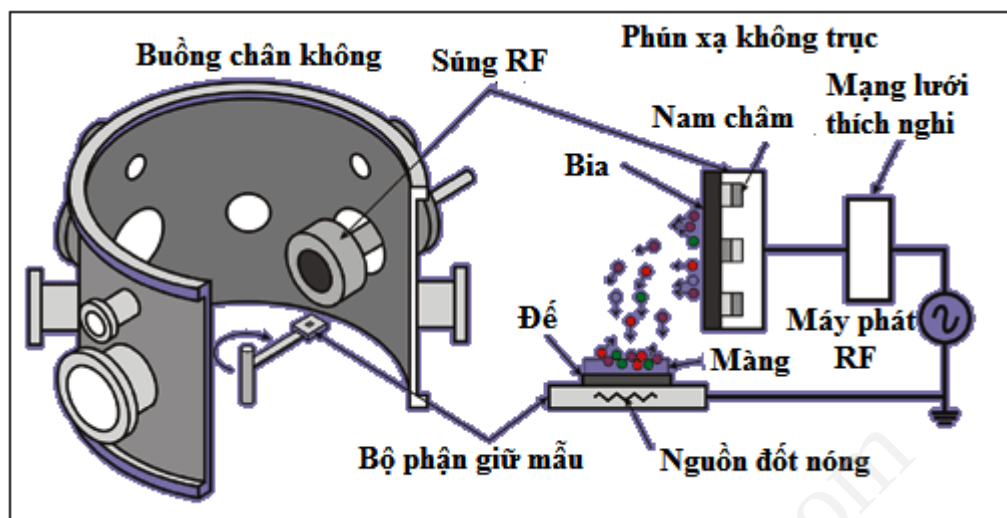
Hình 3.9. Sự phân bố thế trong phóng điện khí.

3.3.3 Phương pháp magnetron RF

3.3.3.1 Giới thiệu

Đối với phún xạ dùng DC, chúng ta không thể phủ màng lên một đế/bề mặt không dẫn điện. Với phóng điện RF ta có thể sử dụng cho vật liệu dẫn điện, cách điện và cả vật liệu điện môi.

Phún xạ magnetron RF đơn giản là sự phún xạ mãnh liệt bao gồm ăn mòn vật liệu trên bia ở thang nguyên tử, và hình thành một lớp màng của vật liệu cần thiết trên một bề mặt đế thích hợp. Quá trình được bắt đầu trong một điện cực phát sáng được cung cấp trong buồng chân không với lưu lượng áp suất khí được điều khiển. Sự ăn mòn bia xảy ra dưới sự bắn phá mãnh liệt của các hạt trong điện cực ion phản ứng và không phản ứng.



Hình 3.10. Sơ đồ của buồng lắng đọng và sơ đồ của kỹ thuật lắng đọng phún xạ magnetron RF.

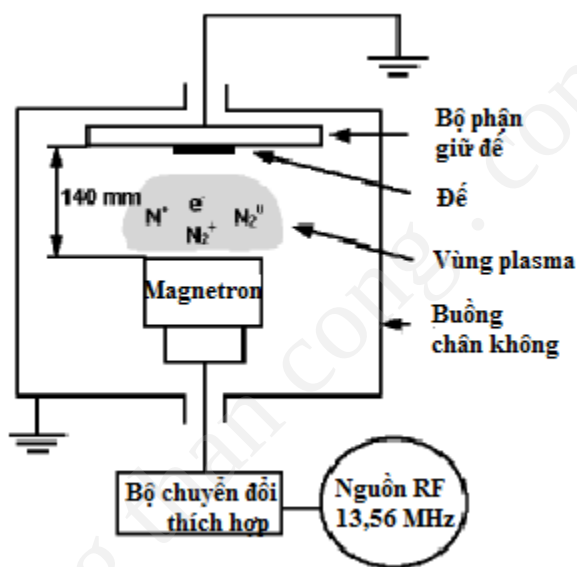
Hình trên là công nghệ phún xạ magnetron cao tần không trực, bao gồm một tấm gọi là “bia” - là một tấm hỗn hợp vật liệu hóa học để phát triển và một cái “đế” đặt trên vật giữ mẫu và đặt ở 90° với trục của bia. Sự phóng điện phát sáng được bắt đầu bằng áp thế lên bia trong môi trường khí được điều khiển và được tạo ra một số những ion có khả năng ion hóa chất khí, electron và các phân tử trung hòa. Vật liệu bị bắn ra khuếch tán cho đến khi nó đến và bám trên đế. Thời gian của quá trình này sẽ là một thông số dùng để điều khiển độ dày của màng. Sự kết tinh và lớn lên của màng là những lớp đơn tinh thể với sự định hướng xác định.

Sử dụng nguồn cao tần RF là cần thiết để duy trì sự phóng điện và tránh sự tích lũy điện tích khi phún xạ lên vật liệu cách điện như là các vật liệu áp điện. Sự hiện diện của mối nối giữa nguồn RF và bia là cần thiết để duy trì sự tái phóng điện. Nam châm được dùng để tăng cường tốc độ phún xạ bằng việc tăng hiệu ứng ion hóa của electron bị bẫy từ trong vùng giáp với bia (phún xạ magnetron). Các bẫy từ không chỉ thuận lợi bẫy các điện tử mà còn gia tốc cho các phân tử khác đến bia. Vì vậy, chúng sẽ không đập vào đế và điều này sẽ cải tiến chất lượng của bia.

3.3.3.2 Nguyên lý hoạt động

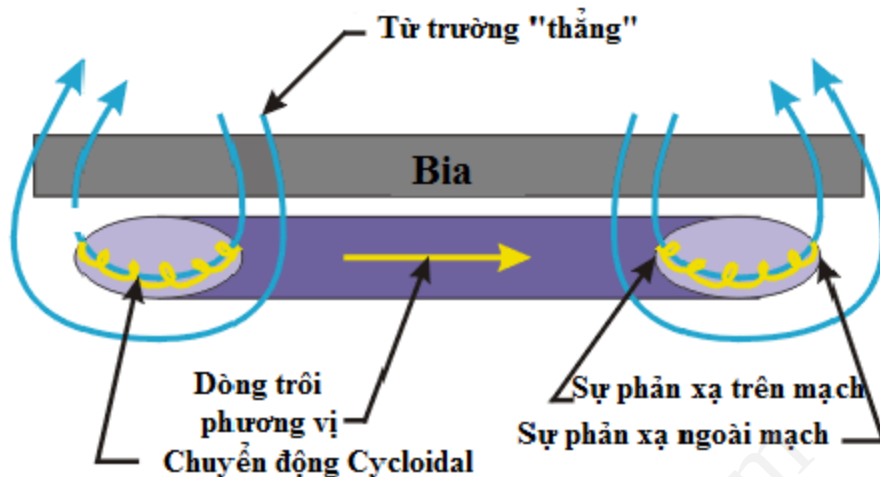
Phần lớn nguồn phún xạ RF sử dụng tần số là 13,560 MHz (13,560 là tần số ISM - Industrial, Scientific Medical) Sự thay đổi chu kì liên tục 10 mW/cm². Tần số cao này được chọn vì lý do thực tế cơ bản là không có nguồn nào khác để làm và sử dụng nó sẽ tránh sự nhiễu do các tần số khác đã có các dịch vụ truyền thông sử dụng.

Với những quá trình khác nhau, plasma có thể tạo ra đáng kể những bức xạ vi sóng điều này gây ảnh hưởng tới mắt như với tia UV đòi hỏi phải có cửa sổ bảo vệ tốt.



Hình 3.11. Hệ magnetron RF dùng khí Nitơ.

Do đế làm bằng chất cách điện nên ta gắn một lớp kim loại áp điện lên trên đế (thể dịch/thể nghịch). Dưới áp suất khí làm việc ta cho khí ion hóa, chẳng hạn như Argon được đưa vào để đạt tới áp suất làm việc. Ở bán kì đầu, điện thế dương ở đế và điện thế âm trên bia, một số nhỏ các ion dương và điện tử tự do trong buồng chân không bị gia tốc bởi điện trường, ion dương bay về phía bia làm bắn phá bề mặt bia làm bật ra e tự do, ion dương và phân tử của bia. Các điện tử tự do bay về phía đế. Các phân tử bia mới văng ra bám vào đế, điện tử tự do văng ra và ion dương sinh ra một số thì bị giữ bởi bẫy điện từ và chuyển động cyclotron.



Hình 3.12. Chuyển động cyclotron của các điện tử tự do và ion dương.

Do dưới đế đặt các nam châm tạo ra từ trường bẫy các điện tử nên các điện tử đi dọc theo các đường sức từ và bị phản xạ ngược lại làm các e bị giữ trong các bẫy từ. Số còn lại không bị giữ lại, e bay về phía đế và chạm với phân tử Ar làm ion hoá Ar tạo ra thêm các ion dương. Trong chu kì sau sự đảo cực (đế âm và bia dương) các ion dương do khối lượng lớn nên quán tính lớn. Vì vậy, khi đảo cực không kịp đến đế (do lúc này đế tích âm) cực lại đảo nữa (do tần số rất cao nên tốc độ đảo cực rất nhanh) tạo ra thế lớn kéo ion về phía bia (do lúc này bia âm), tiếp tục bắn phá bề mặt bia tạo ra quá trình lặp lại. Bên cạnh đó các ion dương Ar^+ đập vào bia có thể nhận e trong quá trình bắn phá để tạo ra các phân tử Ar. Càng lâu, nồng độ các phân tử này càng nhiều trong buồng ta phải hút chân không cho buồng nếu không sự phóng điện sẽ không xảy ra.

Trong khi đó, e với kích thước nhỏ, quán tính bé nên một số có thể vượt qua và đến được đế làm đế ngày càng tích điện âm bởi số điện tử này và số điện tử bị ion dương bắn phá bia làm nó văng ra khỏi quỹ đạo cyclotron của nó.

Dòng điện tử, ion dương qua lại giữa bia và đế tạo ra một vùng gọi là vùng plasma. Điện tích tập trung ở đế quá nhiều tạo điện thế gia tốc cho ion dương bay về phía nó làm phá hủy quá trình tái phun xạ, tạo ra dòng ion đập vào đế làm văng các điện tử và ion dương và phân tử trung hòa làm phá hủy lớp phun xạ. Các e và ion dương mới tạo thành lại tham gia vào quá trình phun xạ cho màng. Các e lại bay lên đế và các ion dương lại tiếp tục đập vào đế đến một lúc nào đó sẽ có sự cân bằng giữa số điện tử bay lên và số ion

dương đập vào, tạo ra dòng cân bằng động và tại đó điện thế bằng 0. Vùng không gian đó gọi là vỏ (vùng tối), trở thành cách điện. Vùng giáp với bia, các e bị giữ trong bẫy điện từ dịch chuyển cyclotron gọi là “gương từ”, chỉ có vùng ngoài hai bên bẫy điện từ e mới có thể dễ dàng bay lên để nên tạo ra vùng tối. Vậy ở vùng giáp với đế và bia là 2 vùng tối ở giữa 2 vùng tối là plasma.

Những điểm hạn chế, khó khăn và cách khắc phục trong phún xạ magnetron DC:

+ Do phún xạ Magnetron DC hoạt động ở áp suất thấp, khoảng từ 5 đến 15 mtorr. Vì vậy, nó đòi hỏi phải được hút chân không cao. Bên cạnh đó, số điện tử theo thời gian sẽ tích tụ nhiều trên bản cực làm hủy sự tái phún xạ.

Cách khắc phục: Ta nối đế với sợi dây và điện tử sẽ theo dòng này ra ngoài hoặc tạo ra từ trường nam châm lớn để bẫy từ điện tử lớn số điện tử vượt qua được là rất bé.

+ Trong quá trình phún xạ, ion dương đập vào phá hủy màng

Cách khắc phục: giảm sự tích điện trên bề mặt mẫu bằng 2 cách trên, ngoài ra ta phải cung cấp thế lớn cho hệ magnetron DC.

So sánh với phún xạ DC:

Phún xạ DC không sử dụng trực tiếp cho các vật liệu điện môi do sự tích điện dẫn đến sự phóng điện bị dập tắt. Trong khi đó phún xạ RF lại khác có thể sử dụng cả vật liệu điện môi, kim loại và bán dẫn.

Hoạt động chủ yếu của phóng điện DC là dựa vào điện tử bị bứt ra do ion dương va đập vào điện cực, và các điện tử này ion hóa phân tử Ar để duy trì sự phóng điện. Sự ion hóa này phụ thuộc vào áp suất khí và khoảng cách giữa hai bản cực. Trong khi đó, hoạt động chủ yếu là dựa vào thế hiệu dịch, cơ bản là do sự dịch chuyển của điện tử và ion dưới tác dụng của điện trường và từ trường khi chu kỳ biến thiên liên tục.

Vùng tối cách điện giữa đế và vùng plasma làm cho chất lượng màng tốt hơn nhưng đồng thời cũng khó khăn cho việc duy trì nguồn plasma ổn định.

CHƯƠNG 4: TẠO MÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL - GEL

4.1 KHÁI NIỆM

Phương pháp sol - gel được xem là phương pháp tiêu biểu cho phương pháp hóa học đi từ dung dịch. Nó là phương pháp hóa học uớt tổng hợp các phần tử huyền phù dạng keo rắn trong chất lỏng, sau đó tạo thành nguyên liệu lưỡng pha, được chứa đầy dung môi cho đến khi xảy ra quá trình chuyển tiếp sol - gel.

Các khái niệm cơ bản liên quan đến phương pháp sol - gel

4.1.1 Precursor

Precursor sử dụng trong phương pháp sol - gel được định nghĩa là những phần tử ban đầu, tham gia vào quá trình phản ứng để tạo nên những hạt keo.

Precursor có thể là các alkoxide kim loại có công thức tổng quát: $M(OR)_x$, trong đó M là kim loại, R là nhóm alkyl. Alkoxide kim loại là precursor được sử dụng phổ biến vì chúng phản ứng dễ dàng với nước. Ngoài ra, các precursor có thể là muối halogen hoặc hợp chất hữu cơ, hay cũng có thể là các muối kim loại (muối nitrate, sunfide, acetate, chloride...), việc sử dụng các muối kim loại nhằm dễ thao tác hơn so với sử dụng precursor là các alkoxide kim loại do muối kim loại có thể hòa tan tốt trong nhiều loại dung môi hữu cơ khác nhau và dễ chuyển thành oxit kim loại hơn trong quá trình xử lý nhiệt.

4.1.2 Sol

Sol là từ ngữ mô tả sự phân tán của các hạt keo trong hệ chất lỏng. Những hạt keo này là những phần tử rắn có kích thước 1 đến 10 nm, bên trong chứa hàng trăm nguyên tử. Các hạt keo liên kết với nhau bằng lực Van der Waals, chúng được duy trì chuyển động trong hệ bằng chuyển động ngẫu nhiên Brown.



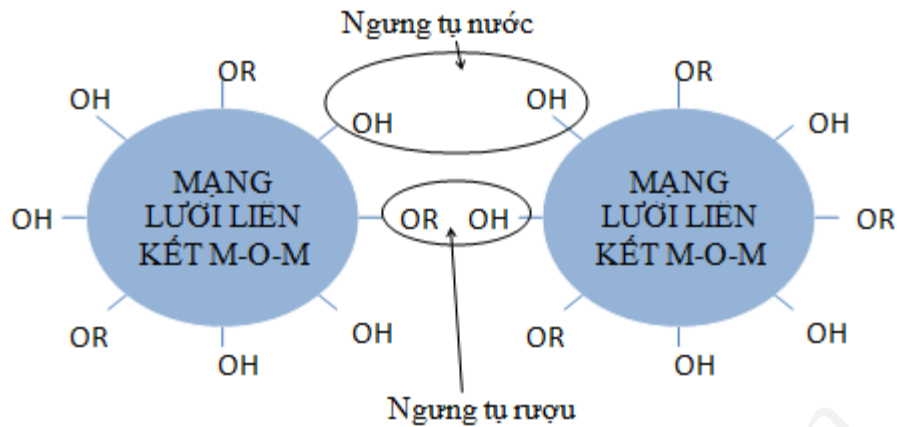
Hình 4.1. Sự phân tán của các hạt keo trong chất lỏng (bên trái) và cấu trúc hạt sol (bên phải).

Do tương quan giữa xu hướng “có trật tự” (dưới tác dụng của trọng trường) và “vô trật tự” (do chuyển động Brown) của các hạt keo mà chúng có thể sa lắng (chủ yếu đối với các hạt lớn) hay phân bố ở độ cao xác định trong hệ (với các hạt nhỏ). Khả năng phân bố cân bằng của các hạt trong toàn hệ gọi là tính bền vững sa lắng hay tính bền vững động học. Tính ổn định của sa lắng phụ thuộc vào kích thước các hạt keo, có 2 trường hợp sa lắng:

- Mỗi hạt sa lắng độc lập, sự sa lắng xảy ra chậm. Hệ thuộc hệ bền vững liên kết.
- Các hạt keo tụ lại với nhau và sa lắng thành từng cụm một. Đây là hệ không bền vững liên kết.

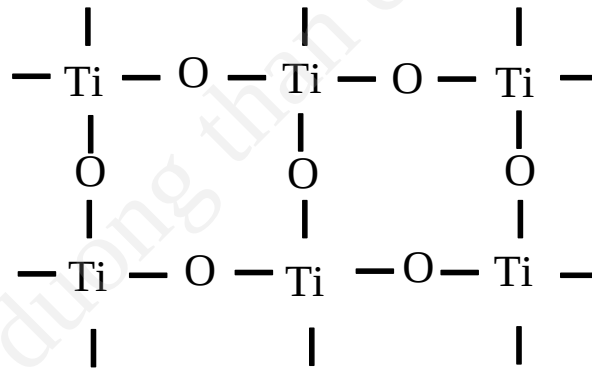
4.1.3 Gel

Dung dịch sol tồn tại đến một thời điểm mà các hạt keo kết tụ lại với nhau. Cấu trúc của thành phần rắn, lỏng trong dung dịch liên kết chặt chẽ hơn tạo nên chất kết dính, sản phẩm mới tạo thành chính là gel. Cơ chế chính tạo gel là các hạt sol phản ứng với nhau tạo thành cổ tiếp xúc giữa các hạt, khả năng phản ứng giữa các hạt sol phụ thuộc vào số nhóm $-OH$ trên bề mặt hạt, kích thước hạt.



Hình 4.2. Quá trình liên kết giữa các hạt sol.

Nhiều hạt sol liên kết với nhau sẽ tạo thành các cluster trong dung dịch. Các cluster sẽ tiếp tục phát triển cho đến khi giữa cluster này và cluster khác hình thành các liên kết ngang, tạo ra một mạng lưới liên kết kim loại – oxy trong toàn dung dịch.



Hình 4.3. Mạng lưới liên kết kim loại – oxy – kim loại

Đồng thời với quá trình gel hóa là sự tăng độ nhớt của dung dịch lên đáng kể, để tạo gel phải tăng nồng độ dung dịch, thay đổi pH hoặc tăng nhiệt độ để hạ rào cản tĩnh điện cho các hạt tương tác và kết tụ lại với nhau.

Thời gian từ khi kết thúc phản ứng thủy phân đến khi kết thúc giai đoạn gel hóa gọi là thời gian gel hóa.

Giai đoạn sol, gel là hai giai đoạn quan trọng hình thành cấu trúc của màng sau này mọi yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ tạo sol hay gel đều ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc màng thu được.

Mạng khung sau khi kết thúc giai đoạn gel hóa sẽ có dạng sợi nếu hạt sol có kích thước nhỏ và sẽ có dạng hạt nếu hạt sol có kích thước lớn.

Phân loại gel:

- Gel khô: gel được sấy để bay hơi ở nhiệt điều kiện thường. Các hạt kết tụ lại với nhau làm giảm thể tích so với lúc đầu.
- Gel khí: gel được sấy ở điều kiện siêu tới hạn về nhiệt độ và áp suất nên các hạt ít bị co lại hơn.



Hình 4.4. Sản phẩm gel khô và gel khí

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo gel:

- Nồng độ các hạt keo: tăng nồng độ hạt, số va chạm giữa các hạt tăng lên và do đó tốc độ tạo gel cũng tăng.
- Hình dạng các hạt: các hạt càng bất đối xứng càng dễ tạo gel do những chỗ yếu trên bề mặt các hạt này là các đầu, góc, cạnh...; tại đó lớp điện kép và lớp vỏ solvat hóa phát triển kém nhất nên sự kết dính dễ xảy ra.
- Nhiệt độ: nhiệt độ càng thấp, chuyển động Brown yếu, khả năng tạo gel càng yếu.
- Tác động cơ học: sự khuấy hoặc rung bên ngoài sẽ phá vỡ khối gel.

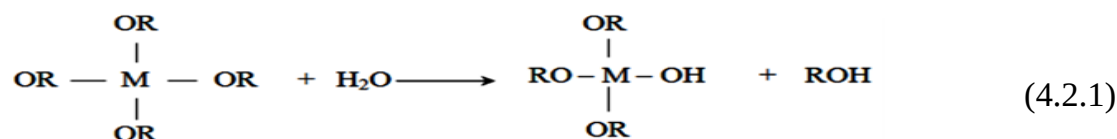
4.2 CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC CƠ BẢN TRONG QUÁ TRÌNH SOL-GEL

Có 2 phản ứng hóa học cơ bản trong quá trình sol - gel là phản ứng thủy phân và ngưng tụ để tạo thành mạng lưới các hạt trong dung dịch.

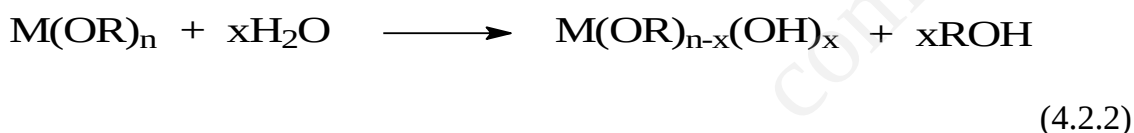
Một cách tổng quát ta xét quá trình thủy phân, ngưng tụ của các alkoxide kim loại.

4.2.1 Phản ứng thủy phân

Phản ứng thủy phân thay thế nhóm alkoxide (-OR) để tạo thành liên kết kim loại – alkoxide bằng nhóm hydroxyl (-OH) để tạo thành liên kết kim loại – hydroxyl.



Một phân tử alkoxide kim loại có thể phản ứng với nhiều phân tử nước tùy theo số mol nước tham gia phản ứng theo phương trình sau:

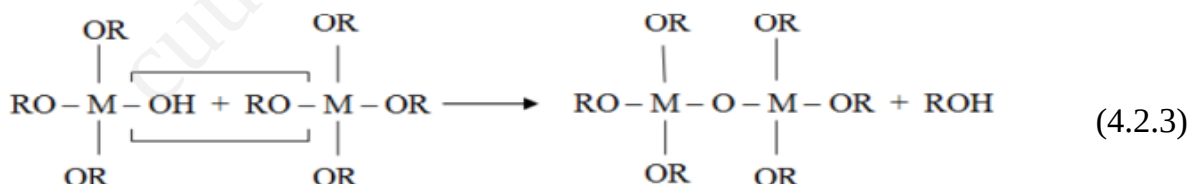


Trong phản ứng trên sản phẩm thủy phân gồm hydroxylalkoxide và rượu ROH. Sau đó hydroxyl alkoxide tiếp tục tham gia phản ứng thủy phân và ngưng tụ.

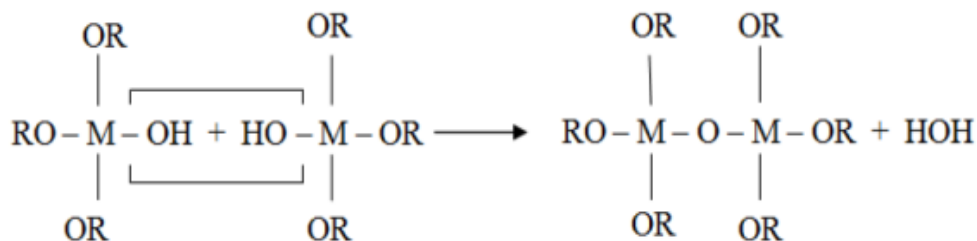
4.2.2 Phản ứng ngưng tụ

Phản ứng ngưng tụ tạo nên liên kết kim loại – oxide – kim loại, là cơ sở cấu trúc cho màng oxide kim loại. Hiện tượng ngưng tụ diễn ra liên tục làm cho liên kết kim loại – oxide – kim loại không ngừng tăng lên cho đến khi tạo một mạng lưới kim loại – oxide – kim loại trong khắp dung dịch. Hai phản ứng chính xảy ra khi ngưng tụ:

Phản ứng ngưng tụ rượu:



Phản ứng ngưng tụ nước:



(4.2.4)

Trong thực tế thì phản ứng ngưng tụ có thể xảy ra giữa monomer, dimer, trimer với nhau rất phức tạp để tạo ra các oligomer kim loại – oxy – kim loại trong dung dịch.

Khi có sự xuất hiện của các chất tạo phức sẽ cản trở phản ứng thủy phân và ngưng tụ không chế việc tăng kích thước hạt và dung dịch thu được sau phản ứng thủy phân sẽ bền hóa học và trong suốt.

4.3 CÁC BƯỚC TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH SOL-GEL

Quá trình sol-gel trải qua các bước: trộn lẫn, gel hóa, định hình, hóa rắn và thiêu kết.

4.3.1 Trộn lẫn

Đây là quá trình nhằm tạo cấu trúc M-O-M. Ở giai đoạn này, precursor hữu cơ kim loại M(OR)_x phản ứng với nước trong quá trình thủy phân, ngưng tụ. Các phản ứng thủy phân, ngưng tụ này xảy ra đồng thời dù có thể không hoàn toàn nhưng cuối cùng vẫn tạo ra chất keo gồm những phần tử nhỏ.

Phản ứng thủy phân, ngưng tụ có thể được tăng hay giảm tốc độ bằng cách thêm vào chất xúc tác axit hay bazơ thích hợp.

4.3.2 Gel hóa

Quá trình Gel hóa là quá trình chuyển tiếp trong cơ chế Sol-Gel. Sự đa ngưng tụ của các alkoxide hữu cơ sẽ tạo nên những phần tử keo liên kết với nhau tạo màng lưới không gian 3 chiều M-O-M trong khắp dung dịch.

Trong quá trình Gel hóa, chất xúc tác đóng vai trò quan trọng, ảnh hưởng đến vận tốc ngưng tụ. Nếu dung dịch có pH thấp, những phân tử kim loại sản sinh ra rất ít các ion mang điện nên có thể liên kết lại tạo chuỗi gel dài.

4.3.3 Định hình

Sau quá trình Gel hóa, cấu trúc mạng với những lỗ xốp còn chứa dung môi tiếp tục phát triển. Quá trình này có ảnh hưởng đến độ bền của Gel và phụ thuộc vào các nhân tố ảnh hưởng đến sự hòa tan như: nhiệt độ, độ pH...

4.3.4 Hóa rắn

Formamide (HCONH₂) là một trong những chất phụ gia phổ biến để hóa rắn Gel. Bắt đầu ở trạng thái dung dịch, dưới điều kiện xúc tác axit, HCONH₂ làm tăng độ pH của dung dịch theo thời gian.

Vì phản ứng thủy phân xảy ra nhanh khi có xúc tác axit. Do đó việc thêm HCONH₂ làm cho sự thủy phân có hiệu quả hơn và hiện tượng ngưng tụ xảy ra nhanh hơn, làm Gel bền hơn.

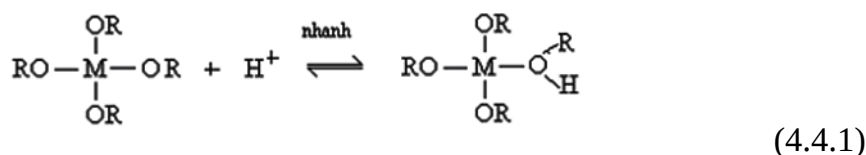
4.3.5 Thiêu kết

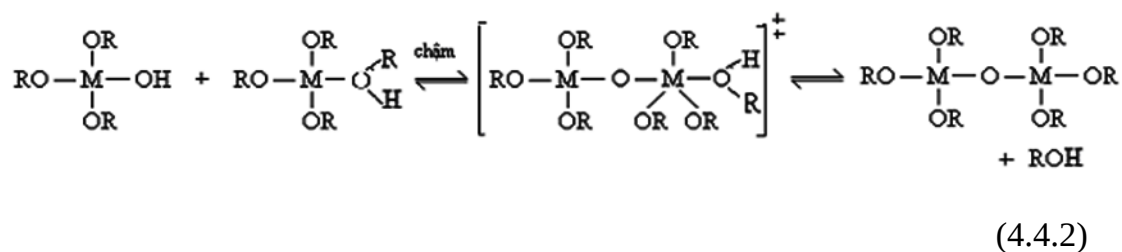
Đây là quá trình kết chặt khối mạng. Mạng rắn dịch chuyển nhờ vào sự khuếch tán để loại trừ lỗ xốp.

4.4 CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH SOL-GEL

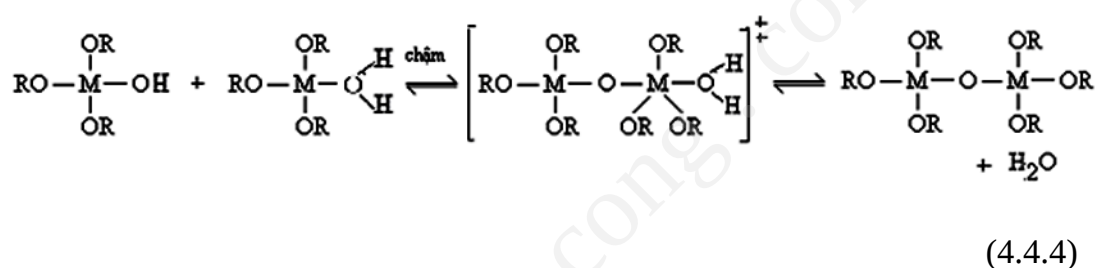
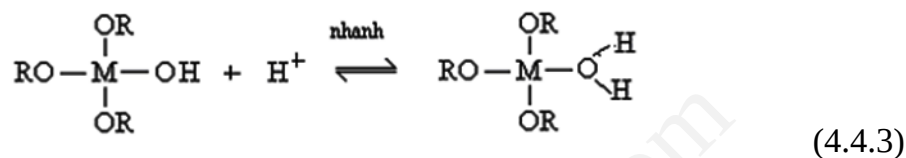
4.4.1 Ảnh hưởng của chất xúc tác

Xúc tác axit làm tăng tốc độ thủy phân, làm chậm tốc độ ngưng tụ. Axit càng mạnh, thời gian phản ứng càng nhanh và ngược lại.

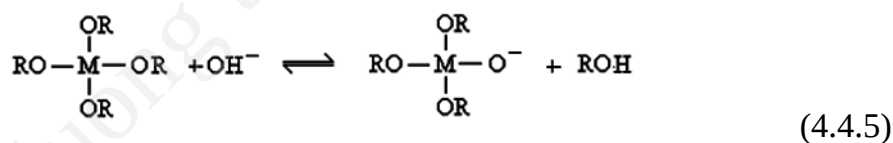




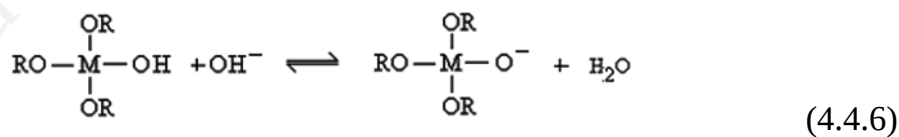
Hay phản ứng xảy ra:



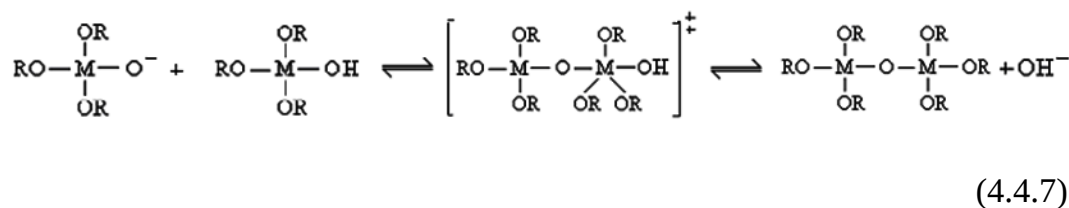
Với xúc tác bazơ thích hợp, phản ứng ngưng tụ xảy ra nhanh hơn. Tốc độ phản ứng ngưng tụ tỉ lệ với nồng độ H^+



hoặc



Phản ứng ngưng tụ:



4.4.2 Ảnh hưởng của dung môi

Dung môi ngăn chặn sự tách pha lỏng trong giai đoạn đầu của phản ứng thủy phân. Có 2 loại dung môi: dung môi phân cực (nước, rượu...) và dung môi không phân cực.

Dung môi phân cực dùng để hòa tan các chất phân cực, tái este hóa, phản ứng thủy phân tạo H^+ . Dung môi phân cực làm chậm quá trình ngưng tụ nếu dùng xúc tác bazơ và đẩy nhanh quá trình ngưng tụ nếu dùng xúc tác axit.

Dung môi không phân cực: không tham gia vào phản ứng nghịch.

4.4.3 Ảnh hưởng của tỉ số R

$R = \text{số mol nước tham gia thủy phân} / \text{số mol precursor tham gia thủy phân}$.

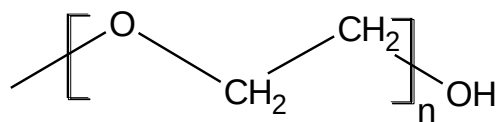
Phản ứng thủy phân xảy ra trong khoảng $1 < R < 50$. Giá trị R tăng sẽ thúc đẩy phản ứng thủy phân. Với R lớn, phản ứng thủy phân xảy ra hoàn toàn trước khi xảy ra phản ứng ngưng tụ. Tuy nhiên, nếu R tăng lên nữa - tức dung dịch bị pha loãng, sẽ làm cho nồng độ alkoxide kim loại giảm dẫn đến tốc độ thủy phân và ngưng tụ cũng giảm theo.

4.4.4 Ảnh hưởng của chất phụ gia

Trong dung dịch, sự phân bố chất tan và nồng độ chất tan có ảnh hưởng lớn đến sức căng bề mặt của dung dịch, tác động đến chất lượng chất lượng màng khi tạo thành.

Chất phụ gia được thêm vào để làm gel khô mà không bị nứt gãy. Chất phụ gia có tác dụng như những chất hoạt động bề mặt, có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt nên giảm nứt gãy trong quá trình thiêu kết. Một số chất phụ gia thường dùng: axit oxalic, axit acetic, axit stearic, polyethylene glycol (PEG)...

Công thức cấu tạo của PEG:



Poly etylen glycol là chất độn tạo cấu trúc xốp cho màng trong phương pháp sol – gel. Trong dung dịch sol, PEG sẽ chen vào mạch polymer vô cơ bằng cách tạo liên kết với các oligomer hay tạo liên kết hydro với nhóm $-OH$ trên bề mặt của các oligomer. Một số chất

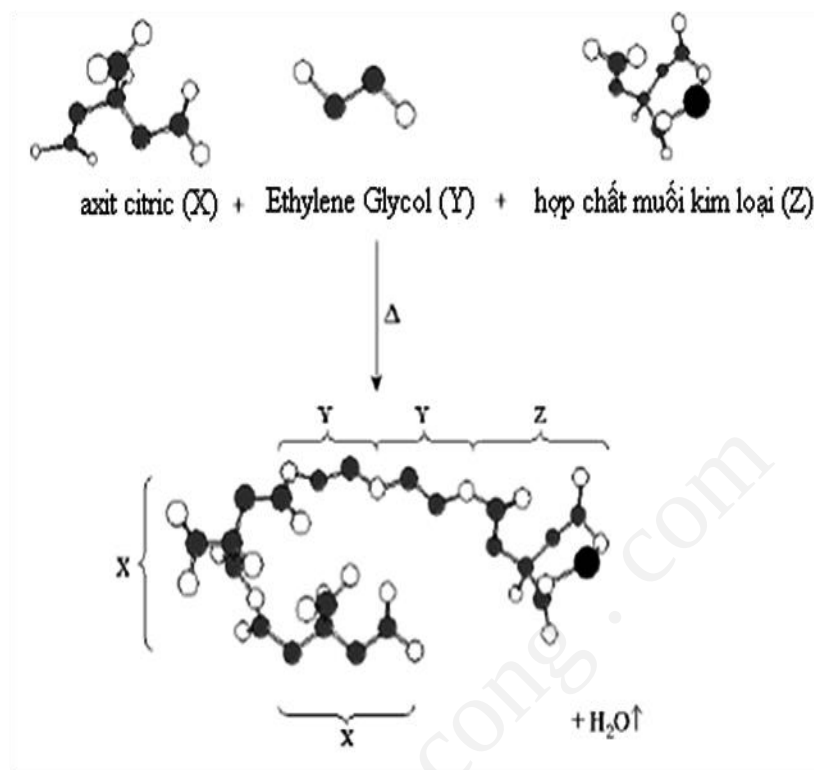
độn có khả năng tạo liên kết với các oligomer ở nhiệt độ phòng, một số khác đòi hỏi dung dịch sau khi pha chất độn vào phải ủ nhiệt.

Sau giai đoạn tạo gel thì các phân tử polyetylen glycol này sẽ nằm chen giữa các mạch polymer vô cơ và sau giai đoạn nung kết khối thì PEG sẽ phân hủy hoàn toàn để lại cho màng các lỗ xốp có kích thước lớn.

Polyethylene glycol được sử dụng trong phương pháp sol-gel có phân tử lượng trung bình $800 \div 2000$, có khả năng tạo liên kết với các oligomer ngay tại nhiệt độ phòng. Có thể hòa tan trong nước và rượu, thường được cho vào dung dịch ngay sau giai đoạn tạo sol.

4.5 PHƯƠNG PHÁP PECHINI

Với phương pháp sol - gel truyền thống, sự cân bằng phản ứng thủy phân- ngưng tụ của một số kim loại bị hạn chế. Năm 1967, Pechini đưa ra phương pháp sol - gel cải tiến và gọi là phương pháp Pechini. Phương pháp Pechini khắc phục được hạn chế của phương pháp sol - gel truyền thống. Theo đó, phương pháp Pechini dựa trên sự hình thành những hợp phức của các kim loại kiềm, kiềm thổ, kim loại chuyển tiếp bằng cách sử dụng những nhân tố tạo càng hữu cơ (organic chelating agent) ví dụ như axit citric. Trong phương pháp này, một polyalcohol (chẳng hạn như ethylene glycol) được thêm vào để tạo cầu nối giữa những nhân tố tạo càng bằng phản ứng polyester hóa.



Hình 4.5. Phản ứng tiêu biểu trong phương pháp Pechini.

Thuận lợi của phương pháp Pechini là khi sử dụng những nhân tố tạo cang, những chất tạo cang này có khả năng hình thành những hợp phức hydroxo ổn định với nhiều kim loại khác nhau ứng với vùng pH rộng. Do đó cho phép dễ dàng tổng hợp những oxit của các hợp phức, ứng dụng cho việc tạo màng đa thành phần.

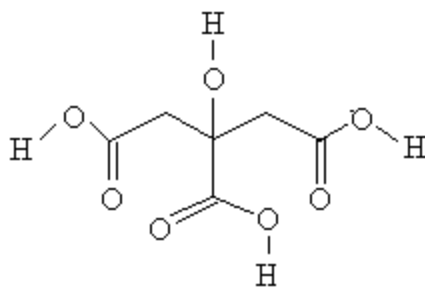
Lựa chọn nhân tố tạo cang

Với phương pháp Pechini, precursor ban đầu thường đi từ hợp chất của các muối. Với một số loại precursor, sự hòa tan giữa chúng và dung môi bị hạn chế. Khi đó nhân tố tạo cang sẽ đóng vai trò trung gian giúp hòa tan các precursor được dễ dàng hơn.

Thông thường phân tử của các nhân tố tạo cang này gồm 2 phần:

- Gốc không phân cực: dây hydrocarbon
- Nhóm định chức phân cực: -OH, -COOH, -NH₂
- Axit citric (H₃C₆H₅O₇) là chất tạo cang được sử dụng phổ biến nhất.

Công thức cấu tạo của axit citric



Ngoài ra, axit oxalic hay polyvinyl alcohol (PVA) đôi khi cũng được sử dụng làm chất tạo cang.

Hạn chế của phương pháp Pechini

Không giống như phương pháp Sol-Gel truyền thống là có thể tạo nên mạng lưới M-O-M trong khắp dung dịch thông qua giai đoạn thủy phân, ngưng tụ; trong phương pháp Pechini, mạng lưới gel được hình thành bởi sự este hóa giữa tác nhân tạo cang và polyalcohol. Những ion kim loại được bắt giữ trong mạng lưới hữu cơ nhưng chúng được liên kết rất yếu, không thể tạo ra được những cấu trúc moiety (cấu trúc như chuỗi 2D) mà hầu hết các hạt tạo ra được từ phương pháp này đều có dạng hình cầu (hay gần giống hình cầu).

Một hạn chế nữa của phương pháp Pechini là theo lý thuyết, phương pháp này cho phép tổng hợp các muối sunfide, carbide, nitride... nhưng trên thực tế những tổng hợp này lại khó thực hiện được.

4.6 PHƯƠNG PHÁP MOD

Một phương pháp khác đi từ dung dịch là phương pháp MOD (Metal Organic Decomposition). Phương pháp này là phương pháp phân hủy hợp chất hữu cơ-kim loại, là phương pháp dùng để tạo màng vô cơ mà không cần thông qua giai đoạn bột hay gel.

Theo phương pháp này, precursor chỉ cần được hòa tan trong dung môi thích hợp sau đó nhờ quá trình xử lý nhiệt để loại bỏ hợp chất hữu cơ thừa và để chuyển màng sang màng vô cơ.

Vì thế, precursor và dung môi dung trong phương pháp này đòi hỏi phải hòa tan tốt với nhau.

Trong phương pháp này, quá trình xử lý nhiệt đóng vai trò quan trọng cho sự hình thành sản phẩm cuối cùng.

Yêu cầu đối với precursor

- Có cấu trúc, công thức hoá học xác định.

Trong phương pháp MOD, precursor sẽ là các hợp chất hữu cơ-kim loại hóa trị z có công thức: $(RCOO)_zM$, $(RCOO)_{z-a}M(OR')_a$, $(RCOO)_zM(NR')_n$

- Dễ tổng hợp, ổn định dưới những điều kiện môi trường xung quanh.

- Có khả năng phân hủy nhiệt mà không cần bay hơi hay nóng chảy. Đây là đặc tính quan trọng nhất của precursor dùng trong phương pháp MOD nhằm để phân biệt nó với precursor khác dùng trong phương pháp CVD.

- Có độ hoà tan khá cao trong một số dung môi phổ biến.

- Nhiệt độ phân hủy phải chính xác.

- Kinh tế và tương đối an toàn với môi trường.

Yêu cầu đối với dung môi

- Hòa tan tốt những hợp chất hữu cơ-kim loại mà không phản ứng với các hợp chất hữu cơ-kim loại đó.

- Tốc độ bay hơi của dung môi có thể kiểm soát để có thể loại bỏ dung môi khỏi màng trong quá trình xử lý nhiệt.

- Không bị phân hủy trong quá trình bảo quản.

- Giá thành thấp.

Ưu điểm - Hạn chế của phương pháp MOD

Ưu điểm

- Với các hợp chất hữu cơ-kim loại dùng trong phương pháp MOD khi hòa tan trong dung môi thích hợp thường có thời gian đạt đến trạng thái cân bằng rất nhanh, cho phép tạo ra dung dịch có pha cân bằng ở nhiệt độ thấp. Do đó khi lắng đọng để tạo màng, thời gian khuếch tán trong màng vô cơ khi nhiệt phân là rất ngắn, hỗn hợp cuối cùng có hoạt tính cao sẽ thuận lợi để tạo màng có mật độ dày đặc.

- Độ tinh khiết của dung dịch được duy trì suốt quá trình MOD.

Hạn chế

- Vi cấu trúc màng có thể đạt được trạng thái cân bằng nhiệt động rất nhanh. Mà hầu hết những sản phẩm màng dẫn điện hiện nay đều do vi cấu trúc của chúng không có sự cân bằng.
- Quá trình xử lý nhiệt đòi hỏi phải được kiểm soát chặt chẽ.

4.7 ƯU – NHƯỢC ĐIỂM CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

4.7.1 Ưu điểm

- Khả năng tạo hình tốt.
- Tạo màng có độ tinh khiết và tính đồng nhất cao từ vật liệu ban đầu.
- Có thể kiểm soát được cấu trúc của màng thông qua các yếu tố như nhiệt độ nung, thời gian ủ,
- Khả năng pha tạp dễ dàng.
- Đơn giản, kinh tế và hiệu quả để sản xuất màng ở quy mô công nghiệp.

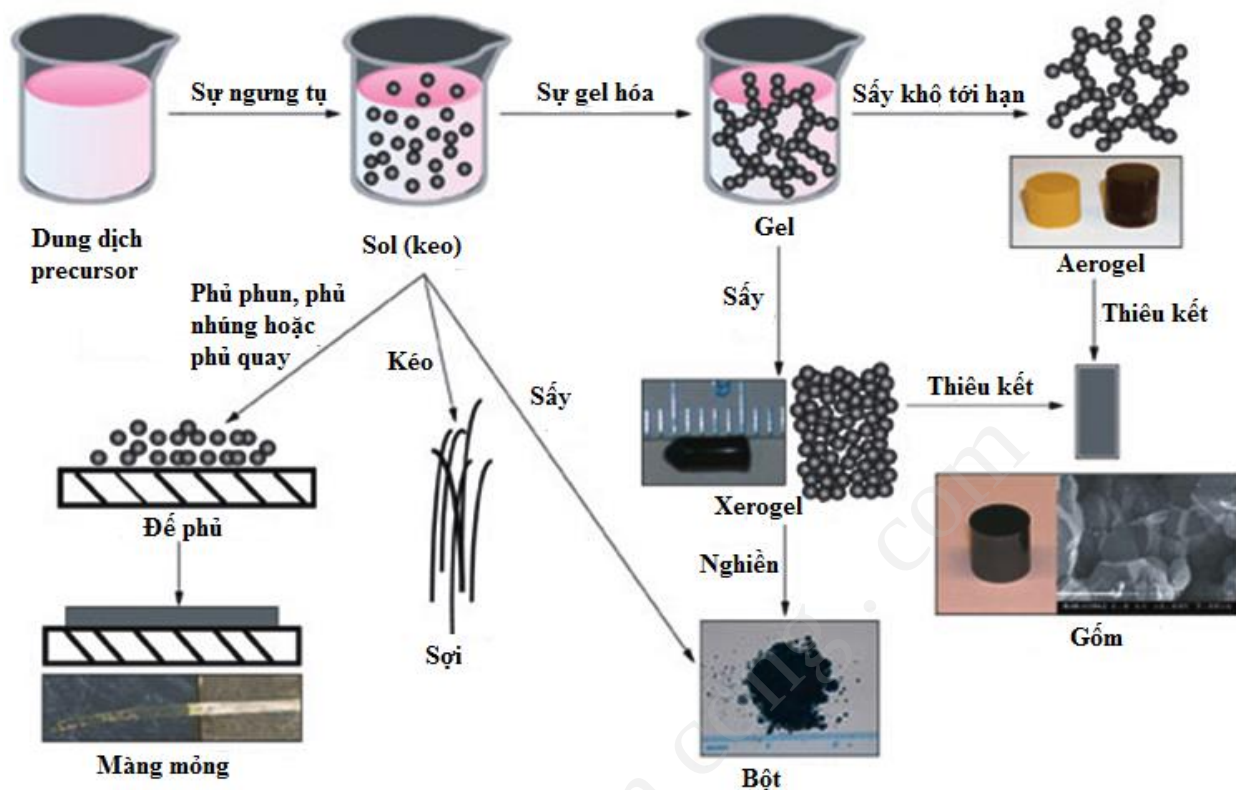
4.7.2 Nhược điểm

- Hao hụt nhiều trong quá trình tạo màng.
- Dễ bị rạn nứt trong quá trình nung sấy.
- Nhiệt độ chế tạo cao.

4.7.3 Ứng dụng

Phương pháp sol – gel có khả năng tạo được nhiều loại vật liệu phân chia theo kích thước và hình dạng như sau:

- Vật liệu khối, các loại gốm áp điện.
- Vật liệu màng mỏng, các loại màng bán dẫn.
- Vật liệu bột.



Hình 4.6. Các sản phẩm của phương pháp sol- gel. Hàng ngang dưới cùng từ trái sang phải: vật liệu màng mỏng, vật liệu bột, vật liệu gốm.

4.8 CÁC KỸ THUẬT TẠP MÀNG TỪ PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Trong phương pháp hoá học đi từ dung dịch, có thể sử dụng kỹ thuật phun phủ, nhúng hoặc để tạo màng.

Sau đây ta sẽ tìm hiểu về hai kỹ thuật tạo màng tương đối đơn giản và được sử dụng nhiều trong các phòng thí nghiệm: kỹ thuật nhúng và phủ quay.

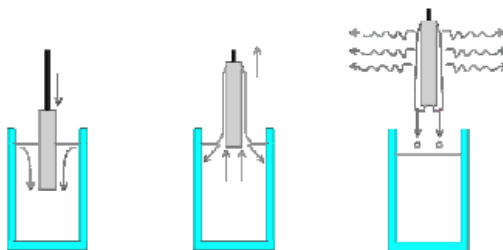
4.8.1 Kỹ thuật phủ nhúng (dip coating)

Là phương pháp mà đế nền được nhúng hoàn toàn vào dung dịch cần tạo màng sau đó được rút lên với vận tốc thích hợp. Độ dày màng phụ thuộc vào tốc độ kéo, độ nhớt của dung dịch, tốc độ bay hơi của dung môi...

Các bước tiến hành quá trình nhúng:

- Đế nền được nhúng trong dung dịch và bắt đầu kéo màng

- Dung dịch bám vào đế, để được kéo lên với vận tốc thích hợp.
- Tách dung dịch dư và bay hơi dung môi.



Hình 4.7. Tạo màng bằng kỹ thuật phủ nhúng

Công thức Landau-Levich tính độ dày màng trong phủ nhúng:

$$h = 0.944 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\sigma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (4.8.1)$$

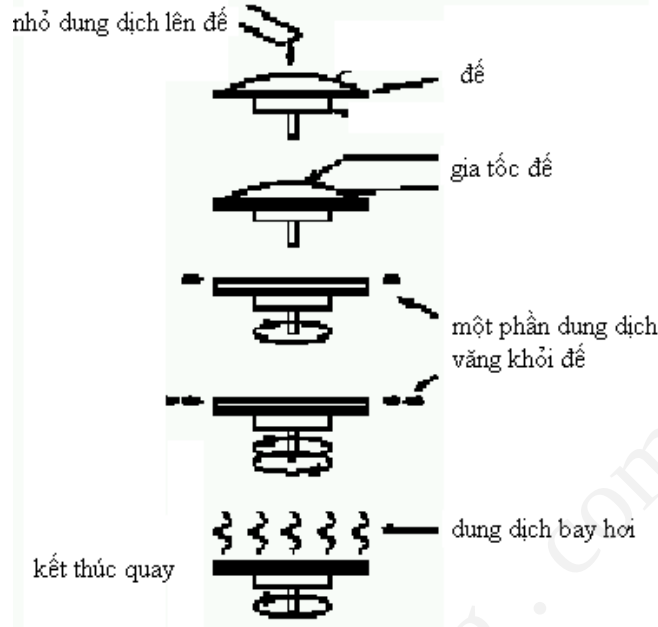
với h là độ dày màng, η là độ nhớt của chất lỏng, v là vận tốc kéo, σ là sức căng bề mặt của chất lỏng, ρ là tỷ trọng dung dịch và g là trọng lực

4.8.2 Kỹ thuật phủ quay (spin coating)

Spin là kỹ thuật tạo màng mỏng dùng kỹ thuật phủ quay để dung dịch có thể được phủ đều lên đế nhờ vào lực quay ly tâm cân bằng với lực tạo ra do độ nhớt của dung dịch, giúp màng tạo được có độ dày tương đối đồng đều.

Các bước tiến hành quá trình spin:

- Nhỏ dung dịch lên đế với lượng thích hợp
- Bắt đầu quay đế, gia tốc để đến vận tốc quay cần thiết. Một phần dung dịch bị văng ra khỏi đế.
- Để quay với vận tốc không đổi, dung dịch lan chảy trên đế dưới tác dụng của độ nhớt của dung dịch và lực ly tâm.
- Kết thúc quay, dung môi bay hơi khỏi màng dẫn đến sự gel hóa của dung dịch trên bề mặt đế.



Hình 4.8. Sơ đồ các giai đoạn của quá trình spin.

Phương trình động học chất lỏng trong quá trình spin

Sử dụng phương trình Navier-Stokes trong tọa độ trụ đối với hệ chất lỏng bao gồm sự trượt bề mặt giữa màng lỏng và đĩa quay.

Sự thay đổi độ dày màng theo thời gian quay:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{-2\rho\omega^2 h^2}{3\eta}(h + 3\lambda) \quad (4.8.2)$$

với h là độ dày màng, ρ là mật độ chất lỏng, ω là vận tốc góc, η là độ nhớt của chất lỏng và λ là hệ số trượt.

Thông thường hệ số trượt rất nhỏ, có thể bỏ qua và phương trình trên có thể viết lại:

$$h = \frac{h_o}{[1 + \frac{4\rho\omega^2 h_o^2 t}{3\eta}]^{1/2}} \quad (4.8.3)$$

với h_o : độ dày màng tại thời điểm $t=0$ (lúc mới bắt đầu spin nhanh)

Một vài giá trị phổ biến trong phương pháp spin: $h_o = 10 \mu\text{m}$, $\rho = 1\text{g/cm}^3$, $\omega = 2000$ vòng/phút, $\eta = 5 \text{ mPa.s}$ và $t = 30 \text{ s}$.

Từ đó có thể tính được hệ số: $\frac{4\rho_l\omega^2h_o^2t}{3\eta} \gg 1$

$$\Rightarrow 1 + \frac{4\rho_l\omega^2h_o^2t}{3\eta} \approx \frac{4\rho_l\omega^2h_o^2t}{3\eta}$$

Thay hệ số $\frac{4\rho_l\omega^2h_o^2t}{3\eta}$ vào phương trình tính h , ta tính được

$$h = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{3\eta}{\rho_l t} \right)^{1/2} \quad (4.8.4)$$

Ta thấy độ dày cuối cùng của màng không phụ thuộc vào h_o hay nói khác là không phụ thuộc vào lượng dung dịch cho lên đế.

Độ dày màng rắn sau khi xử lý nhiệt h_s

$$h_s = h \frac{\rho_l}{\rho_s} c, \quad (4.8.5)$$

với ρ_s là mật độ của màng rắn và $c = g$ màng rắn/ g dung dịch

Kết hợp phương trình h và h_s ta có

$$h_s = \frac{c}{2\omega\rho_s} \left(\frac{3\eta\rho_l}{t} \right)^{1/2} \quad (4.8.6)$$

Ta thấy rằng độ dày màng là một hàm theo vận tốc quay ω , thời gian quay t , độ nhớt η của dung dịch sol.

4.8.3 Xử lý nhiệt cho màng

Để được màng thành phẩm, sau khi tạo màng phải xử lý nhiệt cho màng. Giai đoạn này ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc cũng như chất lượng màng.

4.8.4 Xử lý nhiệt sơ bộ (pre-heat)

Thường khi tạo màng đa lớp, sau mỗi lớp màng được tạo sẽ có giai đoạn xử lý nhiệt sơ bộ (preheat) nhằm giúp màng có đủ năng lượng phát triển mầm, thuận lợi cho cấu trúc màng phát triển cũng như để loại bỏ các chất hữu cơ thừa khỏi màng đồng thời chuyển màng thành màng vô cơ.

Thời gian, nhiệt độ cung cấp cho màng cũng như tốc độ nâng nhiệt trong giai đoạn này là quan trọng, ảnh hưởng đến vi cấu trúc, định hướng, chất lượng màng về sau. Quá trình phân tích nhiệt có thể sử dụng để dự đoán được nhiệt độ thấp nhất cần thiết để loại bỏ hết Carbon ra khỏi màng cũng như đưa ra được tốc độ xử lý nhiệt ở những vùng nhiệt độ khác nhau. Sự hình thành cấu trúc màng trong giai đoạn này phức tạp, bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố: độ nhớt dung dịch, hiện tượng thấm ướt của dung dịch lên đế (liên quan đến sức căng bề mặt của dung dịch, năng lượng mặt phân giới giữa pha rắn-lỏng và lỏng-hơi), vật liệu đế...

Thế tích màng thay đổi lớn trong giai đoạn này. Sự thay đổi thế tích có thể dẫn đến nứt màng do sự co ngót. Sự thay đổi thế tích ít hay nhiều cũng phụ thuộc vào phương pháp tạo màng. Với phương pháp phủ quay, sự thay đổi thế tích lớn, thường là từ 10 đến 30 lần.

4.8.5 Nung và ủ nhiệt

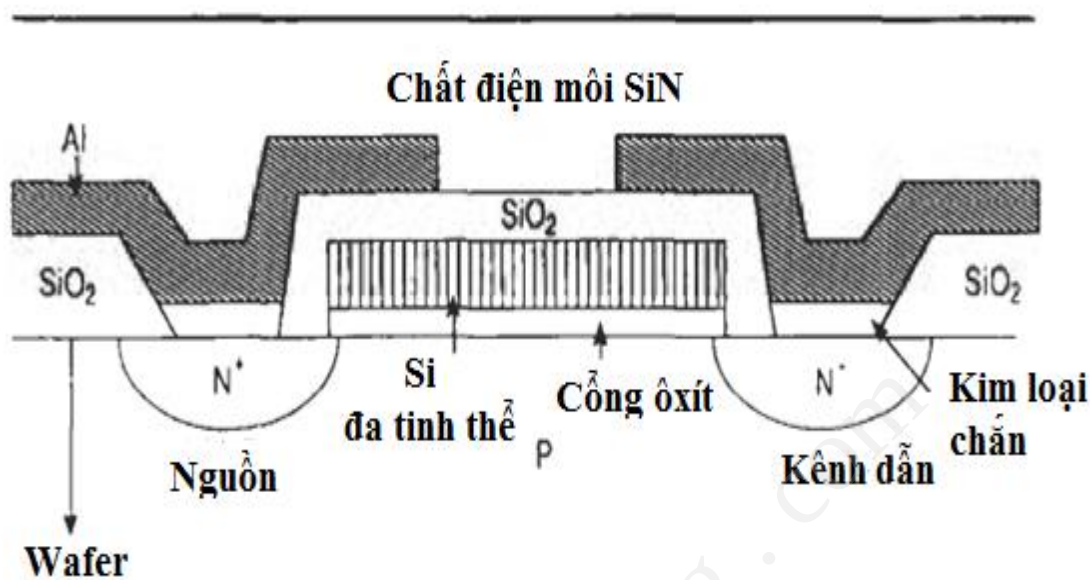
Giai đoạn này sẽ giúp bay hơi hết dung môi còn lại trong màng, vật chất kết khối với nhau chặt chẽ hơn. Quá trình kết khối xảy ra theo cơ chế khuếch tán: vật chất khuếch tán từ nơi có nồng độ cao về nơi có nồng độ thấp. Thế tích màng tiếp tục thay đổi trong giai đoạn này. Giai đoạn này sẽ hình thành nên các biên hạt làm ảnh hưởng đến vi cấu trúc của màng.

CHƯƠNG 5: PHƯƠNG PHÁP TẠO MÀNG BẰNG LẮNG ĐỘNG HƠI HÓA HỌC (CVD)

5.1 GIỚI THIỆU

Lắng đọng hơi hóa học (CVD) là một quá trình phản ứng hóa học của một hợp chất dễ bay hơi của một vật liệu được lắng đọng cùng với những khí khác để tạo thành một chất rắn không dễ bay hơi, chất mà các nguyên tử được lắng đọng tại những vị trí thích hợp trên đế. Quá trình CVD nhiệt độ cao cho việc tạo và phủ màng mỏng đã làm cơ sở cho việc phát triển và cải thiện các ứng dụng trong những công nghệ mong muốn như chế tạo thiết bị điện tử chất rắn, sản xuất bánh chịu lực và các công cụ cắt gọt, sản xuất động cơ tên lửa và thành phần của lò phản ứng hạt nhân. Cụ thể, nhu cầu màng bán dẫn epitaxy chất lượng cao cho cả lưỡng cực Silic và transistors MOS. Cùng với sự cần thiết mà lắng đọng khác nhau mà màng cách điện, màng chống oxy hóa tại nhiệt độ thấp, được dùng như một yếu tố thúc đẩy mạnh mẽ để kích thích sự chế tạo và phát triển các phương pháp xử lý CVD.

Một sơ đồ cho thấy ảnh hưởng của MOS hiệu ứng lên cấu trúc của transistor trong *hình 5.1* chỉ ra quy mô công nghệ được sử dụng. Phía trên mặt phẳng của nền wafer P-Si, tất cả các loại màng ngoại trừ lớp chắn oxit và lớp bao bọc kim loại Al được lắng đọng bởi một vài dạng biến thể khác của quá trình CVD. Những màng này bao gồm Silicon đa tinh thể, điện môi SiO_2 và SiN .



Hình 5.1. Biểu đồ cho thấy ảnh hưởng của MOS hiệu ứng trường lên mặt cắt của transistor.

Một trong những lý do cho việc phát triển thông qua phương pháp CVD là khả năng sản xuất một số lượng lớn màng khác nhau và lớp phủ kim loại, bán dẫn và trong các hợp chất kể cả dạng tinh thể hay vô định hình, quá trình cho độ tinh khiết cao và các tính chất mong muốn. Hơn thế nữa, việc chế tạo có kiểm soát những màng có độ hợp thức rộng khiến cho CVD là một trong các kỹ thuật tốt nhất trong những kỹ thuật lắng đọng. Những thuận lợi khác bao gồm trang thiết bị và chi phí vận hành tương đối thấp, phù hợp cho cả vận hành hàng loạt và khả năng tương thích với các bước xử lý khác. Vì thế, rất nhiều những biến thể khác của CVD đã được nghiên cứu và phát triển trong những năm gần đây, bao gồm lắng đọng hơi hóa học áp suất thấp (LPCVD), lắng đọng hơi hóa học tăng cường plasma (PECVD), lắng đọng hơi hóa học tăng cường laser (LECVD). Quá trình lai kết hợp các tính năng của cả lắng đọng hơi hóa học và lắng đọng hơi vật lý cũng đã được chú ý.

Trong chương này, một số chủ đề liên quan đến các vấn đề cơ bản của hóa học, vật lý, kỹ thuật, khoa học vật liệu liên quan đến CVD đã được khám phá. Các mối quan tâm

thực tế như chuyển hơi hóa học, quá trình lắng đọng và các trang thiết bị liên quan được thảo luận.

Để đạt được một sức đánh giá chính xác về các phạm vi của vấn đề, đầu tiên chúng ta cần tóm tắt ngắn gọn các loại phản ứng hóa học, đã được dùng để tạo và phủ màng. Ví dụ tương ứng được đưa ra cho mỗi loại bằng cách dẫn ra các phương trình hóa học tổng thể cần thiết và xấp xỉ nhiệt độ phản ứng.

5.2 CÁC LOẠI PHẢN ỨNG

5.2.1 Nhiệt phân

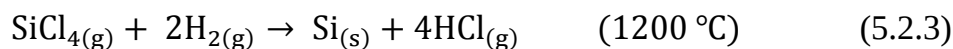
Nhiệt phân bao gồm sự phân hủy nhiệt của các loại hợp chất khí như hydrides, carbonyls và hợp chất cơ kim trên đế nóng. Những ví dụ thương mại quan trọng bao gồm nhiệt phân nhiệt độ cao của Silane để tạo ra những màng Silicon đa tinh thể và vô định hình, và sự phân hủy ở nhiệt độ thấp của nickel carbonyl để lắng đọng tạo màng Niken.



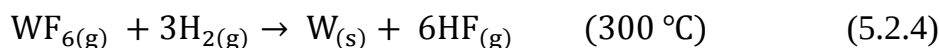
Điều thú vị là, phản ứng thứ hai là cơ sở của quá trình Mond, trong đó nó đã được sử dụng trong hơn một thế kỷ trong tinh luyện kim của Ni.

5.2.2 Sự khử

Những phản ứng thông thường này sử dụng hydro như một tác nhân khử để ảnh hưởng đến sự khử của của các hợp chất khí như halides, carbonyl halides, oxyhalides, và các hợp chất chứa oxy khác. Một ví dụ quan trọng là sự khử của SiCl_4 trên wafer đơn tinh thể Si để tạo ra màng epitaxy Si theo phản ứng.



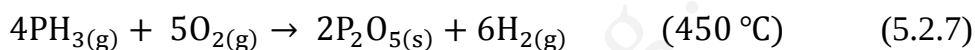
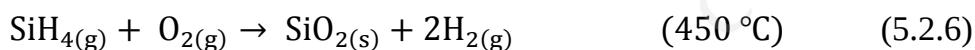
Những màng kim loại cứng như W và Mo đã được lắng đọng bởi sự khử hexafluorides tương ứng



Màng mỏng Tungsten được lắng đọng tại nhiệt độ thấp đã được nghiên cứu rất sôi nổi như là một sự thay thế hữu hiệu cho những tiếp xúc Nhôm và mồi liên kết trong mạch tích hợp. Thật thú vị, khí WF_6 phản ứng trực tiếp với bề mặt Silicon được tiếp xúc, phủ màng W mỏng trong khi để lại sản phẩm phụ là SiF_4 rất dễ bay hơi. Bằng cách này lỗ tiếp xúc Silicon có thể được lấp đầy một cách có chọn lọc với W trong khi để lại bề mặt cách điện bên cạnh không được phủ.

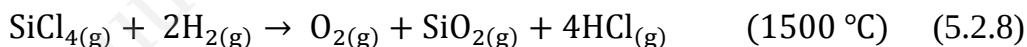
5.2.3 Oxy hóa

Hai ví dụ quan trọng của phản ứng oxy hóa là:



Sự lắng đọng của SiO_2 qua phương trình (5.2.6) được thực hiện trong một bước của quy trình của mạch tích hợp nơi mà nhiệt độ không thể cao hơn nhiệt độ cho phép của đế. Thông thường khoảng 7% photpho được đồng thời cho vào màng SiO_2 bằng phản ứng của phương trình (5.2.7) để sản xuất màng thủy tinh - cái mà dễ dàng chảy ra và tạo ra bề mặt cách điện phẳng.

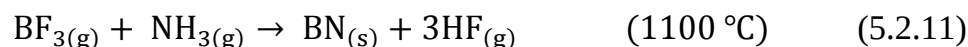
Trong một quá trình có ý nghĩa công nghệ khác, SiO_2 cũng được tạo ra bởi phản ứng oxy hóa các ứng dụng cuối cùng ở đây là sản xuất sợi quang học cho mục đích thông tin liên lạc.



Thay vì một màng mỏng, dạng SiO_2 như một cây kẹo bông lắng đọng bao gồm các hạt bồ hóng kích thước nhỏ hơn $1000 \text{ \AA}$. Những hạt này sau đó được củng cố bằng việc thiêu kết ở nhiệt độ cao để tạo ra những thanh Si hoàn toàn dày đặc để kéo thành sợi. Cho dù sự lắng đọng màng Si hoặc hình thành lớp phủ bồ hóng xuất hiện được điều chỉnh bởi sự thay đổi quá trình thuận lợi để đồng nhất hoặc tạo mầm đồng nhất tương ứng. Hình thành lớp phủ bồ hóng đồng nhất cơ bản là kết quả của nồng độ $SiCl$ pha khí cao.

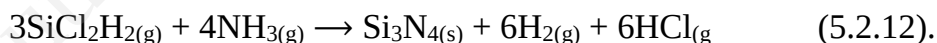
5.2.4 Hình thành hợp chất

Nhiều hợp chất carbide, nitride, boride, v.v...có màng mỏng và lớp phủ có thể dễ dàng sản xuất bằng kỹ thuật CVD. Điều cần thiết là các yếu tố hợp chất tồn tại trong một dạng dễ bay hơi và có đủ phản ứng trong pha khí. Những ví dụ quan trọng trong thương mại bao gồm:



Cho sự lắng đọng trên các bề mặt cứng, chịu mài mòn. Các lớp màng và lớp phủ của hợp chất nói chung có thể được sản xuất thông qua một loạt các khí tiền chất và phản ứng. Ví dụ, trong nhiều hệ SiC đã được nghiên cứu, lớp đầu tiên được sản xuất là vào năm 1909 thông qua phản ứng $\text{SiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_{14}$, $\text{SiHCl}_3 + \text{CCl}_4$, $\text{SiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ và $\text{SiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$. Kể đến, liên kết những chất phản ứng trong những năm qua bao gồm $\text{SiCl}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$, $\text{SiBr}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$, đến tên một vài hợp chất hữu cơ dễ bay hơi có chứa cả Silicon và carbon trong phân tử như nhau (chẳng hạn như CH_3SiCl_3 , CH_3SiH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, v.v...)

Mặt dù sự lắng đọng trên danh nghĩa SiC trong mọi trường hợp, nhưng kết quả tính chất khác nhau vì khác nhau cấu trúc, thành phần và quá trình. Màng cách nhiệt và màng chống thấm nước của Si_3N_4 được dùng trong mạch tích hợp có thể được lắng đọng tại $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ qua phản ứng

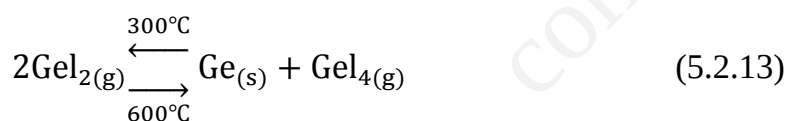


Sự cần thiết của việc lắng đọng màng Silicon nitride tại nhiệt độ thấp đã dẫn đến những quy trình thay thế liên quan là sử dụng plasma. Những màng này có thể được lắng đọng dưới 300°C với chất phản ứng là SiH_4 và NH_3 nhưng phải sử dụng một lượng đáng kể khí hydro trong quá trình lắng đọng.

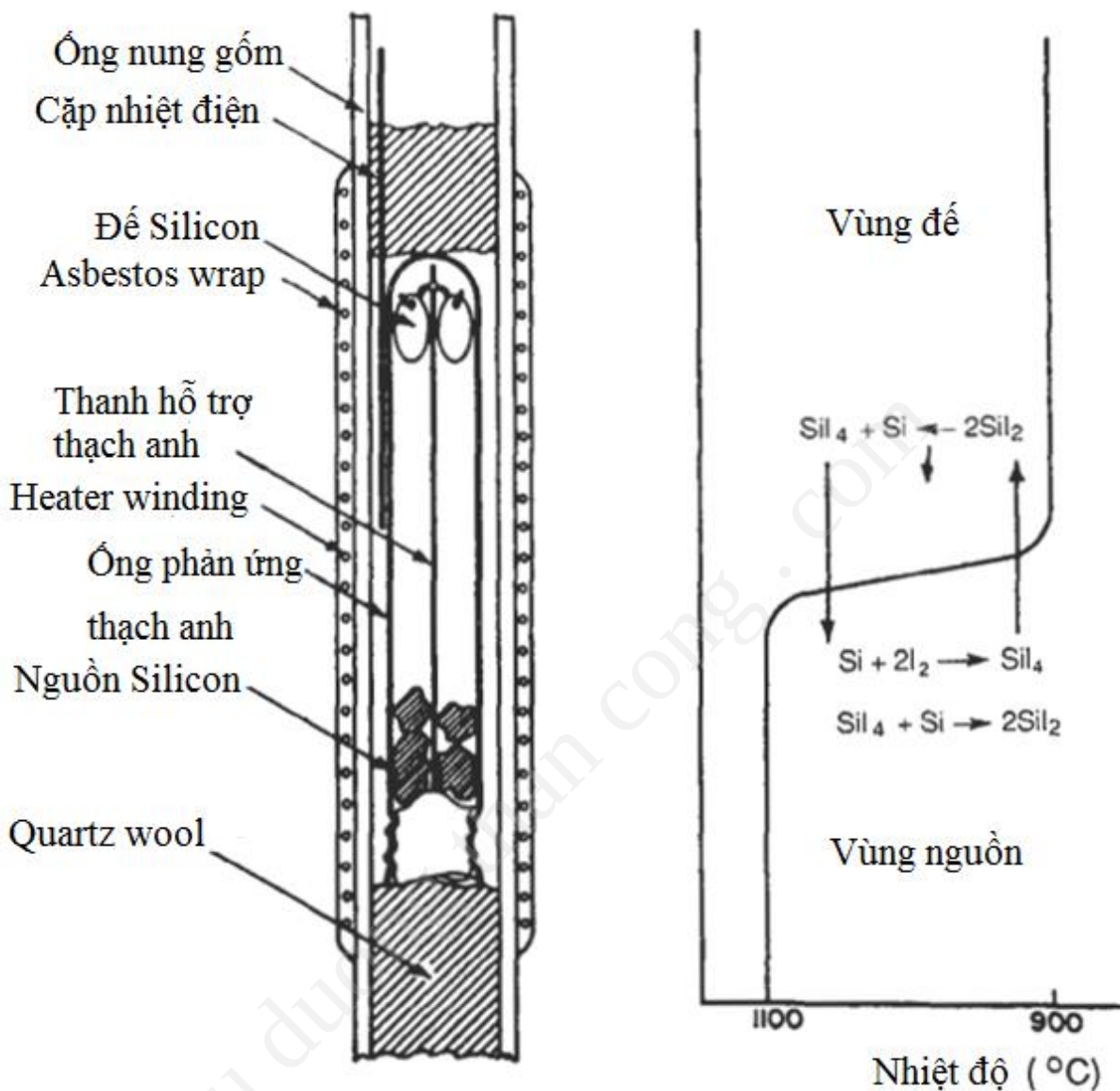
5.2.5 Phản ứng thuận nghịch

Phản ứng thuận nghịch là phản ứng có thể khi một kim loại khó bay hơi có thể chuyển thành một hợp chất dễ bay hơi có độ ổn định khác và phụ thuộc vào nhiệt độ. Điều này

biểu hiện trong bản thân nó, thường là halohenua, nơi mà kim loại tồn tại hai trạng thái hóa trị (chẳng hạn GeI_4 , GeI_2) như vậy trạng thái có hóa trị thấp hơn là bền vững hơn tại nhiệt độ cao hơn. Như một hệ quả, kim loại có thể được chuyển đổi trong pha hơi bởi phản ứng của nó và chất dễ bay hơi của nó. Hợp chất halogenua hóa trị cao để sản xuất hợp chất halogenua hóa trị thấp hơn và bền vững hơn. Phản ứng thuận nghịch cuối cùng tại nhiệt độ thấp hơn để sản xuất một lớp phủ kim loại trong khi tái sản sinh ra hợp chất halogenua hóa trị cao hơn. Chuỗi phức tạp này có thể được miêu tả đơn giản bằng phản ứng sau đây



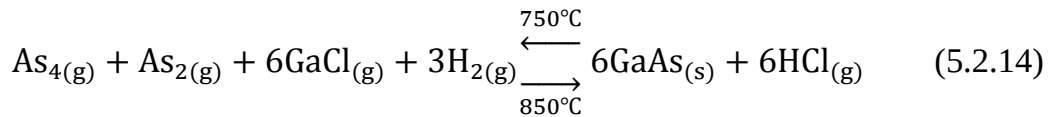
và nhận ra trong các hệ nơi quy định đối với vận chuyển khối lượng giữa đầu nóng và lạnh. Các nguyên nhân đã cho chính nó qua phản ứng loại này của phản ứng chuyển đổi bao gồm Al, B, In, Ti, Si, Zr, Be, Cr. Màng đơn tinh thể của Si và Ge được phát triển bởi phản ứng thuận nghịch trong những ngày đầu tiên của thí nghiệm CVD lên bán dẫn sử dụng những tác nhân đã được thấy ở hình 5.2.



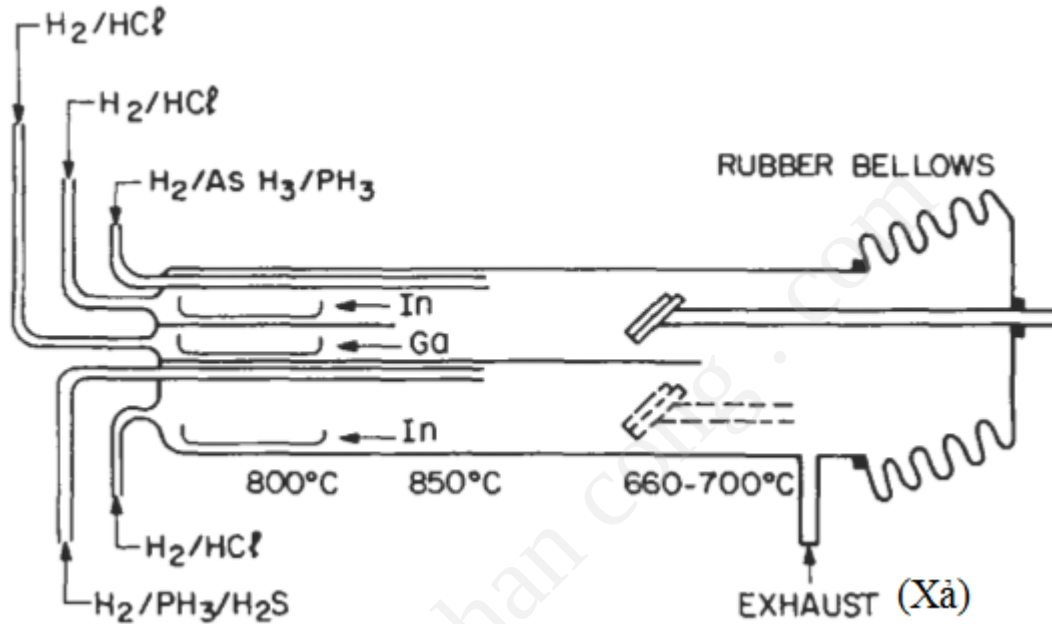
Hình 5.2. Lò phản ứng thử nghiệm cho phát triển epitaxial màng Si và Ge.

5.2.6 Sự chuyển dời thuận nghịch

Chuyển đổi hóa học hay quá trình dịch chuyển được đặc trưng bởi sự thuận nghịch trong phương trình phản ứng cân bằng tại nguồn và vùng lắng đọng duy trì với những nhiệt độ khác nhau trong những lò phản ứng đơn. Một ví dụ quan trọng là sự lắng đọng màng đơn tinh thể GaAs bởi Clorua theo phản ứng.



Tại đây khí AsCl_3 từ một máy sục khí chuyển Ga trực tiếp đến để trong GaCl dạng hơi. Tiếp theo, phản ứng với As_4 gây ảnh hưởng đến sự lắng đọng GaAs .

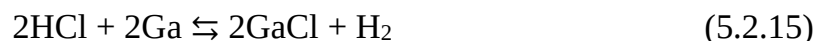
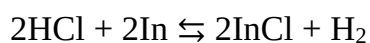
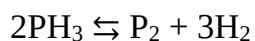
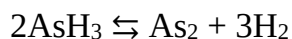


Hình 5.3. Sơ đồ lò phản ứng CVD khí quyển được sử dụng để phát triển GaAs và những màng bán dẫn hợp chất khác bằng quá trình hydride.

Ngoài ra, trong quá trình hydride, As được xem như là một dạng của AsH_3 (arsine), và HCl đóng vai trò vận chuyển Ga. Cả hai quá trình cơ bản đều liên quan đến việc phản ứng pha khí như nhau và thực hiện trong các lò phản ứng tương tự được biểu diễn trong sơ đồ hình 5.3. Điều gì là quan trọng với những đơn tinh thể đó? Những màng hai thành phần (chủ yếu là GaAs và InP cũng như GaP và InAs) cũng như những màng hợp chất ba thành phần khác nhau ví dụ như $(\text{Ga},\text{In})\text{As}$ và $\text{Ga}(\text{As},\text{P})$ được phát triển bởi những quá trình epitaxial pha hơi. Tương tự, thêm vào đó những màng bán dẫn hai thành phần hoặc ba thành phần có chứa những màng epitaxial có thể chia bốn được điều khiển được lượng Ga, As, In, và P được phủ bởi quá trình VPE hydride.

Sự kết hợp của những hỗn hợp khí và lò phản ứng phức tạp hơn được yêu cầu trong trường hợp này để đạt được những hợp thức mong muốn. Những màng này là đối tượng

nghiên cứu và phát triển quan trọng trong các thiết bị quang điện (ví dụ như laser và detector). Đối với sự lắng đọng một hợp kim bậc bốn bằng quá trình hydride, để đơn tinh thể InP được sử dụng, những phản ứng nguồn pha khí bao gồm

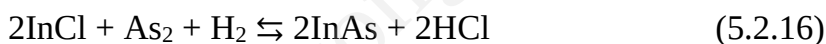
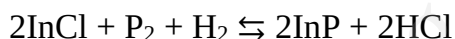
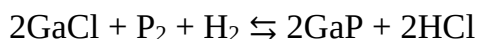
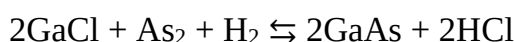


Bảng 5.1. Các sự lắng đọng và màng CVD

Vật liệu được lắng đọng	Đế	Chất phản ứng thêm vào	Nhiệt độ lắng đọng	Tinh thể
Si	Đơn tinh thể Si	SiCl_2H_2 , SiCl_3H , hoặc $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$	1050-1200	E
Si		$\text{SiH}_4 + \text{H}_2$	600-700	P
Ge	Đơn tinh thể Ge	GeCl_4 hoặc $\text{GeH}_4 + \text{H}_2$	600-900	E
SiC	Đơn tinh thể Si	SiCl_4 , toluene, H_2	1100	P
AlN	Sapphire	AlCl_3 , NH_3 , H_2	100	E
$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$	Thủy tinh	In-chelate, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCH}_3)_2$, H_2O , O_2 , N_2	500	A
ZnS	GaAs, GaP	Zn , H_2S , H_2	825	E
CdS	GaAs, sapphire	Cd , H_2S , H_2	690	E
Al_2O_3	Si, carbide được thiêu kết	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{O}_2$	275-475	A
		AlCl_3 , CO_2 , H_2	850-1100	A
SiO_2	Si	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$	450	A
		$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + 2\text{N}_2\text{O}$	900	

Si ₃ N ₄	SiO ₂	SiCl ₂ H ₂ + NH ₃	~ 750	A
SiNH	SiO ₂	SiH ₄ + NH ₃ (plasma)	300	A
TiO ₂	Thạch anh	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ + O ₂	450	A
TiC	Thép	TiCl ₄ , CH ₄ , H ₂	1000	P
TiN	Thép	TiCl ₄ , N ₂ , H ₂	1000	P
BN	Thép	BCl ₃ , NH ₃ , H ₂	1000	P
TiB ₂	Thép	TiCl ₄ , BCl ₃ , H ₂	>800	P

Phản ứng lắng đọng tại đế bao gồm



Các ví dụ trước đây chỉ là số lượng nhỏ của tổng số màng và phản ứng lớp phủ lắng đọng đã được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm cũng như phát triển cho các ứng dụng thương mại.

5.3 NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC CỦA CVD

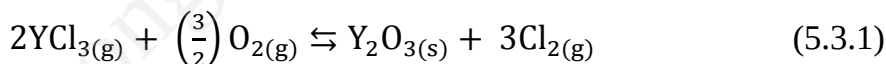
5.3.1 Phản ứng khả thi

Nhiệt động lực học có đề cập một số điểm quan trọng đối với CVD. Một điểm có thể coi là quan trọng nhất là nếu một phản ứng hóa học có thể xảy ra được không. Tại sao khi xác định phản ứng có thể tiến hành được, tính toán của nhiệt động lực học có thể cho biết thông tin về áp suất từng phần của những thể khí trong phản ứng và phương hướng vận chuyển trong những trường hợp phản ứng có thể thuận nghịch. Quan trọng là nó cho biết giới hạn trên cho những gì có thể xảy ra trong những điều kiện cụ thể. Nhiệt động học sẽ không cho biết thông tin về tốc độ của phản ứng và tốc độ phát triển của màng mỏng đã được hình thành. Những quá trình có thể tiến hành được trong nhiệt động học thường tiến hành với tốc độ chậm tại vì sự vận chuyển của hơi và giới hạn của phản ứng hơi - rắn, và có thể cho là không thể tiến hành được trong thực tế. Hơn nữa khi sử dụng nhiệt động học thì đã có ngụ ý là cân bằng hóa học đã được hoàn thành. Mặc dù có thể

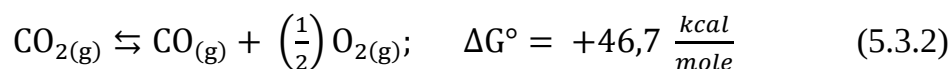
cho là phản ứng xảy ra trong một hệ kín, thông thường những phản ứng xảy ra trong một hệ mở, ở đó chất phản ứng và sản phẩm đều được liên tục thêm vào và lấy ra. Vì vậy, có thể coi CVD là một khoa học thực nghiệm với sự hỗ trợ của nhiệt động lực học.

Với điều kiện năng lượng tự do thay đổi ΔG có thể tính được từ sự thay đổi năng lượng tự do chuẩn ΔG^0 , nhiều hệ quả của nhiệt động lực đối với CVD có thể giải thích được. Ví dụ như nêu những yêu cầu cần thiết trong một phản ứng hóa học để có thể tạo ra màng mỏng đơn tinh thể đã trình bày ở chương 1. Trong trường hợp này, điều cần thiết là hạt nhân trở thành nguồn để bắt đầu phát triển thêm. Theo như lý thuyết cấu tạo hạt nhân, cần một giá trị năng lượng tự do âm nhỏ trên mỗi đơn vị thể tích ΔG_v để duy trì một tốc độ tạo mầm chậm của hạt nhân. Vì vậy, ΔG^0 nhận giá trị gần bằng không. Khi phản ứng này xảy ra sẽ xuất hiện một số lớn chất phản ứng và sản phẩm cùng một lúc. Nếu ΔG_v lớn thì cấu tạo của hạt nhân không đồng đều rất cao và có thể có sự cấu tạo của hạt nhân đồng đều nhưng có chất rắn trong pha khí. Động lực lớn để phản ứng hóa học thường tạo hình đa tinh thể trong trường hợp này.

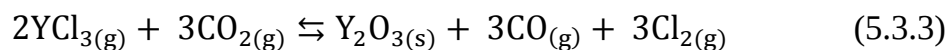
Ví dụ như chúng ta theo những bước thiết kế một lò phản ứng CVD để tạo ra màng Y_2O_3 tinh thể. Xét phản ứng



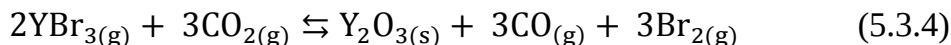
Ở nhiệt độ 1000 K, $\Delta G^0 = -59,4 \text{ kcal/mol}$, tương đương với $\log K = +13$. Phản ứng này quá xa về bên phải để chế tạo màng mỏng trong thực tế. Nếu clorua được thay bởi chất brom hoặc Iodua, thì tình hình càng tệ hơn. YBr_3 và YI_3 có thể cho rằng không ổn định bằng YCl_3 và làm cho ΔG^0 âm nhiều hơn nữa. Tình hình có thể cải thiện tốt hơn khi thêm một phản ứng pha khí có thể tạo ra ΔG^0 dương. Ví dụ như là



Và bây giờ phản ứng sẽ trở thành



và $\Delta G^0 = -59,4 + 3(46,7) = +80,7$ kcal/mol. Trạng thái cân bằng bây giờ xa về bên trái nhưng khi thay đổi YBr_3 và Br_2 với YCl_3 và Cl_2 chúng ta thay đổi dấu của ΔG^0 một lần nữa.

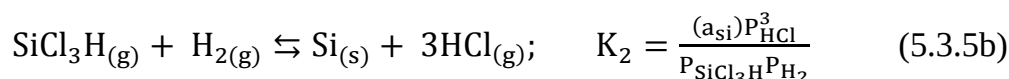
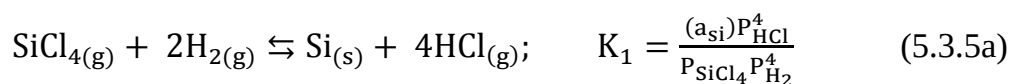


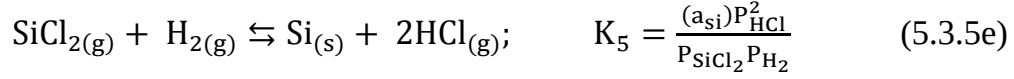
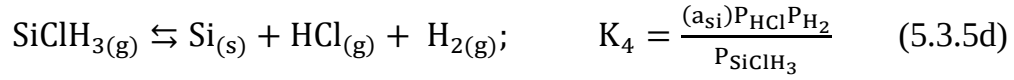
$\Delta G^0 = -27$ kcal/mole.

Mặc dù giá trị của ΔG^0 càng gần không là điều mong muốn, phản ứng này tạo áp suất riêng phần của YBr_3 bằng 10^{-2} atm khi áp suất tổng cộng là 2 atm. Ở chế độ áp suất này, trong các hệ khác đã có thấy sự phát triển. Xét theo sự sẵn có của YBr_3 trong trạng thái dưới dạng hơi và các vấn đề liên quan đến nhiệt độ hoạt động và cách xử lý của chất phản ứng và sản phẩm. Phương trình (5.3.4) có thể là phương trình tiềm năng cho sự phát triển màng thành công. Sự phân tích phản ứng hóa học cần có dữ liệu của nhiệt động lực.

5.3.2 Điều kiện cân bằng

Nhiệt động lực học có thể cung cấp cho chúng ta nhiều hơn là dự đoán liệu rằng phản ứng có xảy ra. Trong những trường hợp nhất định, nó có thể mang thông tin định lượng về các sự chuyển biến uhoạt động đặc trưng cho trạng thái cân bằng. Vấn đề được đề cập là đánh giá áp suất riêng phần hoặc nồng độ của loại liên quan trong lò phản ứng, các thành phần chất phản ứng và nhiệt độ phản ứng được cho. Trong thực tế, việc tính toán thường phức tạp hơn hình dung ban đầu, bởi vì phân tích phổ hoạt động của các lò phản ứng thật đáng ngạc nhiên, sự hiện diện của các loại không mong muốn cần phải phá hủy. Ví dụ, trong công nghệ lắng đọng quan trọng của màng Si, ít nhất tám hợp chất khí được xác định để giảm chlorosilanes. Hệ thống Si-Cl-H được nghiên cứu nhiều, và các ví dụ sau đây minh họa cho phương pháp tính toán. Các chất hóa học phong phú nhất trong hệ thống này là SiCl_4 , SiCl_3H , SiCl_2H_2 , SiClH_3 , SiH_4 , SiCl_2 , HCl , và H_2 . Tám loại khí được kết nối bởi sáu phương trình cân bằng hóa học sau đây:





Các hoạt tính của Si rắn, a_{Si} , được lấy thống nhất

Để giải quyết tám áp suất riêng phần không rõ, chúng ta cần thêm hai phương trình liên hệ với các đại lượng. Việc đầu tiên là chỉ ra áp suất tổng cộng trong lò phản ứng, cái bằng tổng của các áp suất riêng phần đơn lẻ, được cố định, tại 1 atm. Vì thế,

$$P_{\text{SiCl}_4} + P_{\text{SiCl}_3\text{H}} + P_{\text{SiCl}_2\text{H}_2} + P_{\text{SiClH}_3} + P_{\text{SiH}_4} + P_{\text{SiCl}_2} + P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2} = 1 \quad (5.3.6)$$

Các phương trình cuối cùng liên quan đến tỷ lệ mol Cl/H, có thể xem là cố định nếu nguyên tử Cl hoặc H không được thêm vào hoặc lấy ra từ hệ. Vì thế,

$$\left(\frac{\text{Cl}}{\text{H}}\right) = \frac{4P_{\text{SiCl}_4} + 3P_{\text{SiCl}_3\text{H}} + 2P_{\text{SiCl}_2\text{H}_2} + 2P_{\text{SiCl}_2} + P_{\text{SiClH}_3} + P_{\text{HCl}}}{2P_{\text{H}_2} + P_{\text{SiCl}_3\text{H}} + 2P_{\text{SiCl}_2\text{H}_2} + 3P_{\text{SiClH}_3} + P_{\text{HCl}} + 4P_{\text{SiH}_4}} \quad (5.3.7)$$

Tỷ số đại diện cho tổng số lượng Cl trong hệ và bằng tổng của Cl được góp bởi mỗi loại. Ví dụ, khối lượng của Cl trong SiCl_4 được cho bởi $m_{\text{Cl}} = 4M_{\text{Cl}}(m_{\text{SiCl}_4}/M_{\text{SiCl}_4})$, với m và M lần lượt là khối lượng và trọng lượng phân tử. Nhưng dựa vào định luật khí lý tưởng, ta có

$$\frac{m_{\text{SiCl}_4}}{M_{\text{SiCl}_4}} = \frac{P_{\text{SiCl}_4}V}{RT}$$

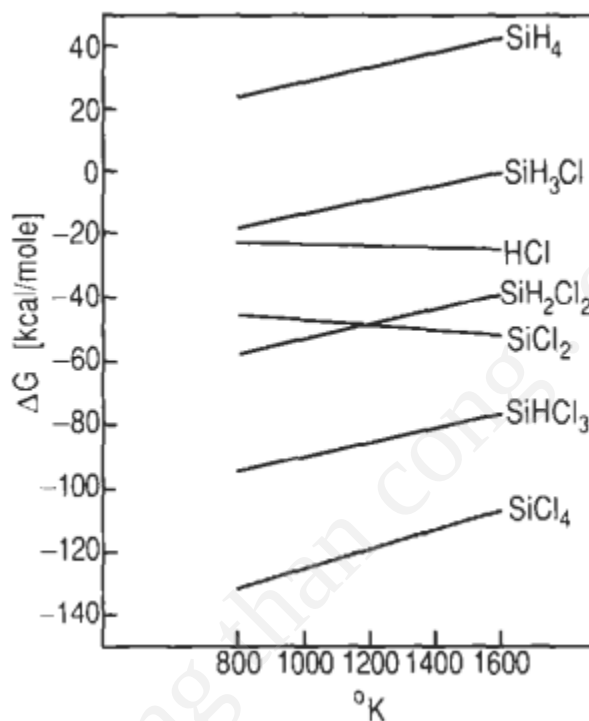
Và vì thế,

$$\text{Số lượng mol của Cl} = \frac{m_{\text{Cl}}}{M_{\text{Cl}}} = \frac{4P_{\text{SiCl}_4}V}{RT}$$

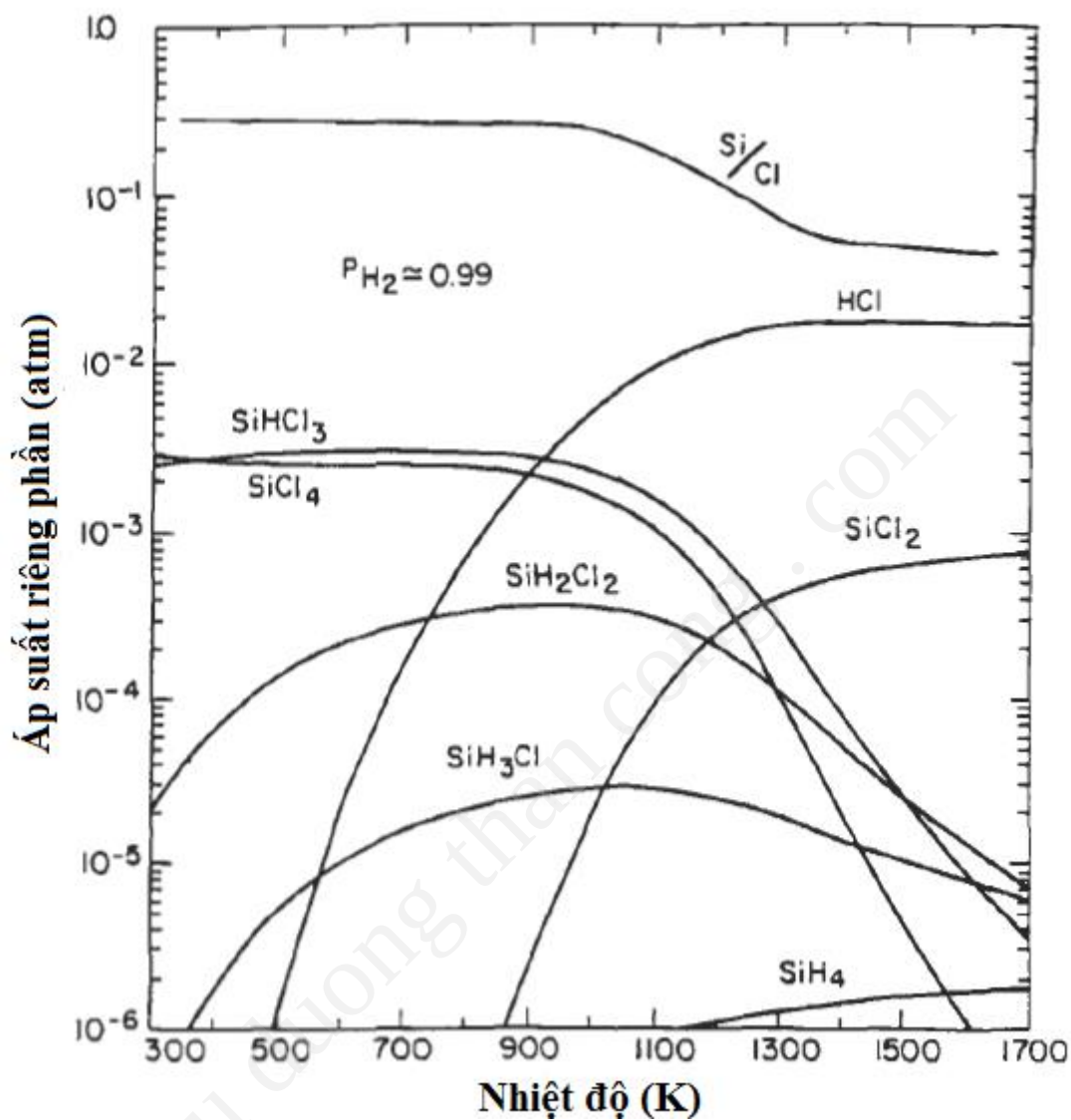
Tương tự như vậy, đối với tất cả điều kiện tỷ số và mẫu số.

Yếu tố chung V/RT , liên quan đến thể tích V và nhiệt độ T của lò phản ứng, triệt tiêu, và tất cả những gì còn lại được cho bởi phương trình (5.3.7). Hiện nay, có tám phương trình độc lập liên quan tám áp suất riêng phần không rõ, có thể được xác định ít nhất về mặt nguyên tắc. Đầu tiên, mặc dù các hằng số cân bằng độc lập K_i phải được xác định, và

điều này đòi hỏi khi cần phải tính toán nhiệt động lực học. Giá trị của K_i là cố định và được xác định bởi T và ΔG^0 . Mỗi đường đại diện cho phương trình $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, từ đó ΔH^0 , ΔS^0 và ΔG^0 có thể được tính toán cho các hợp chất ở nhiệt độ bất kì. Ví dụ, xét các phản ứng hình thành SiCl_4 và HCl tại 1500 K.



Hình 5.4. Năng lượng tự do hình thành các khí quan trọng trong hệ thống Si-Cl-H trong khoảng nhiệt độ từ 800-1600K



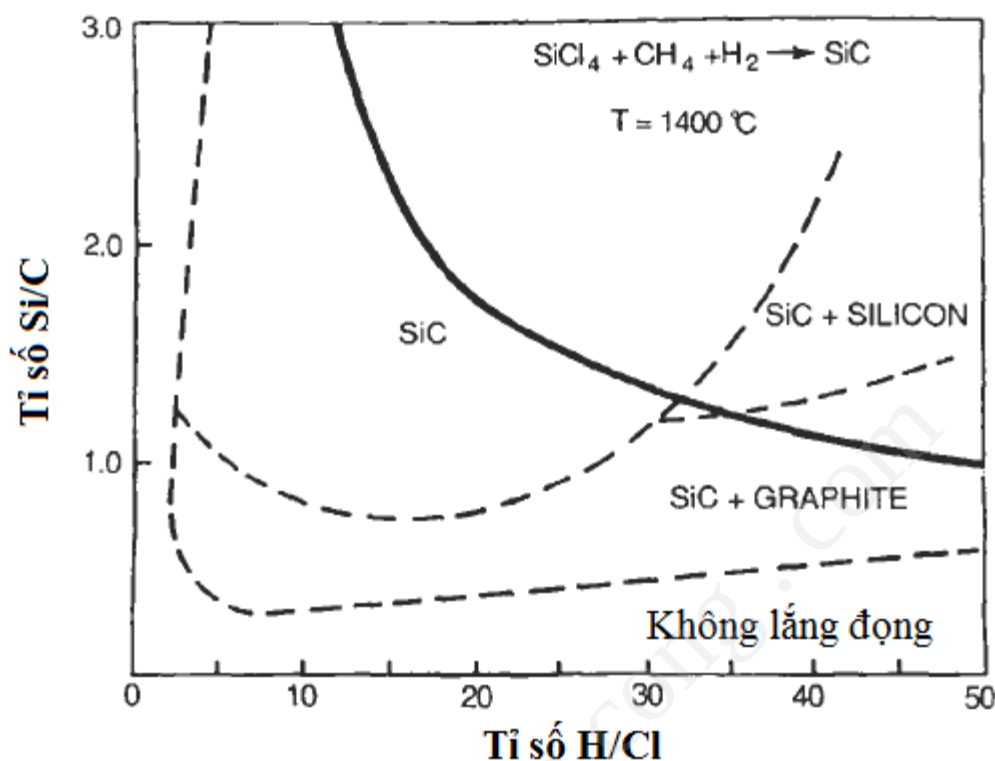
Hình 5.5. Thành phần của pha khí theo nhiệt độ lò phản ứng. Áp suất tổng = 1 atm, Cl/H = 0.01.

Từ hình 5.4,



Do đó $K_t = \exp[-6000/(1.99)1500] = 0.13$, và tương tự cho các giá trị khác của K . Các kết quả tính toán được thể hiện trong *hình 5.5* cho một tỷ lệ mol của $[Cl/H] = 0.01$, đó là điều kiện điển hình sử dụng để lắng đọng epitaxy của Si. Thông qua việc sử dụng một phương trình tương tự (5.3.7) tỷ lệ mol của $[Si/Cl]$ đã thu được và được vẽ trong sơ đồ tương tự. Nhiệt độ hoạt động của một lò phản ứng trong vùng lân cận 1400 K được đề nghị bởi vì hàm lượng Si trong pha khí bị giảm thiểu. Nhiệt độ như vậy được sử dụng trong thực tế. Tính toán tương tự cũng đã được thực hiện cho các trường hợp $[Cl/H] = 0.1$, là điển hình của điều kiện lắng đọng ưu tiên của Si đa tinh thể. Tại nhiệt độ tương đương, tỷ lệ $[Si/C]$ cao hơn lắng đọng epitaxy thu được, phản ánh nồng độ khí Si lớn hơn trong tăng trưởng đa tinh thể. Trong các trường hợp, hydro là dồi dào nhất trong pha khí.

Phân tích nhiệt động lực học các loại tương tự liên quan đến phương trình phi tuyến tính đồng thời đã được thực hiện trong một loạt hệ thống các chất bán dẫn, oxit, nitride và carbide. Như một ví dụ thứ hai, xét sự lắng đọng của silic cacbua sử dụng 2 nguồn khí độc lập CH_4 và $SiCl_4$. Những phản ứng xảy ra theo phương trình (5.2.9). Hiện nay có bốn loại nguyên tử (C, Cl, H và Si) thay vì ba cho sự lắng đọng của Si. Quy tắc pha Gibbs có thể hữu ích trong phân tích trường hợp này. Bởi vì $n = 4$ và $\psi = 2$ (SiC rắn và khí), $f = 4$. Điều này cho thấy, ngoài việc thay đổi nhiệt độ và áp suất lò phản ứng, thì cần thiết để xác định hai tỷ lệ mol đặt vào (tức là $[H/Cl]$, $[Si/C]$) để xác định hệ thống duy nhất. Các kết quả của sự phân tích nhiệt động lực được mô tả trong *hình 5.6* dự đoán rằng SiC cân bằng hóa học sẽ tạo nên sự kết hợp của H/Cl và Si/C rơi vào đường đậm. Trong thực tế, SiC có thể được tổng hợp trong một phạm vi khá rộng của tỷ lệ khí đầu vào tại 1400 °C, như đã thấy trong xác định thực nghiệm “giản đồ pha”.



Hình 5.6. Sơ đồ các sản phẩm phân hủy với các tỷ lệ [Si/C] và [H/Cl] tại 1400°C

5.4 SỰ VẬN CHUYỂN KHÍ

Sự vận chuyển khí là quá trình mà theo đó dòng chảy của các loại chất dễ bay hơi từ các phần khác nhau của lò phản ứng. Điều này thì quan trọng để hiểu về hiện tượng vận chuyển khí trong hệ CVD bởi các lí do sau:

1. Sự đồng nhất độ dày lớp phủ hoặc màng lắng đọng phụ thuộc vào sự cung cấp đủ số lượng chất phản ứng đến tất cả bề mặt đế.
2. Tốc độ lắng đọng cao phụ thuộc vào sự tối ưu hóa lưu lượng chất phản ứng qua hệ và đến đế.
3. Sử dụng hiệu quả hơn các khí quá trình có thể đạt được kết quả.
4. Các mô hình máy tính của các quá trình CVD có thể tạo điều kiện cho phép cải tiến lò phản ứng và khả năng dự đoán tốt hơn đối với hiệu suất.

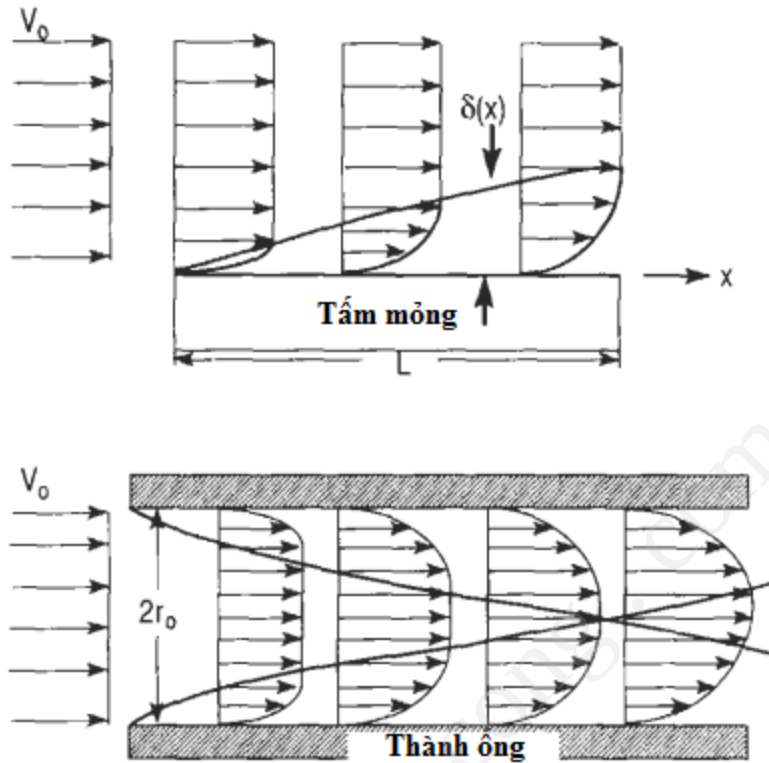
Ngay từ đầu, điều quan trọng là phải phân biệt giữa các quá trình khuếch tán và lưu lượng chính trong chất khí. Khuếch tán liên quan đến sự chuyển động của các nguyên tử

hoặc các phân tử, trong khi các quá trình vận chuyển lại liên quan số lượng lớn các nguyên tử/ phân tử, chẳng hạn như dòng chảy nhớt hay đối lưu, các phần của sự di chuyển khí nói chung. Các lực truyền động khác nhau và dẫn đến xác định phương trình vận chuyển và mô tả hai loại chính của dòng khí.

5.4.1 Dòng chảy nhớt

Chế độ dòng chảy nhớt là có tác dụng khi sự vận chuyển khí xảy ra tại áp suất xấp xỉ 0,01 atm và ở bên trong các lò phản ứng có kích thước điển hình. Đây cũng là phạm vi áp suất đặc trưng của các hệ CVD. Tại vận tốc dòng chảy điển hình hàng chục cm/s, các chất khí phản ứng biểu hiện cái được biết như dòng chảy tầng tằm hoặc luồng. Các lý thuyết về cơ học chất lỏng cung cấp một bức tranh về những gì xảy ra dưới điều kiện như vậy. Chúng tôi sẽ xem xét các vấn đề dòng chảy đơn giản nhất – đó là dòng chảy song song với một tấm phẳng.

Như thể hiện ở hình 5.7, vận tốc dòng chảy có giá trị không đổi u_0 , nhưng chỉ trước khi tác động đến cạnh trên của tấm phẳng. Tuy nhiên, do sự phát triển dòng chảy, gradients vận tốc phải hình thành do có khí bám vào tấm phẳng. Xa hơn, vận tốc vẫn không đổi, nhưng giảm nhanh xuống 0 tại bề mặt của tấm phẳng, tạo nên một lớp biên. Sự phát triển sau đó với khoảng cách dọc theo tấm và có bề dày $\delta(x)$ được đưa ra bởi $\delta(x) = 5x/\sqrt{Re_x}$, tại đó Re_x là số Reynolds, được xác định là $Re_x = u_0 \rho x / \eta$. Các đại lượng η và ρ lần lượt là độ nhớt và mật độ khí. Chú ý rằng độ nhớt cơ bản thiết lập các lực nhớt ma sát làm giảm tốc độ khí tại bề mặt tấm.



Hình 5.7. Mô hình dòng chảy khí Laminar (thành từng lớp): (trên cùng) dòng chảy qua tấm phẳng; (phía dưới) dòng chảy qua ống tròn.

Độ dày tấm biên trung bình trên toàn bộ tấm là

$$\bar{\delta} = \frac{1}{L} \int_0^L \delta(x) dx = \frac{10}{3} \frac{L\sqrt{\eta}}{\sqrt{v_0\rho L}} = \frac{10}{3} \frac{L}{\sqrt{Re_L}} \quad (5.4.1)$$

tại Re_L được xác định là $Re_L = \frac{\rho v_0 L}{\eta}$. Bởi vì cả khí phản ứng và khí sản phẩm phải đi qua các lớp biên phân chia dòng chảy laminar và lớp phủ màng, giá trị nhỏ của $\bar{\delta}$ là mong muốn trong việc tăng cường tốc độ vận chuyển khối lượng. Điều này gần như có thể đạt được bằng cách tăng tốc độ dòng khí (v_0), đồng nghĩa với việc làm tăng giá trị của Re . Giá trị tiêu biểu của Re trong các lò phản ứng CVD với phạm vi lên tới hàng trăm. Tuy nhiên, nếu Re vượt quá khoảng 2100, thì một sự chuyển tiếp từ dòng chảy lớp thành dòng chảy xoáy xảy ra. Kết quả là các dòng xoáy khí hỗn độn và sự xoáy không có lợi cho sự phát triển màng có khuyết tật đồng nhất.

Bây giờ xem xét dòng khí qua một ống tiết diện tròn. Vận tốc dòng chảy hướng trục không đổi ban đầu bị thay đổi sau khi khí đi vào ống. Lớp biên xuất hiện ở các vách và phát triển khoảng cách dọc theo ống, như mô tả trong hình 5.7. Số Reynolds được cho bởi $\frac{2\rho v_o r_o}{\eta}$ tại r_o là bán kính của ống. Ngoài ra, chiều dài đi vào tới hạn đã biết $L_e \approx 0.07 r_o Re$, dòng chảy phát triển hoàn toàn và vận tốc không thay đổi lâu hơn. Tại thời điểm này, các lớp biên xung quanh chu vi ống hợp nhất, và toàn bộ mặt cắt ngang bao gồm “lớp biên”. Dòng chảy hướng trục được mô tả bởi mối quan hệ Hagen – Poiseuille

$$\dot{V} = \frac{\pi r_o^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} \frac{cm^3}{s} \quad (5.4.2)$$

tại $\dot{V}$ là tốc độ dòng chảy theo thể tích và $\frac{\Delta P}{\Delta x}$ là gradient áp suất động cho dòng chảy nhớt. Tốc độ dòng chảy thể tích được định nghĩa là thể tích khí di chuyển mỗi đơn vị thời gian qua mặt cắt ngang và liên quan đến vận tốc khí trung bình $\bar{v}$ bởi $\dot{V} = \pi r_o^2 \bar{v}$. Trong ống, vận tốc khí $\bar{v}$. (x) giả định một mặt cắt parabol như một hàm của khoảng cách r từ tâm, được đưa ra bởi $\bar{v}$. (r) = $v_{\max} (1 - r^2/r_o^2)$, tại $v_{\max}$ là vận tốc khí tối đa. Thông lượng khí J được cho bởi nồng độ của sản phẩm và vận tốc mà nó di chuyển:

$$J_i = C_i \bar{v}_i \quad (5.4.3)$$

Sau đó, thay thế $C_i = P_i/RT$ từ định luật khí lý tưởng, và $\bar{v}_i = \frac{\dot{V}}{\pi r_o^2}$ chúng ta có

$$J_i = \frac{P_i}{RT} \frac{r_o^2}{8\eta} \frac{\Delta P_i}{\Delta x} \quad (5.4.4)$$

Dòng nhớt được đặc trưng bởi hệ số nhớt η . Theo lý thuyết động học về các khí dự đoán rằng η thay đổi theo nhiệt độ $T^{1/2}$ nhưng độc lập với áp suất. Các dữ liệu thực nghiệm xác minh sự thiếu áp suất tại không khí là nhỏ nhất, nhưng chỉ ra rằng η thay đổi theo T^n , với n có giá trị ở giữa 0,6 và 1,0. Độ nhớt khí thường dao động giữa 0,01 (cP) tại 0 °C và 0,1 cP tại 1000 °C (1 poise = $1 \frac{dyn}{s.cm^2}$.)

5.4.2 Khuếch tán

Hiện tượng khuếch tán xảy ra trong chất khí và chất lỏng cũng như trong chất rắn. Nếu có hai khí khác nhau ban đầu được tách ra và sau đó cho phép trộn lẫn, mỗi khí sẽ di chuyển từ vùng có nồng độ cao xuống vùng có nồng độ thấp hơn, do đó làm tăng entropy của hệ thống. Quá trình xảy ra như vậy được gọi là khuếch tán và được đặc trưng bởi định luật Fick. Thuyết động học cơ bản của khí dự đoán hệ số khuếch tán D phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ như $D \sim T^{3/2}/P$. Do đó, thông thường D trong khí được tính

$$D = D_o \frac{P_o}{P} \left(\frac{T}{T_o}\right)^n \quad (5.4.5)$$

trong đó, n là nghiệm tìm thấy xấp xỉ 1,8. Đại lượng D_o , giá trị D được đo ở nhiệt độ T_o (273 K) và áp suất P_o (1 atm), phụ thuộc vào sự kết hợp khí trong các bài tập. Giá trị D_o tiêu biểu tại nhiệt độ của bước nhảy trong khoảng 0,1 – 10 cm²/s và có nhiều thứ tự cường độ cao hơn so với ngay cả giá trị lớn nhất của khuếch tán trong chất rắn. Nếu thành phần khí pha loãng vừa phải thì áp dụng định luật khí lý tưởng: $C = P/RT$ và phương trình mật độ dòng có thể được thể hiện tương đương bởi

$$J_i = - \frac{D}{RT} \frac{dP_i}{dx} \quad (5.4.6)$$

Công thức này có thể được áp dụng cho sự khuếch tán của khí qua lớp biên không lưu thông với độ dày δ tiếp giáp với đế. Thông lượng được cho bởi

$$J_i = - \frac{D(P_i - P_{i0})}{\delta RT} \quad (5.4.7)$$

Tại đây P_i là áp suất hơi trong khí chính và P_{i0} là áp suất hơi tại bề mặt.

Bởi vì D thay đổi tỉ nghịch với áp suất, tốc độ di chuyển khối khí có thể được tăng cường bằng cách giảm áp suất trong lò phản ứng. Lợi ích thực tế là thực hiện được trong hệ thống CVD áp suất thấp (gọi tắt là LPCVD), hiện nay đã được sử dụng rộng rãi trong chế tạo bán dẫn.

Như một ví dụ tích hợp cả nhiệt động học và khuếch tán trong quá trình CVD, xem xét sự lắng đọng của màng CdTe bởi sự vận chuyển hơi khoảng cách đều nhau (CSVST). Trong quá trình này, khối lượng được chuyển từ nguồn CdTe rắn tại nhiệt độ T_1 ở một khoảng cách rất ngắn l (thường là 1 mm) từ đế được duy trì tại T_2 ($T_1 > T_2$). Để thiết lập các điều kiện cần thiết để thu được dấu hiệu của tốc độ tăng trưởng màng, chúng tôi giả

định rằng trạng thái cân bằng hóa học chiếm ưu thế tại các nhiệt độ tương ứng. Các phản ứng cơ bản là



mà $\Delta G = 68,64 - 44,94 \times 10^{-3}T$ kcal/mol. Vì vậy, các phương trình

$$P_{Cd}(T_1)P_{Te_2}^{\frac{1}{2}}(T_1) = \exp - \frac{\Delta G(T_1)}{RT_1} = K(T_1) \quad (5.4.9a)$$

$$P_{Cd}(T_2)P_{Te_2}^{\frac{1}{2}}(T_2) = \exp - \frac{\Delta G(T_2)}{RT_2} = K(T_2) \quad (5.4.9b)$$

thể hiện sự cân bằng tại nguồn và đế. Nếu nồng độ của các pha khí thay đổi tuyến tính với khoảng cách, các lưu lượng khối lượng riêng biệt (theo đơn vị mol/cm².s) được thể hiện bởi

$$J_{Cd} = \frac{D_{Cd}}{l} \left(\frac{P_{Cd}(T_1)}{RT_1} - \frac{P_{Cd}(T_2)}{RT_2} \right), \quad (5.4.10a)$$

$$J_{Te_2} = \frac{D_{Te_2}}{l} \left(\frac{P_{Te_2}(T_1)}{RT_1} - \frac{P_{Te_2}(T_2)}{RT_2} \right). \quad (5.4.10b)$$

Lưu ý việc sử dụng định luật khí lý tưởng và loại bỏ sự phụ thuộc nhiệt độ của D. Duy trì các yêu cầu phép tính hợp thức rằng

$$J_{Cd} = 2J_{Te_2} \quad (5.4.11)$$

hệ số “2” phát sinh bởi vì Te₂ là dimer. Tốc độ tăng trưởng màng thu được từ quan hệ:

$$\dot{G} \left(\frac{\mu m}{min} \right) = \frac{J_{Cd} M_{CdTe} (60 \times 10^4)}{\rho}, \quad (5.4.12)$$

trong đó, M và ρ lần lượt là khối lượng mol và mật độ của CdTe. Nếu T₁ trội hơn T₂ gần 100 °C, thì $P_i(T_1) \gg P_i(T_2)$, tại i nhắc đến cả Cd và Te₂. Bằng cách bỏ qua các điều kiện T₂ trong phương trình 5.4.10a và b, chúng ta viết

$$\frac{P_{Cd}(T_1)}{P_{Te_2}(T_1)} = \frac{2D_{Te_2}}{D_{Cd}} = 1,1 \quad (5.4.13)$$

Giá trị của 1,1 có nguồn gốc từ lý thuyết động học của khí, trong đó cho thấy rằng $D_{Cd} = 1,85D_{Te_2}$ trong môi trường H₂, He, hoặc Ar. Phương trình (5.4.9), (5.4.10), (5.4.11) và (5.4.13) cho phép tất cả các áp suất riêng phần được xác định. Bằng sự hiểu biết giá trị của D_{Cd} hoặc D_{Te₂}, G có thể được đánh giá.

5.4.3 Hiện tượng đối lưu

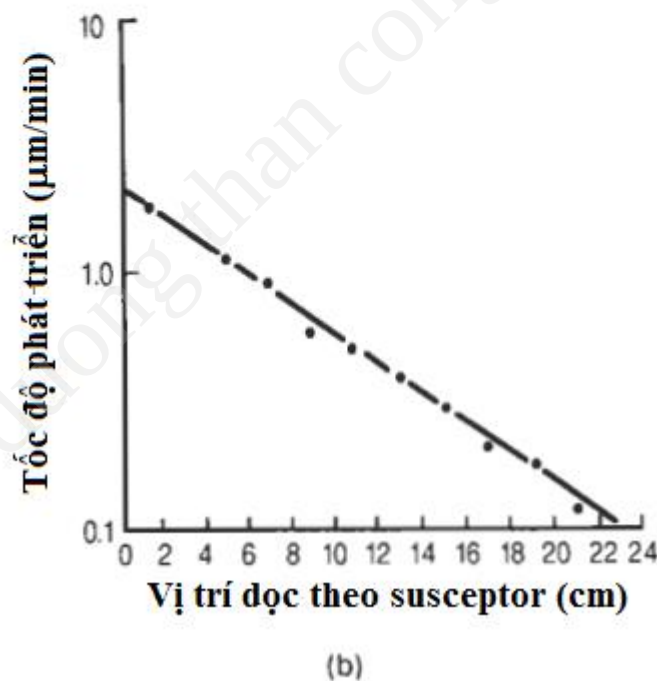
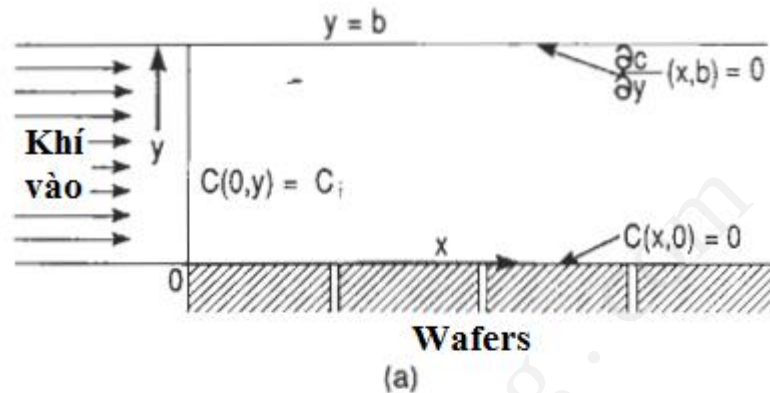
Hiện tượng đối lưu là một quá trình dòng khí chính có thể phân biệt với cả hiện tượng khuếch tán và dòng chảy nhớt. Trong khi đó, sự khuếch tán khí liên quan đến sự chuyển động thống kê của các nguyên tử và phân tử do gradient nồng độ, đối lưu xuất hiện từ các phản ứng do lực hấp dẫn, lực ly tâm, lực điện và lực từ. Điều này được thể hiện trong các lò phản ứng CVD khi có mật độ khí hoặc gradient nhiệt độ thẳng đứng. Một ví dụ quan trọng xảy ra trong lò phản ứng tường lạnh như mô tả trong *hình 5.8*, tại nơi susceptors (“susceptor”: là một vật liệu được dùng để hấp thụ năng lượng điện - từ trường và chuyển đổi nó thành nhiệt) được làm nóng được bao quanh phía trên với các bức tường lạnh. Các khí lạnh hơn, đậm đặc hơn nằm ở phía trên khí nóng và ít đậm đặc hơn. Sự bất ổn định đối lưu hợp lực gây ra sự đổi hướng của khí bởi hiệu ứng “lực đẩy”. Sau đó, sự tương tác phức tạp của khối lượng và sự truyền nhiệt dùng để làm giảm cả mật độ và gradient nhiệt độ trong hệ thống. Một ví dụ khác của dòng đối lưu xảy ra trong hai vùng nhiệt độ, lò phản ứng theo chiều dọc. Trong quá trình không tỷ lệ được xem xét trước đây, thì không quan trọng dù là vùng nóng hơn nằm theo qui luật tự nhiên ở trên hoặc ở dưới vùng lạnh tính tới thời điểm này thì nhiệt động lực học được quan tâm hơn. Nhưng sự khảo sát dòng khí có hiệu quả ưu tiên cho vị trí vùng lạnh ở trên để tăng cường lưu thông khí như *hình 2.22*.

Lưu ý rằng sự tăng trưởng màng bị giới hạn bởi thông lượng vận chuyển khối lượng nhớt, khuếch tán và đối lưu, trong đó, lần lượt được điều khiển bởi gradient áp suất khí.

5.5 ĐỘNG HỌC TĂNG TRƯỞNG

Một cách tiếp cận đơn giản và có liên quan đến việc phân tích sự tăng trưởng epitaxi của Si trong lò phản ứng nằm ngang được xem xét. Cụ thể, chúng ta thường quan tâm về sự hiểu biết quá trình lắng đọng sẽ đồng đều như thế nào khi là một hàm theo khoảng cách dọc theo lò phản ứng. Mặc dù phản ứng đặc trưng được xem xét là sự khử hydro của chlorosilane, cũng như có thể được áp dụng rộng rãi đến các quá trình CVD còn lại. Trong quá trình này, cấu hình lò phản ứng được biểu diễn trong *hình 5.8a* và kèm theo giả định:

1. Khí có thành phần vận tốc bảo toàn theo trục ống.
2. Hệ chung có nhiệt độ bảo toàn.
3. Lò phản ứng nở rộng 1 khoảng cách lớn theo hướng z để giảm đi 1 hướng của hai hướng.



Hình 5.8. a) Hình học lò phản ứng nằm ngang; b) Các biến của tỉ lệ tăng trưởng với vị trí dọc theo susceptor. Các điều kiện lò phản ứng : $\bar{v} = 7,5$ cm/giây, $b = 1,4$ cm, $T = 1200^\circ\text{C}$, và $C_1 = 3,1 \times 10^{-5}$ g/cm³.

Dòng khí được xử lý đơn giản bởi giả định thông lượng khối lượng vector J ở bất kỳ điểm nào được tạo thành từ 2 dạng:

$$J = C(x, y)\bar{v} - D\nabla C(x, y) \quad (5.5.1)$$

Dạng thứ nhất đại diện cho dòng khối nhớt (plug) nơi nguồn nồng độ $C(x, y)$ di chuyển như một cái lỗ có vận tốc trôi $\bar{v}$. Dạng thứ hai là do sự khuếch tán của các phân tử khí độc lập, với sự khuếch tán D , dọc theo các thành phần nồng độ. Bởi vì sự khuếch tán 2 chiều có liên quan, cả thành phần x, y của ∇C phải được xem xét.

Bằng việc đưa sự khác nhau của thông lượng khối lượng vào và ra khỏi thể tích ban đầu và lập phương trình cho sự tích tụ khối lượng mà ta đạt được;

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y)}{\partial y^2} \right) - \bar{v} \frac{\partial C(x, y)}{\partial x} \quad (5.5.2)$$

Chỉ có các giải pháp ổn định được quan tâm, vì thế $\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = 0$. Phương trình hệ quả là có 3 điều kiện:

$$C = 0 \quad \text{khi } y = 0, x > 0. \quad (5.5.3a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0 \quad \text{khi } y = b, x \geq 0. \quad (5.5.3b)$$

$$C = C_1 \quad \text{tại } x = 0, b \geq y \geq 0. \quad (5.5.3c)$$

Điều kiện đầu tiên giả định rằng phản ứng hóa học hoàn toàn trên bề mặt để $y=0$ và vì thế, nồng độ của Si chứa khí nguồn là zero ở đây. Điều kiện thứ hai chỉ ra không có lưới thông lượng khối lượng khuếch tán ở phía trên lò phản ứng. Các phân tử khí tác động đến trên bề mặt $y=b$ chủ yếu đối phản hồi ngược vào trong hệ. Điều kiện biên cuối chỉ ra nồng độ khí của nguồn vào là C_i , hằng số.

Phương trình (5.5.2) và (5.5.3) đặc trưng cho các giá trị biên, và các kỹ thuật nổi tiếng của các phương trình thành phần khác nhau mà có liên quan đến sự tách nhiều biến hoặc các phương pháp biến đổi Laplace cho ra một lời giải:

$$C(x, y) = \frac{4C_i}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \left[(2n+1) \frac{\pi y}{2b} \right] \times \exp \left\{ \frac{\bar{v}}{D} - \sqrt{\frac{\bar{v}^2}{D^2} + (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{b^2}} \right\} x \quad (5.5.4)$$

Để đạt được các dạng sử dụng sẵn có hơn của giải pháp này, giả định như là 1 khoảng ước lượng đầu tiên có $\bar{v}b \geq Dx$ Ngoại trừ cho các khoảng cách ngắn trong lò phản ứng

hoặc các giá trị nhỏ của x , chỉ có dạng đầu tiên trong dãy cần được giữ lại. Đơn giản cho được kết quả:

$$C(x, y) = \frac{4C_i}{\pi} \sin\left(\frac{\pi y}{2b}\right) \exp - \frac{\pi^2 D x}{4\bar{v} b^2} \quad (5.5.5)$$

Thông lượng của khí nguồn đến bề mặt để được cho bởi:

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{g}{cm^2 sec} \quad (5.5.6)$$

Tỉ lệ tăng trưởng lắng đọng lực tổng hợp $G(x)$ liên quan đến $J(x)$ qua các hằng số vật liệu đơn giản bởi:

$$\dot{G}(x) = \frac{M_{Si}}{\rho M_s} J(x) \frac{cm}{sec} \quad (5.5.7)$$

Có M_{Si} và M_s là các khối lượng phân tử của Si và khí nguồn, và ρ là mật độ Si. Kết hợp phương trình (5.5.4) – (5.5.6) cho ra:

$$\dot{G}(x) = \frac{2C_i 2M_{Si}}{b\rho M_s} D \exp - \frac{\pi^2 D x}{4\bar{v} b^2} \quad (5.5.8)$$

Các giá trị của D , $\bar{v}$ và C_i là các yếu tố xét kỹ lưỡng mà thuộc về ý nghĩa nhiệt độ của lò phản ứng (T).

5.5.1 Sự phụ thuộc nhiệt độ

Động học của sự tăng trưởng màng được đề xuất bởi Grove cho biết về ảnh hưởng của nhiệt độ. Điều cần thiết của mô hình đơn giản này được biểu diễn trong hình 5.9, cho thấy môi trường trong vùng lân cận của mặt cắt màng tăng trưởng khí. Có 1 sự giảm xuống xảy ra các chất phản ứng từ C_g trong khối khí đến C_s tại mặt cắt. Thông lượng khối lượng tương ứng được cho bởi:

$$J_{gs} = h_g(C_g - C_s), \quad (5.5.9)$$

Có h_g là hệ số chuyển đổi năng lượng pha khí, được xác định sau. Thông lượng tiêu thụ bởi phản ứng xảy ra tại bề mặt của màng tăng trưởng khoảng:

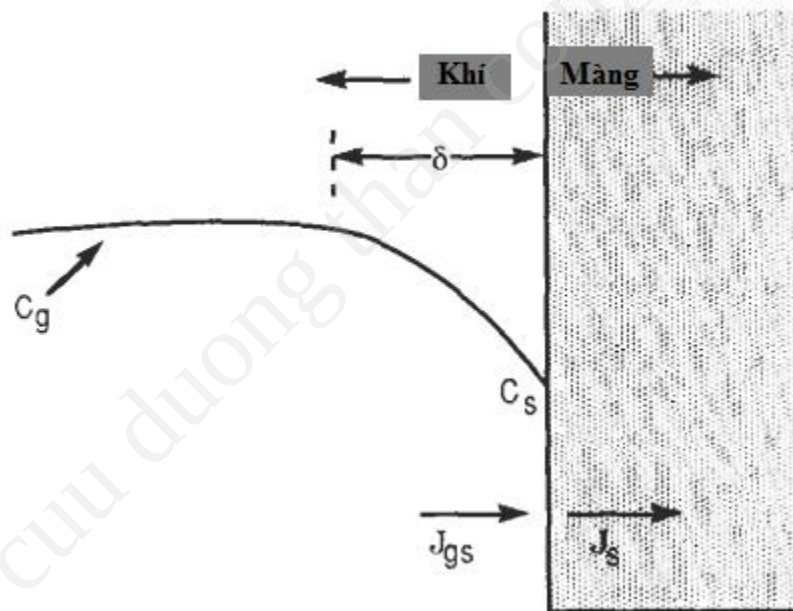
$$J_s = k_s C_s, \quad \text{a} \quad (5.5.10)$$

Có động học trật tự đầu tiên được giả định, và k_s là hằng số tỉ lệ cho bề mặt phản ứng. Trong trạng thái bền vững $J_{gs} = J_s$

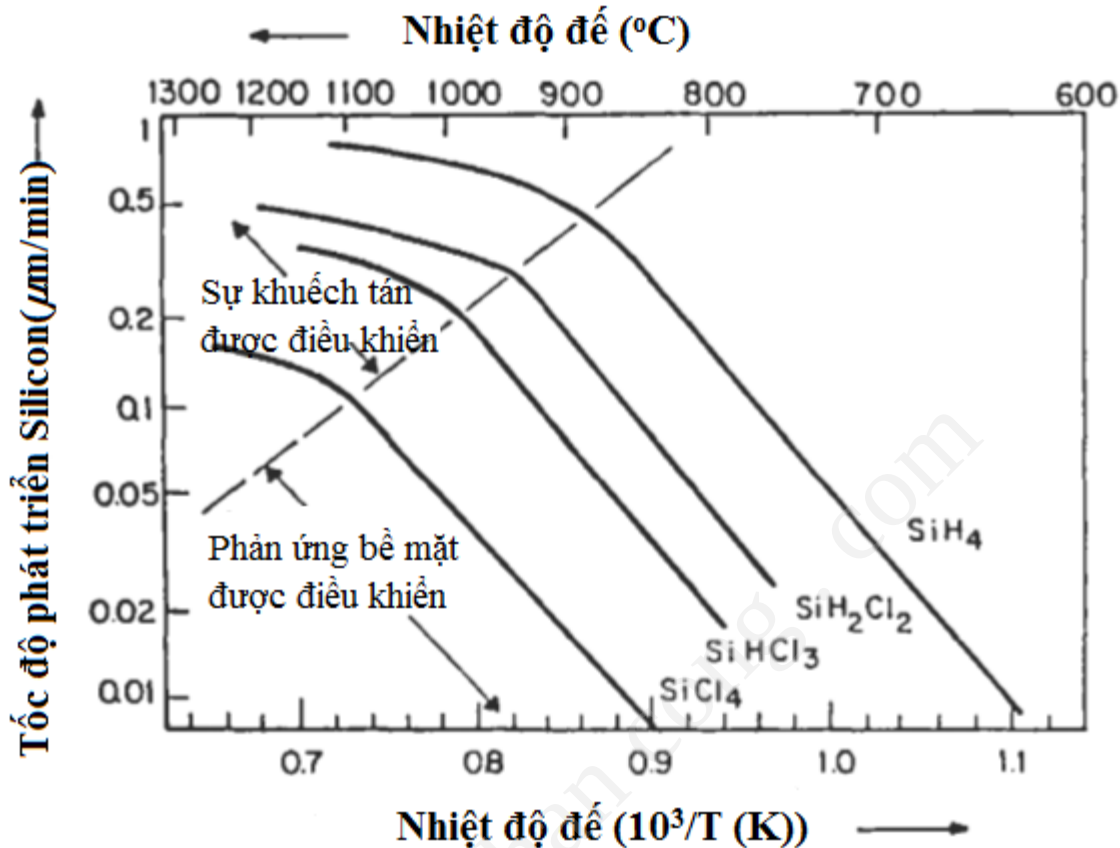
$$C_s = \frac{C_g}{1 + \frac{k_s}{h_g}} \quad (5.5.11)$$

Công thức này dự đoán nồng độ bề mặt giảm đến mức “0” nếu $k_s \gg h_g$, điều kiện đề cập đến như sự kiểm soát chuyển đổi năng lượng. Trong trường hợp này, khí thấp vận chuyển qua lớp biên giới hạn phản ứng bề mặt nhanh.

Trái lại, sự kiểm soát phản ứng bề mặt chiếm nơi có $k_s \gg h_g$, trong trường hợp C_s tiếp cận C_g . Phản ứng bề mặt ở đây rất chậm dù cho có sẵn khí phản ứng hiệu dụng. Tỉ lệ tăng trưởng màng G được cho bởi $G = J_s/N_0$, có N_0 là mật độ nguyên tử hoặc số lượng nguyên tử gắn kết chặt chẽ



Hình 5.9. Mô hình quá trình tăng trưởng. Các dòng khí bình thường với mặt phẳng của giấy.



Hình 5.10. Tốc độ lắng đọng của Si từ bốn khí tiền chất khác nhau như một hàm của nhiệt độ.

$$\dot{G} = \frac{k_s h_g C_g}{k_s + h_g N_0} \quad (5.5.12)$$

Sự phụ thuộc nhiệt độ của G dựa trên các tính chất của k_s và h_g . Một biểu hiện yếu tố Boltzman chiếm ưu thế sự phụ thuộc nhiệt độ của k_s , ví dụ, $k_s \sim \exp - \frac{E}{RT}$, E là năng lượng kích hoạt đặc trưng có liên quan. So sánh phương trình (5.4.7) và (5.5.9) chứng tỏ h_g có liên quan đến $\frac{D}{\delta}$. Bởi vì D_g hầu hết biến như T^2 và δ kém phụ thuộc vào T , h_g có liên quan không mật thiết đến các biến trong nhiệt độ. Ở nhiệt độ thấp, sự tăng trưởng màng được kiểm soát phản ứng bề mặt, $\dot{G} = \frac{k_s C_g}{N_0}$. Ở nhiệt độ cao, tuy nhiên, khối lượng chuyển đi hoặc chế độ kiểm soát khuếch tán được kết nối, có $\dot{G} = \frac{h_g C_g}{N_0}$. Trạng thái dự đoán được xác nhận bởi dữ liệu tỉ lệ tăng trưởng cho epitaxi Si, như được mô tả trong lệnh vẽ

Arrhenius của hình 5.10. Các quá trình tăng trưởng màng thực sự được tiến hành trong miền kiểm soát khuếch tán khí, có sự phản hồi nhiệt độ tương đối bằng. Ở nhiệt độ thấp hơn, các năng lượng kích hoạt giống nhau là 1,5 eV có được không phân biệt chlorosilane sử dụng. Sự di chuyển của các nguyên tử Si được chuyển thành các bước giới hạn tỉ lệ trong chế độ nhiệt độ này

Bảng 5.2. Sự ảnh hưởng của các điều kiện quá trình lên Động học của lắng đọng S từ hỗn hợp $\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ và $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$.

Biến số	Sự điều chỉnh khuếch tán		Sự điều chỉnh phản ứng
1. Tốc độ dòng tuyến tính	Thấp (1a)	Trung bình	Cao (1b)
2. Tỉ số mol chlorosilane	Thấp (2a)	Trung bình	Cao (2b)
3. Nhiệt độ chất nền	Cao (3a)	Trung bình	Thấp (3b)
4. Gradient nhiệt độ (gần bề mặt)	Thấp	Trung bình	Cao
5. Mật độ bề mặt	Cao	Trung bình	Thấp
6. Bề mặt Silicon trên thể tích phản ứng	Cao	Trung bình	Thấp

1a. < 0.3 cm/sec	1b. > 3 cm/sec
2a. < 0.01	2b. > 0.1
3a. > 1550 K	3b. < 1300 K

Không chú ý đến các dạng khác nhau của các thiết bị và điều kiện lắng đọng được áp dụng vào, khuôn khổ chung được đưa ra như phạm vi mà quá trình kiểm soát bề mặt hoặc kiểm soát sự khuếch tán chiếm. Sự ảnh hưởng của các biến quan trọng nhất được biểu diễn trong bảng 5.2. Sự phụ thuộc nếu các điều kiện cân bằng nằm về phía bên trái hay phải của trung tâm, 1 dự đoán hợp lí về cơ chế động học kích hoạt có thể được hình thành.

CHƯƠNG 6: TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG

6.1 GIỚI THIỆU

Các màng mỏng đầu tiên được khai thác và đem vào sử dụng dựa trên ứng dụng thực tế ở tính chất quang học của chúng. Vào cuối thế kỷ 19 đến nửa đầu thế kỷ 20, các tính chất phản xạ của các màng kim loại được sử dụng trong các thành phần hỗn hợp của thiết bị quang học có tính chính xác cao. Một trong các ví dụ đáng chú ý là thiết bị đo giao thoa của Fabry-Perot, được phát triển năm 1899, thiết bị này đòi hỏi nhiều gương với sự giao thoa cao. Thiết bị này cho phép đo được độ chính xác cao trong quang phổ, qua đó thúc đẩy nhiều nghiên cứu trong lĩnh vực này. Lợi ích của các màng cách điện trong các ứng dụng quang học được ghi nhận một cách hấp dẫn như một kết quả của những quan sát bởi những người dùng phổ quang học và những người dùng kính hiển vi, nhất là Lord Rayleigh và Fraunhofer. Họ đã tuyên bố rằng sự ăn mòn trong khí quyển ở các bề mặt của các thấu kính quang học trong các dụng cụ của họ thực tế gây ra một sự truyền qua tổng thể được tăng cường hơn là một sự làm giảm hiệu suất. Hiệu ứng giao thoa của lớp bề mặt được phát hiện như một nguyên nhân và ảnh hưởng gây hại này nhanh chóng được lợi dụng ở dạng các lớp phủ chống chống phản xạ (AR). Những màng đầu tiên được sản xuất thương mại hóa bằng sự khắc hóa học, một quá trình kéo dài đến những năm 1950. Tuy nhiên, giữa những năm 1930, các lớp phủ màng chống phản xạ (AR) lần đầu tiên được sản xuất bằng kỹ thuật hóa hơi trong chân không và cuối cùng đã chứng minh rằng có nhiều thay đổi linh hoạt và chắc chắn hơn những sản phẩm được tạo bằng khắc hóa học. Các thấu kính được phủ sau đó tạo ra ứng dụng nhanh chóng trong các thiết bị ảnh quang học như camera, kính thiên văn, ống nhòm và kính hiển vi. Các lớp phủ tương tự sau đó được ứng dụng trong các kính điện môi, các bộ lọc quang học, các thiết bị hấp thụ có chọn lọc.

Sự quan tâm hiện tại của các màng quang học liên quan chủ yếu các thành phần quang học truyền thống. Nhưng, thêm vào đó, một loạt các ứng dụng mới xuất hiện cho các gương cho các laser, các lớp phủ khử phản xạ cho các tế bào năng lượng mặt trời và các màng cho các hệ thống bảo tồn năng lượng, để đề cập một số ứng dụng. Phần quang phổ

điện tử được tham gia gần như tất cả các ứng dụng màng quang học rơi vào khoảng từ cực tím (UV) đến hồng ngoại (IR) đặc biệt chú trọng tập trung vào ánh sáng vùng nhìn thấy. Một lý thuyết quang học chung chi phối các hiện tượng được tạo ra bởi các ứng dụng phủ nhiều màng mỏng không phân biệt ở dãy bước sóng. Các màng kim loại, điện môi, bán dẫn đặc biệt được lắng đọng, thông thường kết hợp từng lớp, để tạo ra các tính chất quang học cần thiết.

6.2 CÁC TÍNH CHẤT CỦA CÁC VẬT LIỆU MÀNG MỎNG QUANG HỌC

6.2.1 Các nghiên cứu chung

Để hiểu các hiệu ứng quang học của các màng và các hệ thống màng, chúng ta phải quen với các hằng số quang học của các vật liệu, nguồn gốc của chúng, tầm quan trọng và chúng phụ thuộc như thế nào vào cách mà các màng mỏng được chế tạo. Mục đích của phần này là để cung cấp một sự khảo sát vắn tắt về những nội dung này. Khái niệm thống nhất, cái mà bao gồm tất cả các tính chất quang học, là những sự tương tác qua lại của bức xạ điện từ với các electron trong vật liệu. Về cơ bản, các tính chất quang học được giải thích từ những điều chúng ta biết về electron và nó bị ảnh hưởng như thế nào bởi cấu trúc nguyên tử, liên kết, các tạp chất và các sai hỏng. Cơ chế lượng tử được yêu cầu để miêu tả cho các thông tin trên, nhưng điều này là một phạm vi khá xa với ý định muốn nói ở đây. Các sự bàn luận sẽ nhấn mạnh các ý nghĩa và những điều liên quan hơn là các phần toán học.

Bức xạ điện từ lan truyền khác nhau trong các vật liệu hơn trong vùng chân không bởi vì sự có mặt của điện tích. Kết quả là, có một sự biến đổi trong tốc độ truyền sóng và cường độ của bức xạ được miêu tả bằng một chỉ số hỗn hợp của sự khúc xạ:

$$N = n - ik \quad (6.2.1)$$

Số lượng n là chỉ số thực của sự khúc xạ, và k là chỉ số hấp thụ, cái được biết như là hệ số dập tắt. Đó là hai hằng số quang học quan trọng. Phần phụ thuộc không gian của điện trường của sự truyền sóng theo phương x được miêu tả bởi phương trình:

$$\xi = \xi_0 \exp - \left(\frac{i2\pi Nx}{\lambda} \right) = \xi_0 \exp - \frac{2\pi kx}{\lambda} \exp - \frac{i2\pi nx}{\lambda} \quad (6.2.2)$$

trong đó ξ là cường độ điện trường và λ là bước sóng. Trong chân không, chiết suất là đồng nhất và vận tốc sóng bằng c , tốc độ ánh sáng. Trong môi trường thì các đại lượng tương ứng là n và c/n . Một hàm số thực $\exp(-2\pi kx/\lambda)$ thể hiện một sự giảm theo hàm mũ hay sự yếu đi của sóng do một vài sự hấp thụ trong vật liệu. Mặt khác, phần giảm ảo trong phương trình (6.2.2) bao gồm n và sự truyền phản xạ mà không có sự hấp thụ. Tất cả các vật liệu cho thấy các tỷ lệ khác nhau ở hai thuộc tính liên quan này của N . Ví dụ, trong các kim loại có sự hấp thụ cao, n thường nhỏ hơn so với k . Mặt khác, các màng cách điện sử dụng cho các mục đích quang học không có độ hấp thụ cao và k thường nhỏ hơn so với n . Nhân ξ với liên hợp phức của nó ($i = \sqrt{-1}$, được thay bằng $-i$), dẫn đến một biểu thức khá nổi tiếng cho sự giảm của cường độ, $I \propto \xi\xi^*$, hoặc $I \propto \xi_0^2 \exp(-4\pi kx/\lambda)$. Do đó,

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (6.2.3)$$

trong đó hằng số hấp thụ α được xác định như là $4\pi k/\lambda$ và I_0 là cường độ của bức xạ tới. Đơn vị thông thường của I_0 là W/cm^2 . Một ứng dụng quan trọng của công thức này là trong các hệ thống truyền quang. Một sự đo lường tính chất của tần số dẫn sóng các mà thường xuyên được xác định là sự suy giảm theo decibels (dB); $dB = 10 \log_{10} I_0/I$. Bằng việc so sánh với phương trình (6.2.3), $1dB/cm$ bằng $4,34\alpha$. Các lỗ hấp thụ cực thấp ~ 1 dB/km thông thường trong các sợi quang học trên nền silica. Ngược lại, một sự mất mát 1-dB xảy ra trong một vài Å của sự xuyên qua bên dưới bề mặt của một vật liệu. Điều này tương ứng với sự khác nhau của 12 độ lớn trong biểu hiện sự hấp thụ trên bộ phận của vật liệu.

Trong năng lượng bức xạ tổng cộng tới vật thể, một phần nhỏ R bị phản xạ trên bề mặt và một phần nhỏ T được truyền qua dưới bề mặt. Phần còn lại bị mất do các quá trình hấp thụ của electron (A) và do tán xạ (S) tại bề mặt và tại các sai hỏng thể tích. Sự gồ ghề bề mặt, các biên nội tại và sự tăng mật độ dãn động từ trạng thái xốp, những lỗ hổng nhỏ, các đứt gãy vi mô, sự kết tụ dạng hạt và các tạp chất là những nguồn gốc gây ra tán xạ. Những sự đóng góp khác nhau cho:

$$R + T + A + S = 1 \quad (6.2.4)$$

Trong các số hạn trên, R thì được chúng ta quan tâm nhất. Để ánh sáng truyền qua môi trường có chiết suất n_0 , sự ảnh hưởng thông thường trên một màng trong suốt của thông số n_1 ,

$$R = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad (6.2.5)$$

Tuy nhiên, nếu màng hấp thụ với hệ số hấp thụ k_1

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (6.2.6)$$

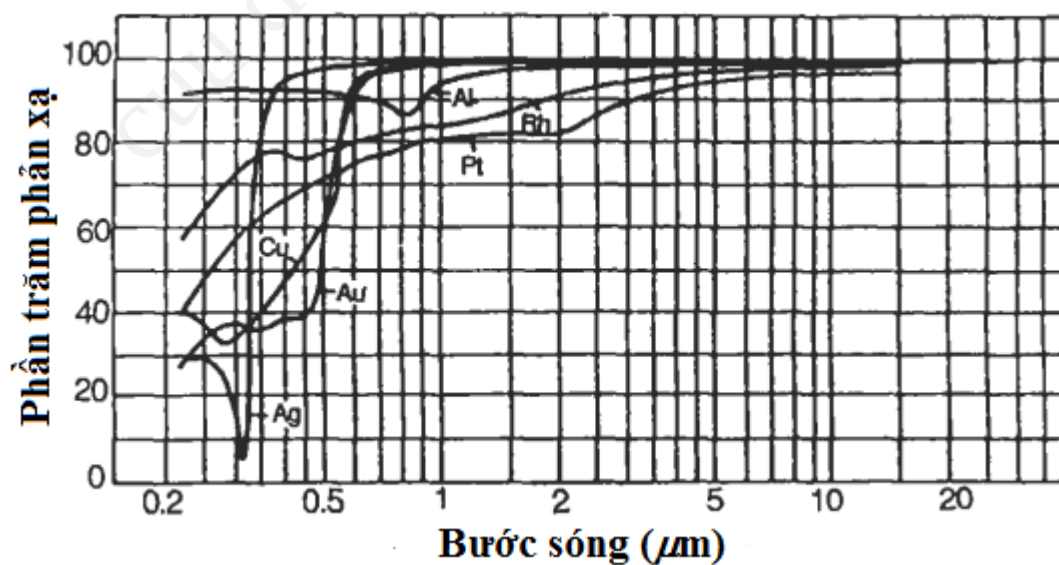
Những nguồn gốc của hai công thức trên sẽ được trình bày sau.

6.2.2 Các tính chất quang của các kim loại

Mật độ trống lớn, các trạng thái năng lượng điện tử đặt sát nhau bên trên mức Fermi trong một vật liệu đóng một vai trò quan trọng, ảnh hưởng đến các tính chất quang. Các photon tới trên một dãy bước sóng rộng sẵn sàng bị hấp thụ bởi các electron trong vùng dẫn. Những electron bị kích thích di chuyển lên các mức năng lượng cao hơn nơi mà chúng chịu sự va chạm với các ion mạng và những năng lượng đặc biệt này được giải phóng dưới dạng các phonon. Do đó, mạng tinh thể bị nóng lên, chúng ta nói có sự hấp thụ. Ngoài ra, nếu xác suất của sự va chạm với một ion nhỏ, electron sẽ phát xạ một photon khi nó quay lại một mức năng lượng thấp hơn. Đây là nguyên nhân của chùm phản xạ của các kim loại trong vùng nhìn thấy và vùng hồng ngoại. Màu đặc trưng của một vài kim loại là do sự hấp thụ ưu tiên của một vài bộ phận trong phổ của vùng nhìn thấy. Ví dụ, thấy màu vàng là do phần màu xanh bị hấp thụ và kim loại phản xạ màu đỏ và vàng. Bạc và nhôm phản xạ tất cả các phần của phổ nhìn thấy, do đó chúng có màu trắng.

Bảng 6.1. Các hằng số quang học của các màng kim loại được sử dụng cho các gương

Bước sóng, μ	Bạc		Vàng		Đồng		Nhôm	
	n	k	n	k	n	k	n	k
0.40	0.075	1.93	1.45		0.85		0.40	3.92
0.45	0.055	2.42	1.40	1.88	0.87	2.20	0.49	4.32
0.50	0.050	2.87	0.84	1.84	0.88	2.42	0.62	4.80
0.55	0.055	3.32	0.34	2.37	0.72	2.42	0.76	5.32
0.60	0.060	3.75	0.23	2.97	0.17	3.07	0.97	6.00
0.65	0.070	4.20	0.19	3.50	0.13	3.65	1.24	6.60
0.70	0.075	4.62	0.17	3.97	0.12	4.17	1.55	7.00
0.75	0.080	5.05	0.16	4.42	0.12	4.62	1.80	7.12
0.80	0.090	5.45	0.16	4.84	0.12	5.07	1.99	7.05
0.85	0.100	5.85	0.17	5.30	0.12	5.47	2.08	7.15
0.90	0.105	6.22	0.18	5.72	0.13	5.86	1.96	7.70
0.95	0.110	6.56	0.19	6.10	0.13	6.22	1.75	8.50
2.0	0.48	14.4	0.54	11.2			2.30	16.5
3.0					1.22	17.1		
4.0	1.89	28.7	1.49	22.2			5.97	30.3
6.0	4.15	42.6	3.01	33.0			11.0	42.4
7.0					5.25	40.7		
8.0	7.14	56.1	5.05	43.5			17.0	55.0
10.0	10.69	69.0	7.41	53.4			25.4	67.3

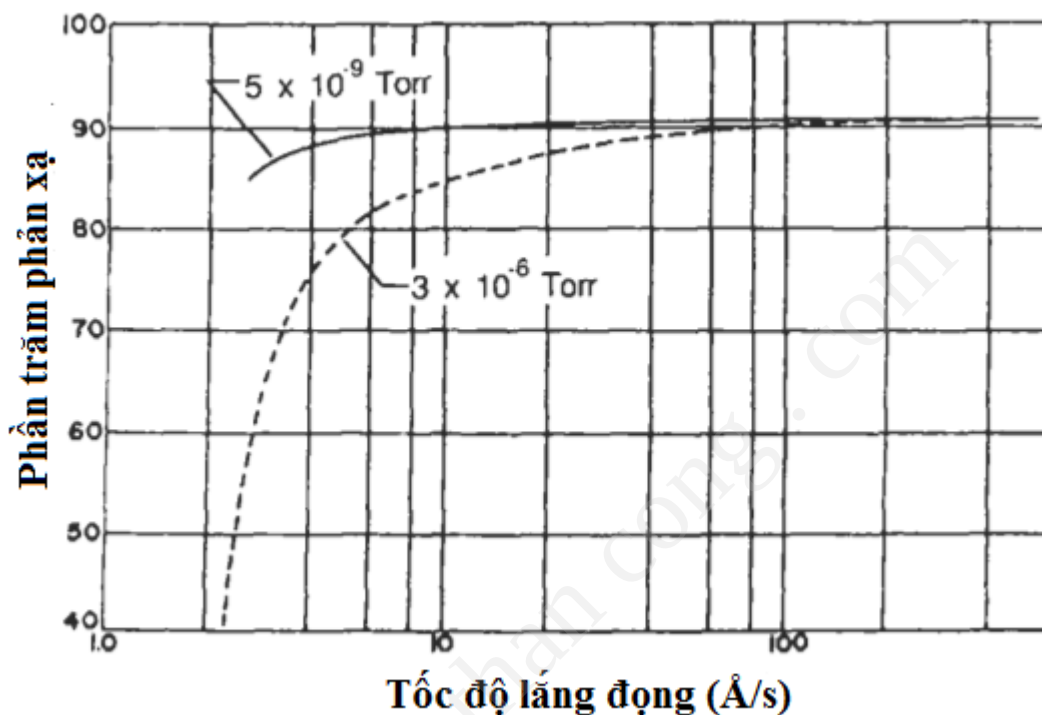


Hình 6.1. Sự phản xạ của các màng gương Al, Ag, Au, Cu, Rh và Pt từ UV đến IR.

Các hằng số quang học của những kim loại quan trọng nhất phủ trên gương, Ag, Au, Cu và Al, được cho trong *bảng 6.1*. Những sự phản xạ tương ứng được vẽ như một hàm theo bước sóng. Một nét đặc trưng đáng chú ý của phản ứng quang học là hệ số phản xạ giảm trong vùng tử ngoại, đặc biệt, bờ hấp thụ dốc đứng được thể hiện bởi các kim loại quý. Sự hấp thụ là do các quá trình chuyển tiếp của electron trong vùng năng lượng (ví dụ, 3d đến 4s trong Cu). Tuy nhiên, trong nhôm và Rودي, với một khoảng nhỏ hơn, hệ số phản xạ cao mở rộng vào vùng tử ngoại. Trong vùng hồng ngoại, tất cả các kim loại có tính phản xạ rất cao. Sự thật này được giải thích bởi sự liên hệ Hagen-Rubens, nắm giữ khi thời gian nghỉ của electron ngắn so với khoảng thời gian sóng tới. Theo tự nhiên, các electron có thể phản ứng lại sau đó một cách nhanh chóng và đủ để ngăn cản điện trường bên ngoài thâm vào kim loại.

Các tính chất quang học của các màng mỏng có một chút khác so với các kim loại dạng khối. Trong các màng siêu mỏng (độ dày $< 100 \text{ \AA}$), sự biến đổi trong tính liên tục của màng làm các hằng số quang học trở nên mơ hồ. Các màng liên tục dày hơn, các giá trị của n và k tương ứng trở nên nhỏ hơn và lớn hơn, có thể so sánh được với các giá trị tương ứng dạng khối. Những sự khác nhau này bắt nguồn từ nhiều lượng thay đổi xuất hiện trong sự bay hơi hay phún xạ, hầu như các quá trình được sử dụng phổ biến cho việc lắng đọng màng kim loại lên gương. Trong các kim loại như Al, sẵn sàng hấp thụ khí, hệ số phản xạ rất nhạy với các điều kiện lắng đọng. Áp suất hoạt động thấp hơn và tốc độ lắng đọng cao hơn tạo ra các màng tinh khiết với các hệ số phản xạ được gia tăng như được thể hiện trong *hình 6.2*. Một phần lý do là sự mặt của các oxit bề mặt, nitrit,... cái mà làm tăng sự hấp thụ. Mặt khác, nhiều kim loại quý như Rh và Pt thì không bị ảnh hưởng bởi các điều kiện lắng đọng. Những thay đổi khác ảnh hưởng đến hệ số phản xạ bao gồm góc tới của dòng hơi, cấu trúc bề mặt và nhiệt độ đế. Trong các kim loại như Al, Ag và Au, nhiệt độ đế cao tạo ra các màng có nhiều hạt thô với bề mặt gồ ghề dẫn tới tán xạ ánh sáng. Một phản ứng trái ngược thể hiện ở Rh, hệ số phản xạ của nó tăng khoảng 2-

6% trên dây phổ rộng từ 0.4-2.2 (μm), khi được lắng đọng tại nhiệt độ 400°C hơn là 40°C.



Hình 6.2. Độ phản xạ của Al như một hàm của tốc độ lắng đọng trong chân không cao và siêu cao.

Người đọc nên hiểu rằng thậm chí sự tăng nhỏ của hệ số phản xạ là rất quan trọng trong các ứng dụng của gương. Do đó, nhiều sự quan tâm được thực hiện trong suốt quá trình lắng đọng và các bước thường được diễn ra liên tục để ngăn chặn sự giảm phẩm chất của hệ số phản xạ bởi sự oxi hóa (Al), hợp chất sunfua làm mờ (Ag), sự trầy xước máy móc. Do đó, các gương thường được phủ nhiều lớp bảo vệ trong suốt cứng. Vì vậy, các màng SiO , SiO_2 và Al_2O_3 được sử dụng phổ biến để bảo vệ Al được bay hơi lên gương, nhưng thường thì giá trị hấp thụ tăng. Hệ số hấp thụ cao của Ag được bù đắp bởi nó có ít sự kế đảm và ít nhạy với tác động của môi trường không khí. Các lớp vật liệu gắn kết màng trên chất nền khác nhau (như Al_2O_3 , nichrome) và các lớp phủ ngoài (như Al_2O_3 , SiO) được sử dụng để cải thiện sự bám dính, nhưng việc sử dụng màng Ag vẫn

còn hạn chế. Các màng Rh phù hợp một cách lý tưởng như phía trước mặt các gương bởi vì chúng cứng và bền về mặt hóa học, nên giữ được trạng thái bền trong thời gian dài. Sự kết dính ở silica nóng chảy trên các chất nền thì ít. Mặc dù hệ số phản xạ tương đối thấp, Rh được bay hơi được ứng dụng trong các gương của kính thiên văn, các tiêu chuẩn hệ số phản xạ quang học và trong các gương ứng dụng trọng y tế.

6.2.3 Các hiệu ứng quang học trong các chất điện môi

Các vật liệu điện môi được áp dụng trong các ứng dụng liên quang đến lớp phủ quang học bao gồm fluorides (như MgF_2 , CeF_3), oxides (như Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2), sulfides (như ZnS , CdS) và các hợp chất hỗn tạp (như $ZnSe$, $ZnTe$). Các đặc trưng liên kết sắp theo dãy từ ion đến cộng hóa trị được trình bày trong các vật liệu này. Một đặc trưng chung thuộc bản chất của các vật liệu quang cách điện về độ hấp thụ rất nhỏ của chúng ($\alpha < 10^3/\text{cm}$) trong một số vùng thích hợp của quang phổ; trong vùng này chúng về cơ bản là trong suốt (như fluorides và oxides trong vùng khả kiến và vùng hồng ngoại, chalcogenides trong vùng hồng ngoại).

Chiết suất n về cơ bản chỉ là hằng số quang học quan tâm đến một chừng mực mà thiết kế lớp phủ quang học được quan tâm. Ở các vật liệu khác nhau, chùm khúc xạ di chuyển với các tốc độ khác nhau bởi vì các chùm tia tới và chùm phản xạ tới tương tác với nhau và tạo ra sự lệch pha. Sự lệch pha này có thể được giải thích trong các phần khác nhau về vận tốc giữa các chùm tới và chùm khúc xạ. Đúng như dự đoán, độ lớn của n phụ thuộc vào cường độ của chùm khúc xạ, do đó phụ thuộc vào mật độ electron. Trong các vật liệu phân cực như các oxit, thủy tinh và các hợp chất bán dẫn, mạng tinh thể về cơ bản là một tập hợp các momen lưỡng cực điện vĩnh cửu (p_e). Độ lớn của p_e là kết quả của điện tích hiệu dụng (hạt nhân, điện tử) và khoảng cách giữa các trung tâm điện tích. Sự chậm trễ của sóng xảy ra do sự tương tác giữa bức xạ điện từ (từ trường ξ) và các lưỡng cực vĩnh viễn bị kéo dài. Trong các chất rắn không phân cực như kim cương và Si, bức xạ tới tạo ra bao gồm các momen lưỡng cực điện bởi sự chuyển chỗ của các electron nguyên tử, liên quan đến điện tích hạt nhân. Trong trường hợp này, $p_e = \alpha_p \xi$, trong đó α_p được biết như là hệ số phân cực. Điều này vượt ra ngoài phạm vi của chúng ta

để nhận liên kết giữa sự phân cực vi mô và chiết suất vĩ mô, được cho bởi phương trình Lorenz-Lorentz:

$$\alpha_p = \frac{3}{4\pi N_A} \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \frac{M}{\rho} \quad (6.2.7)$$

trong đó, N_A là chỉ số Avogadro, M là khối lượng phân tử và ρ là mật độ. Vì vậy, các chiết suất liên quan đến sự phân cực của các ion lớn, tăng theo kích thước của ion và mức độ tích điện âm của các ion đẳng điện. Trong thủy tinh và các tinh thể khối, n không phụ thuộc vào các hướng của trục tinh thể. Trong các hệ tinh thể khác, n có giá trị lớn trong các hướng xếp chặt. Giống với nhiều cấu trúc tinh thể mở của các pha đa hình nhiệt độ cao có chiết suất thấp hơn các dạng tinh thể của cùng chất. Ví dụ, đối với SiO_2 , theo thứ tự mật độ ngày càng tăng, $n_{\text{glass}} = 1.46$, $n_{\text{tridymite}} = 1.47$, $n_{\text{cristobalite}} = 1.49$ và $n_{\text{quartz}} = 1.55$. Các hợp chất có liên kết cộng hóa trị chiếm ưu thế thì có chiết suất cao hơn các chất rắn có liên kết ion. Ví dụ, theo mức độ tăng của liên kết cộng hóa trị $n_{\text{ZnCl}_2} = 1.68$, $n_{\text{ZnO}} = 2.08$, $n_{\text{ZnS}} = 2.37$, $n_{\text{ZnSe}} = 2.57$ và $n_{\text{ZnTe}} = 3.56$.

Sự truyền qua tốt của các vật liệu cách điện trong vùng ánh sáng nhìn thấy của quang phổ bị giới hạn tại những bước sóng ngắn với sự bắt đầu của vùng cạnh hấp thụ tia cực tím. Bước sóng bức xạ tới hạn λ_c tại nơi điều này xảy ra được cho bởi phương trình

$$\lambda_c = hc/E_g \quad \text{hoặc} \quad \lambda_c(\mu\text{m}) = 1.24/E_g(\text{eV}) \quad (6.2.8)$$

Các giá trị vật lý tương ứng với sự truyền các electron từ các mức vùng hóa trị qua vùng cấm E_g tới các mức năng lượng ở vùng dẫn chưa điền đầy. Nhiều đỉnh phổ gần mép hấp thụ UV xác định sự phức tạp của các quá trình này. Tại bước sóng dài, sự truyền quang học cao một lần nữa bị giới hạn, lần này bởi sự hấp thụ do sự dao động của các ion mạng trong sự cộng hưởng với bức xạ tới. Tần số hấp thụ cao nhất liên quan đến hằng số lực và các khối lượng của các anion và cation dao động.

6.2.4 Các hiệu ứng quang học của các chất bán dẫn

Gần đây, một vài khía cạnh cơ bản của các tính chất quang học của các chất bán dẫn sẽ được quan tâm. Đặc trưng nổi bật nhất là sự giảm nhanh độ hấp thụ tại bước sóng tới hạn hoặc cắt cụt λ_c . Ở đây, như trong vật liệu điện môi, độ lớn của vùng năng lượng giữa

vùng hóa trị và vùng dẫn quyết định giá trị λ_c . Đối với những bước sóng lớn hơn λ_c , các chất bán dẫn về cơ bản là trong suốt. Tuy nhiên, đối với các bước sóng ngắn hơn λ_c , các electron có thể bị kích thích lên vùng dẫn. Thêm vào đó, các hạt tải tự do được sinh ra bây giờ có thể hấp thụ lượng tử năng lượng và chiếm giữ các trạng thái kích thích trong sự liên tục của các trạng thái ở vùng dẫn. Các chất bán dẫn sau đó thể hiện giống như các kim loại và thể hiện tính phản xạ cao.

Một hiện tượng thú vị xảy ra trong chế độ này của sự hấp thụ ánh sáng của các hạt tải tự do. Hiệu ứng này thích hợp cho các màng bán dẫn $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ cái mà được sử dụng rộng rãi bởi chúng có tính chất lạ của các chất dẫn trong suốt. Trong các chất bán dẫn (và kim loại), giá trị n và k thường không phụ thuộc vào nhau nhưng liên hệ với nhau bằng lý thuyết điện từ, thông qua cái gọi là mối quan hệ phân tán.

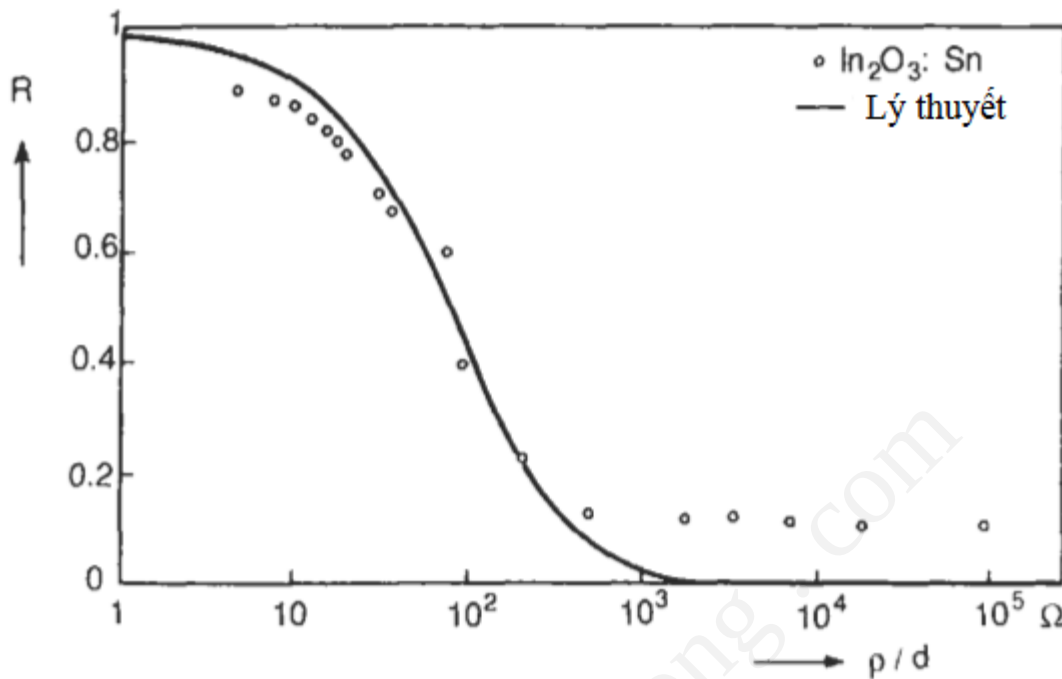
$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1 - n_c q^2 / m^* \varepsilon_0 (\omega^2 + \gamma^2) \quad (6.2.9)$$

$$2nk = \frac{\gamma n_c q^2}{m^* \varepsilon_0 \omega (\omega^2 + \gamma^2)} \quad (6.2.10)$$

Trong các công thức này, ε_1 và ε_0 tương ứng là hằng số điện môi của chất rắn và vùng chân không, n_c là nồng độ hạt tải trong vùng dẫn, m^* là khối lượng hiệu dụng của hạt mang điện, q là điện tích electron, ω là tần số góc của bức xạ tới của bước sóng λ ($\omega = 2\pi c/\lambda$), và γ là nghịch đảo thời gian sống của các hạt tải. Về cơ bản, γ là nghịch đảo liên quan đến tính dẫn điện. Giá trị tới hạn của ω cho điều này xảy ra được gọi là tần số plasma ω_p , tương ứng với bước sóng plasma λ_p . Tại sự chuyển tiếp quang học, tính dẫn điện cao và γ^2 có thể bỏ qua. Thật dễ dàng để cho thấy rằng:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{q} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 m^*}{n_c} \right)^{1/2} \quad (6.2.11)$$

cái này chỉ phụ thuộc vào nồng độ hạt tải. Khi $\lambda > \lambda_p$, màng phản xạ giống kim loại, ngược lại $\lambda < \lambda_p$, sự truyền qua cao của một chất cách điện xảy ra. Điều này có nghĩa là các màng $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ có thể được chuẩn bị cho các quá trình mong muốn, mặc dù không độc lập, sự hỗn hợp của hệ số phản xạ quang và điện trở suất được thể hiện trong hình 6.3.



Hình 6.3. Độ phản xạ theo điện trở mặt của các lớp $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Sự thay đổi trong bề dày màng và nồng độ hạt tải được đáp ứng cho một dải rộng của các giá trị ρ/d .

Trong các thiết bị quang tử, bước sóng hoạt động thường là hoặc bằng λ_c (các điốt phát quang, laser) hoặc ở bước sóng nhỏ hơn λ_c (các bộ thu nhận tín hiệu quang, các tế bào năng lượng mặt trời). Nó là điều kiện cần thiết sau đó ánh sáng được hấp thụ vào các thiết bị để hoạt động. Sự đối lập được yêu cầu ở các chất bán dẫn trong các ứng dụng phủ lớp quang học nơi mà sự truyền qua là cần thiết. Sự khác biệt khác liên quan đến cấu trúc. Trong các thiết bị quang tử hoặc là các chất bán dẫn dạng khối hoặc là dạng màng mỏng cấu trúc đơn tinh thể thì cần thiết cho sự hoạt động. Mặc khác, cấu trúc đa tinh thể hoặc vô định hình Ge và Si được phủ trong các màng phủ quang. Sự mở rộng vùng phổ của sự truyền qua xuống tới $\lambda_c = 0.82 \mu\text{m}$ cho pha vô định hình là một lợi thế trong các lớp phủ quang học, tuy nhiên trong các tế bào năng lượng mặt trời, vùng hấp thụ bị hẹp thì không thuận lợi, những thứ khác thì như nhau.

6.2.5 Các màng dẫn điện trong suốt

Ở một khoảng giữa kim loại và chất điện môi là một loại vật liệu được biết như là chất dẫn điện trong suốt. Căn cứ vào lý thuyết điện từ, độ dẫn điện cao và sự truyền quang học là những tính chất đối lập lẫn nhau khi các photon bị hấp thụ một cách mạnh mẽ bởi mật độ của các hạt mang điện cao. Mặc dù có nhiều vật liệu dẫn điện hoặc trong suốt riêng biệt, ở đây vật liệu dẫn điện trong suốt kết hợp được cả hai tính chất mong muốn trên. Nói rộng hơn, các màng dẫn điện trong suốt bao gồm hoặc là các kim loại rất mỏng hoặc là các oxit bán dẫn. Việc sử dụng rộng rãi đầu tiên các màng là cho máy sưởi điện trong suốt trong kính chắn gió máy bay làm tan băng trong suốt chiến tranh thế giới thứ II. Hiện nay, chúng được sử dụng trong các defrosters (một thiết bị dùng nhiệt hoặc hơi nóng để làm tan chảy băng và loại bỏ chúng ra khỏi bề mặt) trên cửa sổ của ô tô và máy bay, tinh thể lỏng và màn xả khí, trước các điện cực của các tế bào năng lượng mặt trời, các lớp phủ ngoài tĩnh điện, các giai đoạn đốt nóng của kính hiển vi quang học, các gương phản xạ IR, các chất quang dẫn trong các vidicon camere truyền hình và các tế bào Pockel cho Q-switches laser.

Các kim loại được sử dụng như các chất dẫn điện trong suốt bao gồm Au, Pt, Rh, Ag, Cu, Fe và Ni. Sự tối ưu hóa đồng thời của tính dẫn điện và tính trong suốt thể hiện một thách thức đáng quan tâm trong sự lắng đọng màng. Ở một thái cực là các đảo không liên tục trong suốt đáng kể nhưng điện trở suất cao; tại thái cực kia là các màng hợp nhất và liên tục, có độ dẫn điện cao nhưng độ truyền qua thấp. Vì những lý do đó, các oxit bán dẫn như SnO_2 , In_2O_3 , CdO và phổ biến nhiều hơn là các hợp kim của chúng (như Inium-Titan oxit, cũng được biết như là ITO) được pha tạp In_2O_3 (với Sn, Sb), và được pha tạp SnO_2 (với F, Cl,...) được sử dụng.

Các quá trình lắng đọng bao gồm các phương pháp hóa học và vật lý. Sự thủy phân của clorua và sự nhiệt phân của các hợp chất kim loại-hữu cơ là những ví dụ cho các vấn đề trước; sự hóa hơi trở lại và sự phún xạ trong môi trường oxi là những ví dụ gần đây. Các tính chất màng quang học đòi hỏi duy trì tính hợp thức. Kể từ chất nền thủy tinh, thường được đốt nóng đến nhiệt độ hóa mềm, được sử dụng phổ biến, sự chăm sóc phải được thực hiện để ngăn chặn ứng suất và warpage. Các màng thông thường với tính chất

đáng quan tâm có thể được sản xuất bằng các quá trình lắng đọng hóa học và vật lý. Sự liên hệ đối lập giữa màng phản xạ và điện trở mặt sẽ được đề cập trong hình 6.3.

6.2.6 Các tính chất quang học của các màng cách điện và chất bán dẫn

Các tính chất quang của các màng cách điện và bán dẫn được tập hợp trong *bảng 6.2*. Thực tế tất cả các dữ liệu là cho các màng bay hơi, nhưng có bao gồm một số màng bốc bay. Chỉ có một phần của thông tin toàn diện trên các màng này, được cung cấp bởi Pulker trong sự xử lý tuyệt vời của mình ở vấn đề này. Trong số các vấn đề quan trọng liên quan tới các màng quang học là độ lớn của n và k , dãy quang phổ truyền qua, sự phụ thuộc các tính chất trên cấu trúc màng, các quá trình lắng đọng và các ảnh hưởng của môi trường. Các vấn đề này sẽ được giải quyết theo hướng này.

6.2.6.1 Độ lớn của n và k – Dãy quang phổ

Phần lớn, n trong màng florua và màng oxit có giá trị nhỏ hơn 2 lần bước sóng tham khảo $0.55\ \mu\text{m}$. Tuy nhiên, đối với nhiều ứng dụng, để có các màng với chiết suất cao hơn dãy ánh sáng nhìn thấy là rất quan trọng. Để đạt được các yêu cầu này, các vật liệu như ZnS và ZnSe được sử dụng. Hệ số truyền cao là yêu cầu quan trọng trong các màng quang học, như một tiêu chí không bắt buộc, chỉ những vật liệu với hằng số hấp thụ thấp hơn $\alpha = 10^3/\text{cm}$ được thể hiện trong *bảng 6.2*. Tuy nhiên, trong thực tế, chỉ những màng với độ hấp thụ thấp hơn đáng kể có thể được chấp nhận.

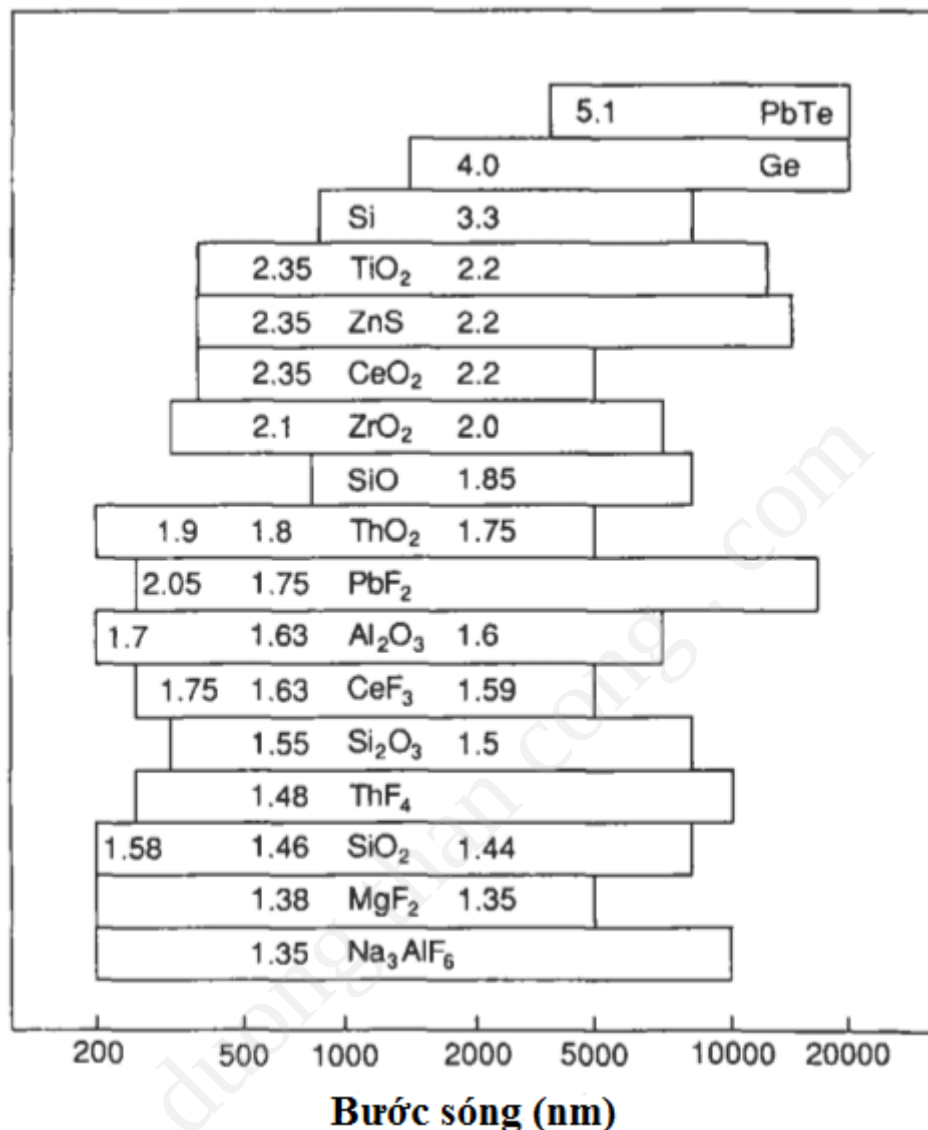
Bảng 6.2. Các tính chất quang của các màng mỏng.

Hợp phần màng	Cấu trúc (Mật độ xếp chặt P)	Dải truyền qua (μm)	Chiết suất
NaF	C	0.2–	1.29–1.30
LiF	C	0.11–7	1.3
CaF ₂	C; $P = 0.57-1$	0.15–12	1.23–1.46
Na ₃ AlF ₆	C; $P = 0.88$	0.2–14	1.32–1.35
AlF ₃	A; $P = 0.64$	0.2–	1.23
MgF ₂	C; $P = 0.72$	0.11–4	1.32–1.39
ThF ₄	A	0.2–15	1.50
LaF ₃	C; $P = 0.80$	0.25–2	1.55
CeF ₃	C; $P = 0.80$	0.3–5	1.63
SiO ₂	A; $P = 0.9$	0.2–9	1.45–1.46
Al ₂ O ₃	A; $P = 1$	0.2–7	1.54
MgO	C	0.2–8	1.7
Y ₂ O ₃	A	0.3–12	1.89
La ₂ O ₃	A	0.3–	1.98
CeO ₂	C	0.4–12	2.2
ZrO ₂	A; $P = 0.67$	0.34–12	1.97
SiO	A	0.7–9	2.0
ZnO	C	0.4–	2.1
TiO ₂	A	0.4–3	1.9
ZnS	C; $P \geq 0.94$	0.4–14	2.3
CdS	C	0.55–7	2.5
ZnSe	C	0.55–15	2.57
PbTe		3.5–20	5.6
Si	A	1–9	3.4
Ge	A	2–23	4.4

C = crystalline (tinh thể);

A = amorphous (vô định hình).

Ví dụ, trong các lớp phủ màng AR laser, các lỗ hổng phải được giữ ít hơn 0.01%, tương ứng $k \approx 4 \times 10^{-5}$ hay $\alpha = 10/\text{cm}$ tại $\lambda = 5500 \text{ \AA}$. Vùng phủ có độ truyền qua cao cho các màng cách điện được sử dụng phổ biến nhất được thể hiện trong hình 6.4 cùng với các giá trị n tương ứng.

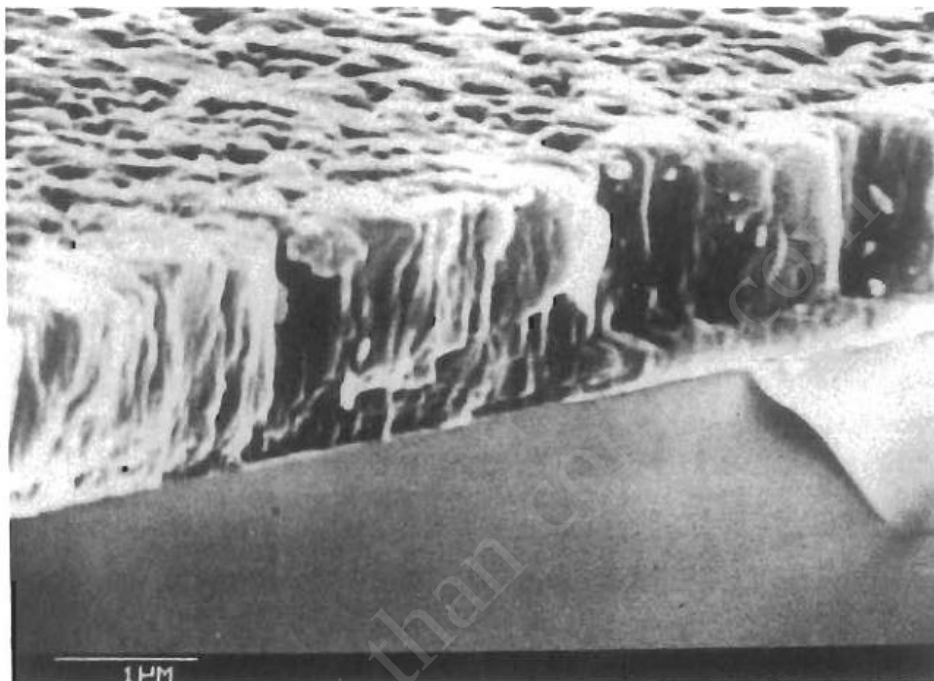


Hình 6.4. Vùng phổ của sự truyền qua cao của các màng mỏng điện môi.

6.2.6.2 Cấu trúc màng và ảnh hưởng của nó đến n

Thông thường, các giá trị n trong các màng thấp hơn trong vật liệu khối. Ví dụ, $n=2.35$ đối với vật liệu khối ZnS tại 6330 Å, ngược lại, $n = 2.27$ trong màng dày 1000 Å. Các màng mỏng hơn thậm chí cho các giá trị nhỏ hơn, và trạng thái màng dày hơn tiến tới các giá trị của vật liệu ở dạng khối. Cấu trúc màng hình như có ảnh hưởng quan trọng tới các tính chất quang học. Sự liên hệ thông qua phương trình (6.2.7), xác định rằng n giảm theo sự giảm mật độ màng, một thực tế thường thấy trong các màng xốp.

Các oxit như Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 và TiO_2 có một xu hướng vô định hình khi được lắng đọng như các màng. Tuy nhiên, phổ biến với các kim loại và bán dẫn, một vài màng cách điện cũng thể hiện một vùng cấu trúc. Như một ví dụ, cấu trúc cột của ZnS được thể hiện trong hình 6.5.



Hình 6.5. Ảnh SEM của các cấu trúc hình cột của màng ZnS được lắng đọng bằng phương pháp mạ ion diode.

Phụ thuộc vào tỷ lệ các hạt và sự tồn tại của các biên được hủy bỏ, kết quả các mật độ màng khác nhau. Mật độ xếp chặt P cho các màng quang học nằm trong vùng $0.7 - 1.0$. Một mô hình đơn giản nhất của cấu trúc hạt dạng cột bao gồm một mảng cột hình trụ xếp chặt có đường kính giống hệt nhau, thật là việc đơn giản để cho thấy rằng $P = 0.907$ trong trường hợp này. Các mô hình cấu trúc khác vẫn có khả năng. Ví dụ, các cột kết hợp không đều sẽ hình thành các nón cắt cụt với $P < 0.907$; các cột mở rộng sang hình dạng lục giác thì xếp chặt nhiều hơn so với dạng hình trụ và $P > 0.907$.

Các mối quan hệ khác nhau được đề xuất để kết nối chiết suất tới vi cấu trúc, hoặc N hoặc P . Đơn giản nhất là định luật tuyến tính hỗn hợp;

$$n = n_s P + n_v (1 - P) \quad (6.2.12)$$

trong đó n_s và n_v tương ứng là các chiết suất liên quan đến màng rắn và các lỗ hổng.

6.2.6.3 Các quá trình lắng đọng và ảnh hưởng của chúng lên n và k

Để tạo các màng với các lỗ hổng hấp thụ thấp, chúng ta phải điều khiển cẩn thận các thông số khác nhau trong các quá trình hóa hơi được sử dụng một cách truyền thống. Trước hết, các vật liệu được chọn cho sự lắng đọng phải tinh khiết. Chất nền phải được làm sạch cẩn thận. Như một khuyến cáo rằng, các vật liệu được nung kết chân không và được khử khí, hoặc thậm chí các đơn tinh thể dày đặc, được sử dụng để tránh sự bùng nổ và phun khí từ sự nóng chảy trong suốt quá trình hóa hơi. Các phản ứng trở lại của florua và các oxit với nồi nấu các vật liệu được đốt nóng dẫn đến sự nhiễm bẩn và hấp thụ trong vùng UV. Sự hóa hơi dòng electron đã vượt qua sự khó khăn này và hầu như tất cả các oxit được lắng đọng với sự trong suốt cao, theo cách này các màng không bị phân hủy. Để đảm bảo một tốc độ hóa hơi cao và ổn định và tránh sự tái phân hủy vì quá nóng, một chùm electron được đặt cách xa tiêu điểm (chẳng hạn như đường kính khoảng 2 cm) được đề nghị. Một kỹ thuật khác cho việc tạo ra các oxit trong suốt cao, thậm chí khi thấp hơn, các oxit hoặc các kim loại được sử dụng như các vật liệu khởi đầu, là hóa hơi phản ứng. Trong trường hợp như vậy, chất bay hơi và tốc độ va chạm với oxi phải được điều khiển cẩn thận.

Nhiệt độ đế trong suốt quá trình lắng đọng có một ảnh hưởng rất lớn vào chiết suất. Thông thường, n tăng khi nhiệt độ đế tăng. Trong miền 40 – 300 °C, sự khác nhau trong Al_2O_3 nhỏ vì các màng là vô định hình tại cả các nhiệt độ đế. Tuy nhiên, trong CeO_2 , sự tăng n xảy ra trên vùng cùng nhiệt độ. Các màng này được kết tinh và kích thước hạt thực tế tăng với sự tăng nhiệt độ đế. Sự tăng n dường như bắt nguồn từ sự khử các lỗ hổng trong thiêu kết.

Việc cải thiện trong sự chuẩn bị các màng mỏng quang học qua nhiều năm có thể được đánh giá cao trong trường hợp ZnS. Một sự giảm đều của k từ $1,1 \times 10^{-2}$ đến $2,0 \times 10^{-3}$ và sau đó đến 9×10^{-5} được báo cáo tương ứng năm 1952, 1956 và 1974, qua vùng phổ 5100 đến 5500 Å. Không nghi ngờ, sự cải thiện các tính chất chung và khả năng tái

sản xuất màng là kết quả của sự chú ý cẩn thận hơn đến các thông số của quá trình lắng đọng. Mỗi quan hệ mới đây của các tính chất màng được tóm tắt trong *bảng 6.3*. Sự phụ thuộc mạnh, được thiết lập và có thể được lưu ý. Sự phức tạp của sự tương tác lẫn nhau các tính chất màng và các biến quá trình thì rõ ràng, đặc biệt một thông số có thể thay đổi nhiều tính chất.

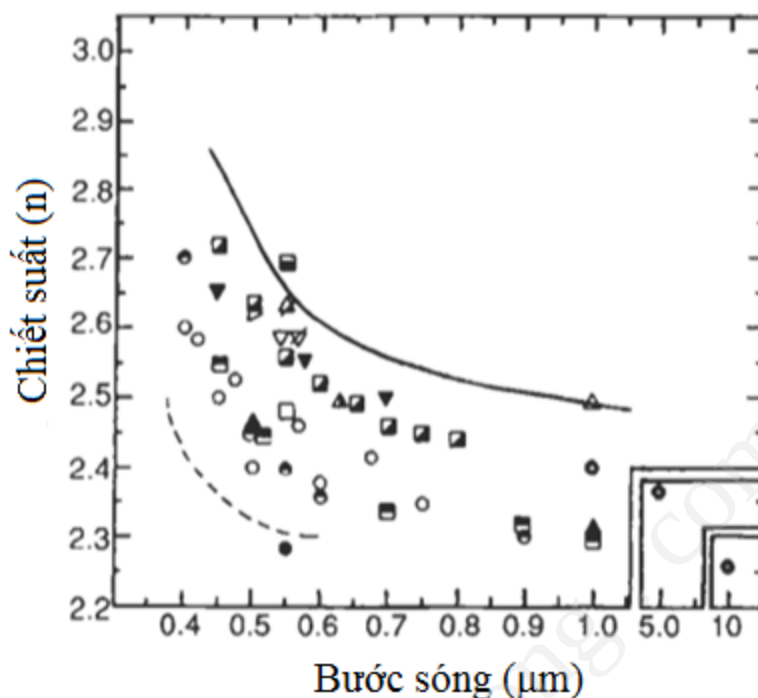
Bảng 6.3. Ảnh hưởng của các quá trình khác nhau lên tính chất quang của màng mỏng.

Tính chất màng	Vật liệu đế	Làm sạch đế	Vật liệu nguồn	Sự phóng điện phát sáng	Phương pháp hóa hơi	Tốc độ	Áp suất	Hóa hơi	Nhiệt độ đế
Chiết suất			E	E		S	S	S	S
Độ truyền qua			E	E	E	P	P		P
Tán xạ	S	E	P	P	E	P	S	E	S
Độ dày hình học		E		E		E	E	E	S
Ứng suất	S	P	S			E	E	E	E
Độ bám dính	E	S		S	E	E	E	E	E
Độ cứng	E	E		E		E	S	E	S
Tính ổn định nhiệt	E					E	E	E	S
Tính không	P	E	E	E		E	S	E	S

hòa tan									
Tính chống lại bức xạ laser	P	E	E	E	E	E			E
Khuyết tật	S	E	E	E	S	E	P		E

S = strong effect (hiệu ứng mạnh); E = established effect (hiệu ứng sẵn có); P = possible effect (hiệu ứng có thể có)

Nhiệm vụ cho các lớp phủ được cải thiện và khả năng tái sản xuất thì không ngừng vì các nhu cầu quang học chính xác hiện đại mở rộng đến nhiều ứng dụng như laser năng lượng cao và con quay hồi chuyển laser, ở đó trạng thái đặc biệt và hệ số phản xạ cao được yêu cầu. Đặc biệt, trong những năm gần đây, việc sử dụng kỹ thuật lắng đọng phún xạ và kỹ thuật có sự hỗ trợ của ion có kết quả cải thiện đáng kể tính chất quang học của màng. Mặc dù phần lớn vẫn trong quá trình nghiên cứu và phát triển, những kết quả hứa hẹn đủ để đảm bảo như trong một số kết quả nghiên cứu trước đây. Các quá trình lắng đọng được sử dụng bao gồm lắng đọng có sự hỗ trợ của ion (IAD), mạ ion, phún xạ theo lối truyền thống cũng như các biến thể sử dụng nguồn ion. Như một kết quả của sự phát triển hạt bị gián đoạn, kích thước mầm tinh thể giảm, yếu tố kết tụ tăng và mật độ màng tiến đến các giá trị khối với sự cải thiện thực trong các tính chất màng quang học. Một ví dụ cụ thể được cung cấp bởi TiO_2 vô định hình ở đó sự gia tăng chiết suất thu được bởi nhiều cách khảo sát khác nhau, sử dụng các kỹ thuật dựa vào ion khác nhau, được thể hiện trong hình 6.6.



Hình 6.6. Sự thay đổi n trong màng mỏng TiO_2 được lắng đọng bằng các phương pháp dựa trên ion và thông thường. Đường liền nét là dữ liệu TiO_2 (rutile) dạng khối, đường chấm chấm thể hiện cho dữ liệu từ các màng được lắng đọng thông thường, các kí hiệu khác là cho các phương pháp phún xạ và bốc bay.

Mặc dù nhiều kết quả đi tới các tính chất quang học của rutile khối, trong thực tế, tất cả các trường hợp tại tất cả các bước sóng, TiO_2 được lắng đọng thông thường có chiết suất thấp hơn các màng được chuẩn bị sử dụng sự bắn phá ion. Bằng chứng thuyết phục cho các lợi ích của việc bắn phá ion được thể hiện qua việc giám sát thời gian thực của sự truyền qua của ánh sáng xuyên qua để trong suốt quá trình lắng đọng. Sự mở và tắt chùm ion gây ra sự thay đổi tương ứng trong sự truyền qua để tạo sự phối hợp. Chúng được giải thích trong các giới hạn thay đổi của n và k . Các thí nghiệm trên màng ZrO_2 cũng thể hiện rõ sự tăng n và giảm k như một kết quả của việc bắn phá bằng ion.

6.2.6.4 Những ảnh hưởng của môi trường

Sự tiếp xúc của các màng quang học đến các môi trường nhiệt độ cao, môi trường ăn mòn và độ ẩm có ảnh hưởng xấu đến các tính chất của chúng. Sự biến động nhiệt độ tạo ra những thay đổi thuận nghịch và không thuận nghịch. Điện hình, $dn/dT \sim 10^{-5}$ đến 10^{-4} /

°C và các thay đổi chiết suất âm cũng như dương được quan sát. Các biến động hệ số hấp thụ trong các màng bán dẫn cũng khả nghịch qua các cùng nhiệt độ nhỏ, nhưng với dãy nhiệt độ lớn, các thay đổi không khả nghịch có thể xảy ra. Các màng có thể xác định sự tăng mật độ xếp chặt và chiết suất. Sự phản ứng lại giữa các lớp màng có thể hình thành các hợp chất, thậm chí các kim loại tự do, kèm theo sự tăng độ hấp thụ. Ứng suất nhiệt có các biểu hiện gây hại liên quan đến sự bám dính và nứt gãy cũng có thể xảy ra. Độ bền của các màng quang học với sự khắc axit và tác động hóa học của môi trường nước muối, khí SO₂ và H₂S, các tác nhân làm sạch, axit, và thậm chí là nấm, được mong muốn.

Đề tài về sự hấp thụ nước bằng màng quang học, đặc biệt với chiết suất thấp của chúng, được sự quan tâm trong nhiều năm. Hơi nước xuyên qua mạng khoảng trống siêu nhỏ và các khe hở giữa các hạt dạng cột ở các màng có mật độ xếp chặt thấp bởi sự mao dẫn. Các ảnh hưởng thực là sự phồng lên, sự thay đổi chiết suất và toàn bộ các thay đổi trong sự truyền quang phổ của các lớp phủ quang.

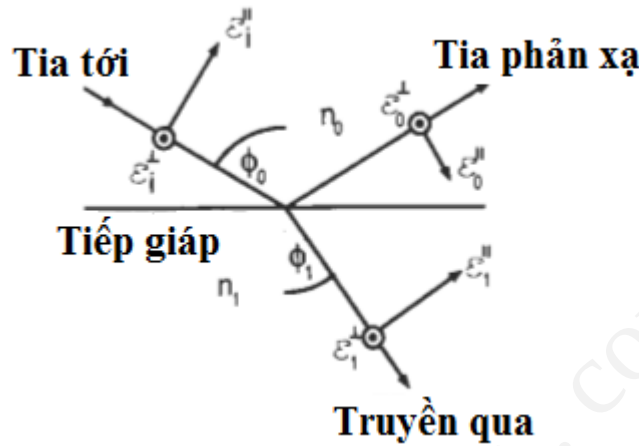
6.3 CÁC QUANG MÀNG MỎNG

6.3.1 Các màng không hấp thụ (Một mặt phân giới)

Trong phần này chúng tôi trình bày lý thuyết về sự biểu hiện quang học của màng trong suốt đơn (không hấp thụ) trên đế không hấp thụ. Các màng trong suốt có tầm quan trọng thực tiễn rất cao vì ứng dụng của tất cả các loại dựa trên màng đơn lớp hoặc phổ biến hơn là các màng đa lớp. Điều quan trọng để hiểu được các ứng dụng này là bức xạ phản xạ và truyền qua như thế nào tại một mặt phân giới đơn giữa hai môi trường có chiết suất khác nhau.

Chúng ta hãy quan sát *hình 6.7*, miêu tả một mặt phân giới giữa một môi trường đẳng hướng quang học với một chiết suất n_1 và một vùng chân không có chiết suất $n_0 (=1)$. Bức xạ điện từ phụ thuộc vào n_0/n_1 bề mặt phân giới với góc ϕ_0 và khúc xạ vào môi trường với một góc ϕ_1 so với pháp tuyến. Vector cường độ điện trường của sóng tới, ϵ , được phân tích thành hai thành phần, $\xi^\perp$ và $\xi^\parallel$, tương ứng với thành phần vuông góc và thành phần song song đến mặt phẳng tới. Qua việc sử dụng phương trình Maxwell với các điều kiện biên ở mặt phân giới thích hợp. Các biên độ của các thành phần sóng truyền

qua ($\xi_1^\perp + \xi_1^{\parallel}$) và bị phản xạ ($\xi_0^\perp + \xi_0^{\parallel}$) trong môi trường vật chất và chân không được xác định.



Hình 6.7. Ánh sáng tới trên bề mặt phân giới tại một góc lệch ở cả hai trường hợp phản xạ và khúc xạ

Các kết quả của sự tính toán là các hệ số nổi tiếng của Fresnel cho sự phản xạ (r) và sự truyền qua (t) n_0/n_1 tại mặt phân giới được cho bởi các phương trình:

$$\begin{aligned} r_1^\perp &= \frac{\xi_0^\perp}{\xi_i^\perp} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \\ r_1^\parallel &= \frac{\xi_0^\parallel}{\xi_i^\parallel} = \frac{n_0 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} \\ t_1^\perp &= \frac{\xi_1^\perp}{\xi_i^\perp} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \\ t_1^\parallel &= \frac{\xi_1^\parallel}{\xi_i^\parallel} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0} \end{aligned}$$

(6.3.1)

Các sự mở rộng của các phương trình trên là nền tảng cho phân tích toán học của các biểu hiện quang học của cấu trúc màng đơn lớp và màng đa lớp. Việc thay đổi các chiết suất dưới từ 0,1 – 1,2 dẫn đến các kết quả có thể áp dụng được cho lớp tiếp giáp màng (n_1) - đế (n_2) trong một lớp màng đơn.

Đối với tỷ lệ bình thường, ở đó $\phi_0 = \phi_1 = 0$, sự phân biệt giữa thành phần song song và thành phần vuông góc biến mất và hệ số phản xạ và truyền qua được xác định bởi:

$$r = r_1^\perp = r_1^\parallel = \frac{n_0 - n_1}{n_1 + n_0} \quad (6.3.2)$$

$$t = t_1^\perp = t_1^\parallel = \frac{2n_0}{n_1 + n_0} \quad (6.3.3)$$

Phương trình r bao gồm thông tin về cường độ và pha của sóng tới. Ví dụ, $n_0 = 1$, $n_1 = 1,52$, $r = (1-1,52)/(1+1,52) = -0,026$, bằng với $+0,026e^{\pm i\pi}$. Điều này thể hiện cho sự thay đổi pha của π trong suốt quá trình phản xạ trong môi trường quang học dày đặc. Tuy nhiên, nếu sự truyền sóng theo hướng ngược lại, tại mặt tiếp giáp n_0/n_1 , $n_0 = 1,52$, $n_1 = 1$ (ước lượng), và $r = (1,52-1)/(1,52+1) = 0,026$. Không có sự thay đổi pha trong trường hợp này. Đối với môi trường không phản xạ, tỷ số của năng lượng bị phản xạ là r^2 hay R , hệ số phản xạ, độ lớn của nó được xác định bởi phương trình (6.2.5). Tương tự, tỷ số của năng lượng truyền qua là $(n_1/n_0)^2 t^2$ hay T , hệ số truyền qua, được tính bởi công thức

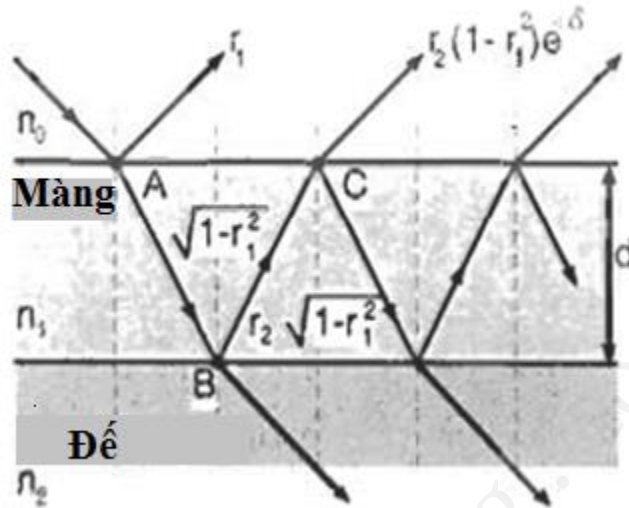
$$T = 4n_1 n_0 / (n_1 + n_0)^2 \quad (6.3.4)$$

Rõ ràng, $R + T = 1$.

6.3.2 Màng không hấp thụ (Hai mặt phân giới)

Bây giờ chúng ta quan sát sự phản xạ ở cả hai mặt phân giới của màng trong hình 3.8, nơi mà bức xạ có thể bị phản xạ một phần hoặc truyền qua. Sự tách biệt giữa các ranh giới, d , là yêu cầu độ lớn của bước sóng λ để hiện tượng giao thoa xảy ra. Người ta cho rằng màng là mặt phẳng song song và đồng nhất. Các tính chất quang của màng sẽ phụ thuộc vào n_0 , n_1 , n_2 , d và λ . Nếu một mặt phẳng sóng tới thông thường của biên độ đơn vị trên mặt phân giới n_0/n_1 tại A, phần bị phản xạ là $r_1 = (n_0 - n_1)/(n_1 + n_0)$ và sóng truyền qua có biên độ là $(1 - r_1^2)^{1/2}$, tại điểm B ở mặt phân giới n_0/n_1 của màng và để, $r_2 = (n_1 - n_2)/(n_2 + n_1)$ để một sóng có biên độ $r_2 \cdot (1 - r_1^2)^{1/2}$ bị phản xạ trở lại điểm C trên mặt phân giới đầu tiên. Ở đây, sóng bị phản xạ trở lại vào màng với cường độ $-r_1 r_2 (1 - r_1^2)^{i\delta}$. So sánh với sự phản xạ đầu tiên tại A, sóng xuất hiện ở C vượt qua hai lần độ dày màng, $n_1 d$. Tổng sự chênh lệch đường đi, $2n_1 d$, ý nói rằng một gia đoạn δ với số lượng $\delta =$

$(2\pi/\lambda)$ (sự chênh lệch quãng đường), do đó $\delta = 4\pi n_1/\lambda$. Một phần của sóng truyền vào không khí tại C bị yếu dần do $(1-r_1^2)^{1/2}$ để biên độ của nó bằng $r_2(1-r_1)$.



Hình 6.8. Sự phản xạ tại cả 2 mặt không hấp thụ, màng mỏng đồng nhất xảy ra tại phương tới.

Việc thêm hai sóng nổi lên trong biên độ và giai đoạn tạo ra $r_1 + r_2 (1-n_1^2)e^{-i\delta}$. Tiếp tục quá trình này và tổng hợp các chùm bị phản xạ tăng thêm có biên độ giảm với sự va chạm bề mặt lặp đi lặp lại, kết quả là

$$r = \frac{r_1 + r_2 \exp - i\delta}{1 + r_2 r_1 \exp - i\delta} \quad (6.3.5)$$

Bằng việc bình phương r dựa theo các quy tắc đại số hóa phức tạp, hệ số phản xạ R được tính bởi

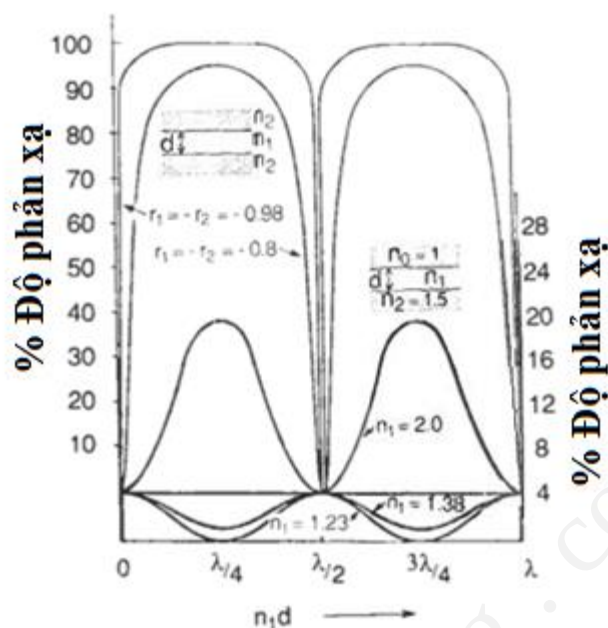
$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \delta}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \delta} \quad (6.3.6)$$

Tương tự, hệ số truyền qua là

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_1 t_2}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \delta} \quad (6.3.7)$$

trong đó, t_1, t_2 là sự mở rộng của phương trình (6.3.3).

Phương trình đầu tiên là một phương trình quan trọng với nhiều sự liên quan đến thiết kế và phân tích các màng quang học. Thứ nhất, R được vẽ như một hàm của pha hay độ dày màng trong hình 6.9 đối với các chiết suất màng khác nhau.



Hình 6.9. (Phần dưới) Phản xạ là hàm của n , d cho các màng khác nhau n , giá trị trên một chất nền thủy tinh của $n = 1,5$; (Phần trên) phản xạ ở màng đồng nhất không hấp thụ giữa hai môi trường với cùng một chỉ số khúc xạ.

Chiết suất của đế không được phủ, không hấp thụ thì $n_2 = 1,5$, đây cũng là chiết suất cho một tấm kính. Bản chất dao động của cường độ ánh sáng phản xạ, gây ra bởi các hiệu ứng giao thoa, có chu kỳ liên quan đến độ dày màng và chiết suất. Ngược lại, các tính chất quang học của màng có thể được xác định tại một bước sóng đặc biệt nếu biết được độ dày của nó. Cường độ phản xạ cực đại hay cực tiểu xảy ra tại một chiều dày màng đặc biệt, với các bước sóng được cho, phụ thuộc vào chiết suất của màng có lớn hơn hay nhỏ hơn chiết suất của đế không. Trong trường hợp trước, sự phản xạ tăng, tuy nhiên, trong trường hợp sau, sự phản xạ giảm đi. Sự tối ưu của hai hiệu ứng này dẫn đến sự phát triển tương ứng của các gương cách điện và các lớp phủ chống phản xạ.

Để xác định số lượng các vấn đề liên quan đến sự chống phản xạ, phương trình (6.3.5) cho thấy rằng r triệt tiêu khi $r_1 + r_2 \exp(-i\delta) = 0$ hoặc khi mẫu thức bằng vô cùng. Sau đó là một điều không thể khi r_1 hoặc r_2 nhỏ hơn hoặc bằng 1. Các điều kiện còn lại được phân tách thành hai phương trình siêu thực: (a) $r_1 + r_2 \cos(\delta) = 0$ và (b) $r_2 \sin(\delta) = 0$. Phương trình (b) ngụ ý rằng $\delta = 0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \dots$ nhưng sự thỏa mãn phương trình

(a) đòi hỏi $\delta = \pm\pi, \pm3\pi, \pm5\pi, \dots$. Với các điều kiện này, $r_1 - r_2 = 0$ hay $(n_0 - n_1)/(n_0 + n_1) = 0$. Do đó,

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (6.3.8)$$

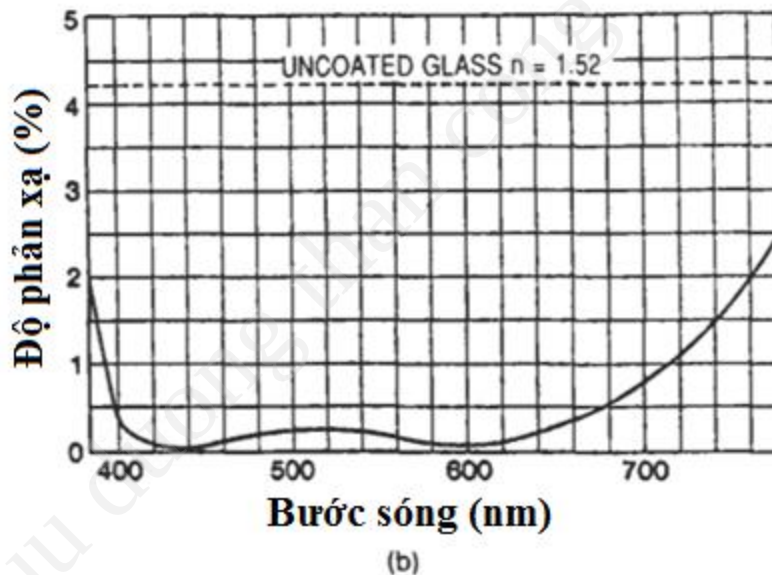
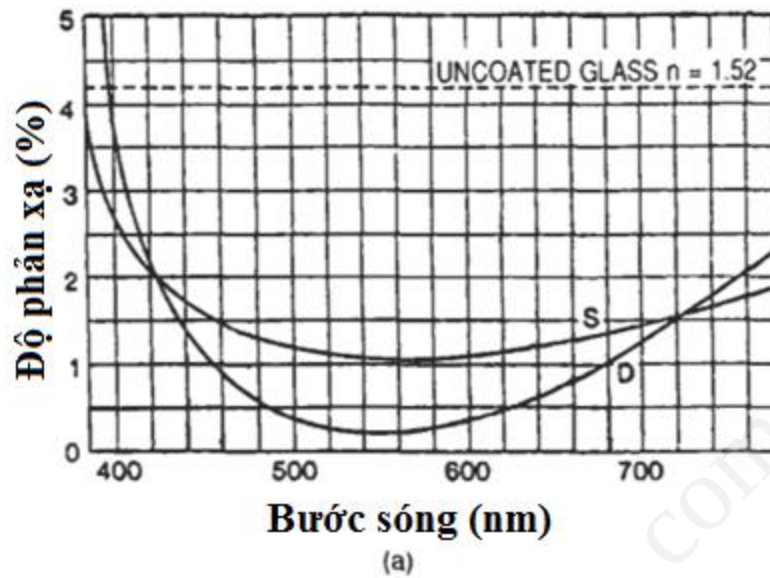
Khi $\delta = 4\pi n_1 d_1 / \lambda = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots$

$$n_1 d = \frac{\lambda}{4}, \frac{3\lambda}{4}, \frac{5\lambda}{4} \quad (6.3.9)$$

Phương trình (6.3.8) và (6.3.9) thể hiện các điều kiện biên độ và pha cho không phản xạ, một cách tương ứng. Trong thiết kế lớp phủ chống phản xạ một lớp, chiết suất màng nên là chiết suất trung bình hình học của các chiết suất môi trường liền kề. Điều này chỉ đúng cho bước sóng λ mà độ dày màng là $\lambda/4, 3\lambda/4, \dots$

Để phủ một ống kính ($n_2=1,52$), một màng với ($n_1=\sqrt{1,52}$) = 1,23 là tối ưu cho các một đích chống phản xạ. Rõ ràng, điều này chỉ một sự quan sát trong số rất nhiều, bao gồm sự khả dụng, dễ lắng đọng, độ cứng và sự ổn định trong môi trường phải được đưa vào sự tính toán khi lựa chọn lớp màng. Lớp phủ AR được sử dụng rộng rãi nhất là màng MgF_2 dày $\lambda/4$ với $n_1 = 1,38$. Nó được sử dụng để phủ lên hoặc là bề mặt thủy tinh hoặc là bề mặt acrylic. Trong sự thiếu lớp phủ AR, thủy tinh sẽ cho hệ số phản xạ $((1,0 - 1,52)/(1,0+1,52))^2 = 0,043$. Giả sử đòi hỏi giảm hệ số phản xạ tại bước sóng 5500 Å. Sau đó, chiều dày màng được yêu cầu $\lambda/4n_1$ hay $5500/4(1,38) = 996$ Å.

Dưới các điều kiện đó, hệ số phản xạ được cho bởi phương trình (6.3.6) với $r_1 = (1,0 - 1,38)/(1,0+1,38) = -0,160$, $r_2 = (1,38-1,52)/(1,38+1,52)=-0,0483$ và $\delta = \pi$. Thay vào phương trình (6.3.6) ta được giá trị của $R = 0,0126$, cho thấy hệ số phản xạ giảm 4 lần. Sự cải thiện tốt hơn xảy ra với giá trị n_2 của đế nền cơ bản cao hơn. Như một ví dụ, với kính không phủ $n_2 = 1,75$, hệ số phản xạ là 0.074. Với màng MgF_2 có độ dày là $\lambda/4$ bước sóng tới, R giảm tới 0,0025. Tại các bước sóng khác với cùng chiều dày quang học, R sẽ khác nhau vì n_1 thay đổi theo λ và bởi vì sự thay đổi của δ . Sự giảm hệ số phản xạ của lớp phủ AR đơn lớp là một hàm của bước sóng và được thể hiện trong hình 6.10.



Hình 6.10. (a) Các đặc trưng của lớp chống phản xạ của đơn (S) và hai (D) lớp (b) Các đặc trưng của lớp chống phản xạ cho dải sóng rộng.

6.3.3 Các màng hấp thụ

Các cơ chế mà các vật liệu hấp thụ đã được nghiên cứu trước đó. Các hiệu ứng hấp thụ chính thức được đưa vào các phương trình Fresnel bằng việc thay chiết suất bằng chiết suất phức N ; ví dụ $N = n - ik$. Với trường hợp phản xạ do tỷ lệ bình phương của ánh

sáng tại bề mặt phân giới giữa hai môi trường không hấp thụ và hấp thụ với chiết suất tương ứng là n_0 và $n_1 - ik_1$,

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad (6.3.10)$$

Bằng việc ước lượng $|r_1|^2$ chúng ta có công thức hệ số phản xạ như phương trình (6.2.6)

Như một ví dụ, Hass và các cộng sự đã tính các hằng số quang học của Al là $N_{Al} = 0,76 - i5,5$ vào năm 1946 và $N_{Al} = 0,81 - i5,99$ vào năm 1961. Thay vào phương trình 3.6 với $n_0 = 1$, các hệ số phản xạ tương ứng là 0,909 và 0,916. Kỹ thuật lắng đọng được cải thiện bao gồm chân không cao và sạch hơn, kim loại tinh khiết, các tốc độ lắng đọng cao hơn là nguyên nhân làm tăng hệ số phản xạ. Một giá trị của R là 0,91 có thể đạt được với một vật liệu hấp thụ tự do giả định với $n = 43$. Giá trị cao nhất này có thể được coi như là chiết suất hiệu quả cho Al.

6.4 CÁC ỨNG DỤNG MÀNG QUANG HỌC ĐA LỚP

6.4.1 Các lớp phủ chống phản xạ (AR)

Các lớp phủ chống phản xạ chiếm một số lượng lớn và gần như áp đảo tất cả các lớp phủ quang học được sản xuất. Chúng được sử dụng trên các thấu kính của gần như tất cả các thiết bị quang học, bao gồm camera, kính hiển vi, kính thiên văn và trên các kính nhãn khoa. Bởi vì sự phản xạ tại mỗi mặt phân giới không khí-kính, sự mất mát ánh sáng lớn có thể nhanh chóng lắp trong các hệ thống thấu kính phức tạp. Bỏ qua ảnh hưởng hấp thụ, hệ số truyền qua của hệ thống quang học được cho bởi

$$T = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3) \dots \quad (6.4.1)$$

trong đó R_i là hệ số phản xạ (phương trình (3.1.5)) tại mặt phân giới quang học riêng biệt. Ví dụ, trong hệ thống các thấu kính không phủ gồm 20 mặt phân giới, mỗi mặt phân giới có $R = 0,05$, giá trị T là $(0,95)^{20} = 0,358$. Tuy nhiên, nếu R giảm tới 0,01 bằng các lớp phủ AR thì $T=0,818$. Sự truyền qua được tính toán có chút cao hơn các giá trị ước lượng bởi vì ánh sáng phản xạ trở lại trên mặt phân giới không khí-kính. Việc cải thiện là thực sự ấn tượng. Thêm vào việc tăng sự truyền qua ánh sáng, các lớp phủ AR giảm độ chói.

Sự giảm chói gây ra bởi sự giảm độ tương phản hình ảnh ở các vùng soi sáng của ảnh, cái mà thông thường là tốt. Gần đây, khi các bề mặt thấu kính hoạt động như các gương thêm vào sự khúc xạ, các ảnh bóng mờ giả thường được tạo ra. Các hệ thống quang học khác. Những phần này cũng bị giảm bằng việc sử dụng các lớp phủ AR. Các hệ thống quang học khác nhận được lợi ích từ việc sử dụng nhiều lớp phủ để tối đa sự giữ ánh sáng bao gồm các pin năng lượng mặt trời, máy dò hồng ngoại và các thiết bị quang tử.

Trong trường hợp lớp phủ hai lớp, nơi mà các chiết suất khác nhau như $n_0 (=1)/ n_1/n_2/n_3$ từ chân không tới đế, cường độ phản xạ phức tạp được tính bởi

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-i\delta_1} + r_3 e^{i(\delta_1 + \delta_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{-i\delta_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-i\delta_1} + r_1 r_3 e^{-i(\delta_1 + \delta_2)} + r_2 r_3 e^{-i\delta_2}} \quad (6.4.2)$$

tương tự với phương trình (3.1.17). Đối với tỷ lệ bình phương của r được xác định cho mỗi mặt phân giới được xác định:

$$r_i = \frac{n_{i-1} - n_i}{n_{i-1} + n_i} \quad \text{và} \quad \delta_1 = \frac{4\pi n_1 d_1}{\lambda} ; \quad \delta_2 = \frac{4\pi n_2 d_2}{\lambda}$$

Trong đó, d_1 và d_2 là chiều dày của các lớp phủ. Sự không phản xạ tại một bước sóng sẽ thu được khi điều kiện $n_2 = n_1 (n_3)^{1/2} / n_0$ được thỏa mãn. Khi màng n_1 được chọn, điều kiện này sẽ phục vụ xác định rõ giá trị quang học n_2 . Việc cải thiện màng AR hai lớp liên quan đến lớp phủ đơn lớp được thể hiện trong hình 6.10a.

CHƯƠNG 7: TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA MÀNG MỎNG

7.1 TỔNG QUAN

Tính chất điện của màng mỏng từ lâu đã có các ứng dụng thực tiễn quan trọng và các lý thuyết liên quan. Cuộc cách mạng chất rắn đã tạo nên nhiều vai trò mới quan trọng cho màng mỏng dẫn điện, cách điện và các thiết bị. Những gì đã từng hoạt động với các thành phần điện lớn, rời rạc thì bây giờ hệ thống đã hiệu quả và đáng tin cậy hơn với các vi xử lý tích hợp màng mỏng dựa trên kính hiển vi. Bất kể là vật liệu gì, trạng thái vật lý của nó hay giữa dạng khối và màng, mật độ dòng J (amps/cm²) được định nghĩa là dòng chảy của nồng độ hạt tải n (cm⁻³), với điện tích q , di chuyển với vận tốc v (cm/s) qua một mặt phẳng cho trước khi áp một điện trường E (V/cm). Độ lớn của mật độ dòng được thể hiện bởi mối quan hệ đơn giản:

$$J = nqv \quad (7.1.1)$$

Đối với hầu hết vật liệu, đặc biệt là ở điện trường nhỏ, vận tốc hạt tỉ lệ với điện trường:

$$v = \mu E \quad (7.1.2)$$

Hằng số tỉ lệ hay vận tốc trên một đơn vị điện trường là độ linh động. Vì vậy,

$$J = nq\mu E \quad (7.1.3)$$

Và dựa trên định luật Ohm, độ dẫn điện hay điện trở suất được cho bởi công thức:

$$\sigma = 1/\rho = nq\mu \quad (7.1.4)$$

Lý thuyết lượng tử về độ dẫn điện tìm cách xác định bản chất, độ lớn và các thuộc tính của các hằng số vật liệu trong các phương trình. Câu hỏi hệ quả tất yếu xoay quanh nồng độ hạt tải n , độ linh động μ hay nồng độ hạt tải p khác nhau như thế nào với một hàm theo nhiệt độ, thành phần, khuyết tật hay điện trường. Một phương pháp bổ sung để hiểu về đáp ứng của vật liệu với điện trường liên quan đến cấu trúc vùng năng lượng, đã được nhắc ở chương 1, có các mô hình khác nhau. Mô tả khái quát của sự dẫn bao gồm những gì có thể được gọi là “hạt mang điện” được tiếp cận theo quan điểm cấu trúc vùng năng

lượng. Quan điểm trước trực giác hơn và sẽ được áp dụng cho hầu hết các phần, nhưng phương pháp này thì được làm cho sơ đồ vùng năng lượng và các khái niệm.

Nhưng có một khác biệt quan trọng là màng mỏng có các đặc điểm độc đáo, được liệt kê sau đây

1. Kích thước hiệu ứng hay các hiện tượng phát sinh do kích thước nhỏ - Ví dụ như tán xạ bề mặt và cơ chế hầm lượng tử của các hạt mang điện.

2. Phương pháp tạo màng – Nó không thể chịu được ứng suất lớn nên tính chất điện của màng mỏng kim loại hay cách điện là hàm theo cách mà màng lắng đọng hoặc phát triển. Phụ thuộc vào điều kiện làm việc, các biến số nhiệt độ của tinh thể hoàn hảo, cấu trúc và tính chất điện của nồng độ khuyết tật, mật độ lệch, lỗ trống hoặc lỗ xóp, mật độ, hình thái hạt, thành phần – liều lượng hóa học, nồng độ bẫy điện tử, phản ứng tiếp xúc, v.v... kết quả là những tác động đến tính chất liên quan. Cách điện (ví dụ oxit, nitrit) dễ bị tác động nhưng kim loại thì ít hơn.

3. Hiệu ứng điện cực – đế và màng lắng đọng dẫn điện trở thành một điện cực cho màng – lớp sandwich ở giữa. Nói chung, màng cách điện không thể được xem xét như là một phần của điện cực có mối quan hệ với bề mặt. Đáp ứng điện của cấu trúc cách điện (I) và oxit (O), màng giữa kim loại (MIM), bán dẫn (SOS) và điện cực hỗn hợp (MIS, MOS) bị ảnh hưởng mạnh mẽ bởi kim loại hay bán dẫn cụ thể. Bám dính ở lớp tiếp giáp, ứng suất, khuếch tán nội, hợp nhất hoặc hấp phụ tạp chất là một số yếu tố có thể làm thay đổi đặc tính của sự truyền điện tích ở lớp tiếp giáp.

4. Độ của cơ chế dẫn liên tục trong màng là không liên tục, cấu trúc màng “đảo” khác với nó trong màng liên tục

5. Sự tồn tại của các hiện tượng dẫn phát sinh dưới điện trường cao – Một thể tương đối được áp vào một khoảng rất nhỏ sẽ tạo ra một trường rất lớn luôn ảnh hưởng đến màng.

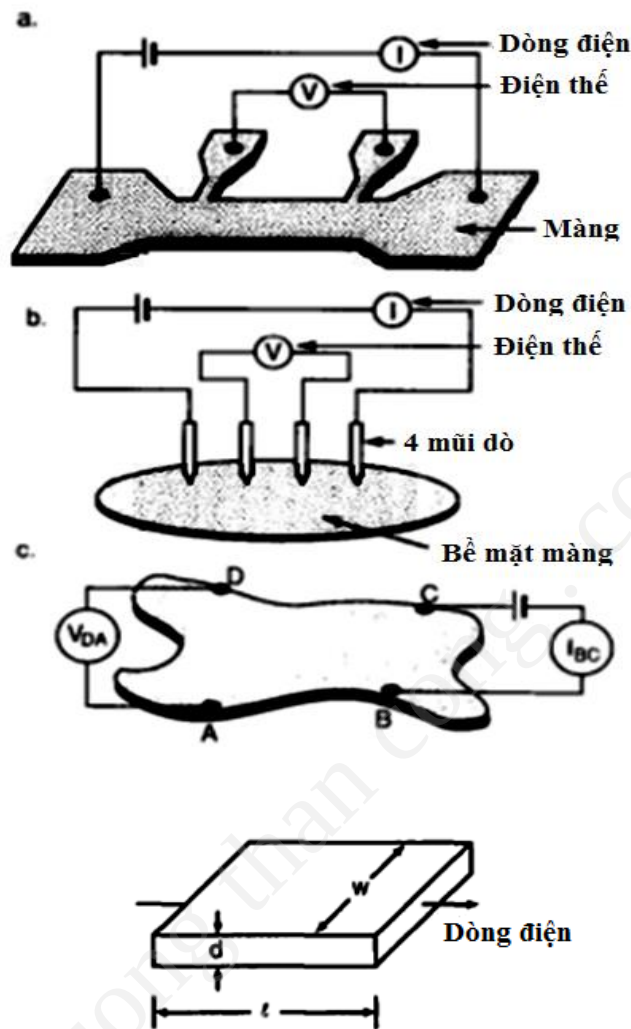
6. Phản ứng hóa học màng cao thì dễ bị lão hóa hay thay đổi phụ thuộc thời gian trong tính chất điện dẫn đến ăn mòn, hấp thụ nước – hơi, oxy hóa sunfit hóa, và các phản ứng pha rắn ở nhiệt độ thấp

Trong hầu hết các trường hợp, màng mỏng kim loại có điện trở cao hơn, trong khi đó màng cách điện có độ dẫn cao hơn trong trường hợp ở dạng khối. Đối với kim loại, sự khác biệt này tương đối nhỏ, nhưng với chất cách điện, sự khác biệt này có thể rất lớn. Điều này sẽ được giải thích ở phần phía sau.

7.2 ĐO ĐIỆN TRỞ SUẤT CỦA MÀNG

Một số lượng lớn các kỹ thuật đã được sử dụng để đo tính chất điện của màng. Một số là sự thích nghi của các phương pháp đo đặc trưng trong vật liệu dạng khối. Với màng cách điện, nơi dòng chảy qua chiều dày màng, điện cực được gắn ở phía đối. Chỉ một lượng bay hơi nhỏ hay phún xạ điện cực tròn thường xuyên tạo ra một tiếp giáp cân bằng, bề mặt thường là một tiếp giáp khác. Nếu điện tích di chuyển từ tiếp giáp này đến tiếp giáp khác, thoát ra thông qua sự dẫn của màng, thì cần một điện cực bảo vệ.

Đối với nhiều kim loại dẫn và màng bán dẫn, gắn tất cả các điện cực trên bề mặt màng là rất phổ biến. Các phép đo sử dụng 4 mũi dò – 2 mũi cấp và thoát dòng, 2 mũi đo hiệu điện thế. Một số cách bố trí được thể hiện ở các hình sau, phù hợp cho từng mục đích khác nhau. Thông qua việc sử dụng phương pháp khuôn mẫu bản in thạch anh, cạnh dài có thể được cấu hình với dòng bên ngoài và điện thế nội dẫn đến sự mở rộng của màng (hình 7.1a). Bằng cách này, các vấn đề điện trở tiếp xúc được loại bỏ. Phép đo thế và dòng độc lập để tính điện trở của màng thông qua định luật Ohm, và điện trở suất nếu biết trước kích thước màng. Một phương pháp rất phổ biến để báo cáo kết quả điện trở suất của màng là điện trở mặt thông qua đơn vị “Ohm trên vuông”. Để hiểu tính chất và đơn vị liên quan, xem màng dài l , rộng w , dày d (hình 7.1). Nếu điện trở suất của màng là ρ , điện trở của màng là $R = \rho l / wd$. Nếu màng vuông, $l = w$. Vậy $R = \rho / d$ (Ohm / vuông). Trong đó, R độc lập với kích thước màng mà chỉ phụ thuộc vào bề dày, bất kể hình vuông kích thước nào, có bề dày tương tự sẽ có điện trở tương tự.



Hình 7.1. Kỹ thuật cho việc đo lường điện trở của màng mỏng (a) Phương pháp 4 điểm đầu-cuối cho các dải dẫn, (b) Phương pháp 4 mũi dò cho việc đo điện trở mặt và (c) Phương pháp Van der Pauw cho đo điện trở của các màng có hình dạng tùy ý

Ví dụ: xem xét một màng có kích thước 3 μm x 30 μm với $R = 15 \text{ Ohm} / \text{vương}$. Tổng thể có kích thước là $10 \times 15 = 150 \text{ Ohm}$, bởi vì nó bao gồm 10 hình vuông 3 x 3.

Một cách rất thuận tiện để đo điện trở mặt của phim là để nhẹ nhàng bốn mũi dò kim loại lên màng như hình 3.18b. Mũi ở rìa sẽ cấp dòng và để dòng đi ra, hai mũi ở giữa sẽ đo hiệu điện thế. Phân tích tĩnh điện của điện thế và trường phân bố trong màng

$$R_s = KV / I,$$

Trong đó K là hằng số phụ thuộc cấu hình và khoảng cách các nối. Nếu màng lớn ở mức độ nào thì việc lắp ráp và đo 4 mũi dò. Thì yếu tố điều chỉnh phải được áp dụng. Bốn mũi dò được lắp để đo mặt vuông hay các hình vuông liên hợp.

VDW đã phát minh ra một phương pháp chung nhất để xác định điện trở xuất của màng bằng việc sử dụng 4 mũi dò, đặt ở các vị trí A, B, C, D trên bề mặt (như hình 7.1c). Hai bộ dòng và thế được đo luân phiên để kết quả p có thể được rút ra từ công thức

$$\exp - \frac{\pi d V_{CD}}{\rho I_{AB}} + \exp - \frac{\pi d V_{DA}}{\rho I_{BC}} = 1.$$

7.3 MÔ HÌNH ĐỘ DÀY MÀNG ĐIỆN TRỞ SUẤT

7.3.1 Hiệu ứng tán xạ bề mặt

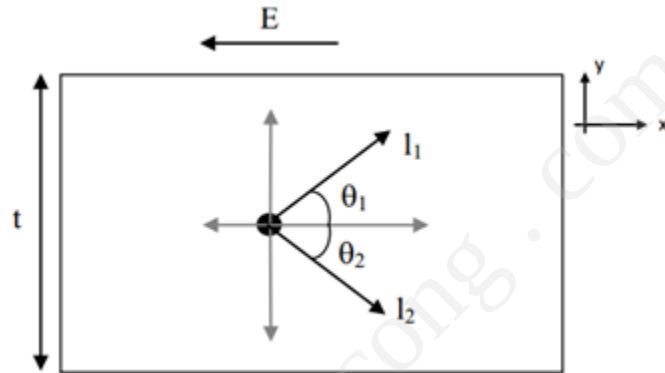
Để có được mối quan hệ giữa điện trở suất và độ dày màng, mô hình vật lý trong hình 7.2 – 7.3 sẽ được sử dụng. Màng mỏng dẫn điện có độ dày t , giả sử màng mỏng này có bề mặt trơn hoặc bằng phẳng. Để đơn giản cho việc phân tích, ta chỉ xem xét tương tác giữa electron và biên của chất dẫn. Nói cách khác, tương tác nguyên tử electron sẽ không được trực tiếp xem xét trong mô hình này, nhưng những tương tác là giả định và sẽ dẫn đến các electron di chuyển một khoảng cách trung bình, l . electron dẫn sẽ di chuyển một khoảng cách l (quãng đường tự do trung bình), trừ khi nó bị tán xạ bởi bề mặt vật liệu. Khi tương tác nói trên xảy ra, các electron sẽ di chuyển một khoảng cách ít hơn so với quãng đường tự do trung bình (khoảng cách ngắn hơn này sẽ được xác định trong phần này). Để đơn giản hóa hơn việc phân tích, các electron sẽ được đặt tại vị trí "trung bình" theo hướng γ , và do đó, nó sẽ được đặt cách đều các đỉnh và đáy của vật liệu (ví dụ, các electron sẽ được đặt ở trung tâm của vật liệu). Mô hình này được chia thành các góc phần tư, vì sự đối xứng, chỉ có góc phần tư đầu tiên cần được xem xét hoặc phân tích. Dựa trên mô hình này, có hai khả năng khác nhau tồn tại.

Trường hợp đầu tiên xảy ra khi phần lớn quãng đường tự do của electron nhỏ hơn hoặc bằng $t/2$ (trình bày trong hình 7.2), về mặt toán học: $l_1 = l_2 = l_{bulk} \leq t/2$. Kết quả là, dựa trên mô hình này và sự đối xứng của nó, quãng đường tự do trung bình có nghĩa của electron dẫn sẽ không bị thay đổi hoặc electron sẽ không bị tán xạ bởi bề mặt. Nói chung, $l_{film} = \beta l_{bulk}$ trong đó: l_{film} là quãng đường tự do trung bình của electron dẫn trong màng

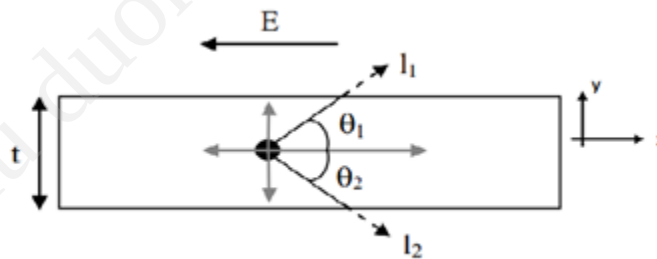
mỏng có độ dày t , l_{film} là phần lớn quãng đường tự do trung bình và β là tỉ lệ giữa 2 giới hạn tán xạ. Khi $l_1=l_2=l_{bulk}$, không có sự tán xạ bề mặt, tương ứng hằng số này sẽ bằng 1, hoặc quãng đường tự do trung bình có nghĩa sẽ không khác hơn phần đối xứng của nó, và như vậy:

$$\rho = \rho_0, \quad (7.3.1)$$

Với ρ_0 là điện trở suất chính của vật liệu.



Hình 7.2. Cấu trúc hai chiều với electron không được phân tán bởi bề mặt. Cấu trúc này bao gồm sự hiện diện của electron trong điện trường khi electron không được phân tán bởi bề mặt.



Hình 7.3. Cấu trúc hai chiều với electron được phân tán bởi bề mặt. Cấu trúc này bao gồm sự hiện diện của electron trong điện trường khi electron được phân tán bởi bề mặt.

Trường hợp thứ hai xảy ra khi quãng đường tự do trung bình của electron lớn hơn $t/2$ (như thể hiện trong hình 7.3); về mặt toán học, $l_1 = l_2 = l_{bulk} \geq t/2$. Khi điều này xảy ra, các electron sẽ thường xuyên được tán xạ bởi bề mặt. Dựa trên tình huống này, tỷ lệ của màng mỏng và quãng đường tự do có nghĩa được cho bởi:

$$\beta = \frac{\frac{2}{\pi} \left[\int_0^{\sin^{-1} \frac{t/2}{l_{bulk}}} l_{bulk} \cos \theta d\theta + \int_{\sin^{-1} \frac{t/2}{l_{bulk}}}^{\pi/2} \frac{t/2}{l_{bulk}} \frac{d\theta}{\tan \theta} \right]}{\frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} l_{bulk} \cos \theta d\theta}, \quad (7.3.2)$$

Ở tử số, tích phân cho thấy electron không bị tán xạ bởi bề mặt; ở mẫu số tích phân cho thấy electron bị tán xạ bởi bề mặt.

Công thức đó cho ta biết $\int \frac{1}{\tan \theta} d\theta = \int \cot \theta d\theta = \ln |\sin \theta|$ vì vậy, phương trình (7.3.2) trở thành:

$$\beta = \frac{\left[l_{bulk} \sin \theta \right]_0^{\sin^{-1} \frac{t/2}{l_{bulk}}} + \frac{t}{2} \left[\ln |\sin \theta| \right]_{\sin^{-1} \frac{t/2}{l_{bulk}}}^{\pi/2}}{\left[l_{bulk} \sin \theta \right]_0^{\pi/2}} \quad (7.3.3)$$

Sau khi xem xét phương trình (7.3.3), tỉ lệ giữa quãng đường tự do của màng mỏng và khối là

$$\beta = \frac{\frac{t}{2} \left[1 - \ln \frac{t/2}{l_{bulk}} \right]}{l_{bulk}} \quad (7.3.4)$$

Bây giờ ta định nghĩa $k = \frac{t/2}{l_{bulk}}$, với k là hằng số nằm trong khoảng $0 < k \leq 1$,

$$\beta = k[1 - \ln k], \quad (7.3.5)$$

Trong đó, β là tỉ lệ giữa quãng đường tự do trung bình của electron và khối vật liệu $l_1 = l_2 = l_{bulk} \geq t/2$, tương đương $\beta = l_{film}/l_{bulk}$. Nó cho thấy khi $k=1$, suy ra $\beta=1$ và $l_{film} = l_{bulk}$.

Điện trở suất của màng mỏng có thể được tìm thấy bởi biểu thức $\rho = \frac{m}{ne^2 \tau_{avg}}$ trong đó τ_{avg} là thời gian tán xạ trung bình và có mối liên hệ với quãng đường tự do có nghĩa qua biểu thức $l = v_F \tau_{avg}$, trong đó v_F là vận tốc Fermi. Như vậy, điện trở suất có thể được viết bởi: $\rho = \frac{mv_F}{ne^2 l}$

Vì thế, điện trở suất của màng dày là một hàm được cho bởi:

$$\rho = \frac{\rho_0}{k[1 - \ln k]}, \quad (7.3.6)$$

Trong đó, $\rho = \frac{mv_F}{ne^2 l_{bulk}}$ đặc trưng cho điện trở khối của vật liệu.

7.3.2 Hiệu ứng tán xạ bổ sung

Ngoài các, electron dẫn được tán xạ bởi bề mặt của vật liệu, một số cơ chế tán xạ khác tồn tại trong vật liệu làm thay đổi đường đi của electron. Điều quan trọng nhất của cơ chế này là sự tán xạ từ biên hạt, từ bề mặt không đều hoặc thô và tán xạ từ tạp chất. Hiệu ứng này phụ thuộc vào quy trình và điều kiện sử dụng để chế tạo màng mỏng, như vậy nó rất khó để xác định mỗi ảnh hưởng mà không đo lường. Tuy nhiên, điều rõ ràng về tán xạ bổ sung là kỹ thuật gia công và nồng độ tạp chất sẽ có ảnh hưởng lớn đến điện trở suất khối, kích thước biên hạt và sự tán xạ bề mặt lớn được nổi bật lên bởi độ dày màng nhỏ hơn.

Kết quả cuối cùng của hiệu ứng tán xạ bổ sung trên là quãng đường tự do có nghĩa của electron dẫn giảm (dẫn đến tăng điện trở suất). Bởi vì những hiệu ứng tán xạ bổ sung có thể ảnh hưởng đến phép đo thực nghiệm, kết quả từ các điện trở suất màng dày sẽ được tăng cường làm cho nó thích nghi hơn và dữ liệu xuất ra có khả năng tương thích với các kết quả thực nghiệm.

Nếu màng có độ dày lớn hơn 2 lần quãng đường tự do trung bình và điện trở suất đo được lớn hơn ρ_0 , việc chế tạo hoặc kỹ thuật gia công cũng như tạp chất của vật liệu đã làm tăng điện trở suất của màng. Kết quả là, thuật ngữ điện trở trong phương trình (7.3.1) đã được sửa đổi. Một hệ số tỷ lệ được sử dụng để thay đổi điện trở suất khối:

$$\rho = \rho'_0 = c\rho_0, \quad (7.3.7)$$

Trong đó: ρ_0 là điện trở khối của vật liệu, c là hằng số ($c \geq 1$), ρ'_0 là điện trở khối khi có hiệu ứng tán xạ bổ sung. Nhắc lại, phương trình (7.3.7) là đúng khi $t \geq 2l_{\text{bulk}}$.

Tương tự, nếu màng có độ dày nhỏ hơn 2 lần quãng đường tự do và điện trở suất đo được lớn hơn ρ_0 thì kỹ thuật chế tạo và tạp chất của vật liệu đã làm tăng điện trở suất của màng. Với kết quả trên, điện trở khối trong phương trình (7.3.6) được sửa lại như phương trình (7.3.7), điện trở suất khối được sửa lại là $\rho'_0 = c\rho_0$. Mặc dù, sự tán xạ từ biên hạt và bề mặt nhám có thể có hiệu quả đáng kể hoặc ẩn tượng khi độ dày màng rất nhỏ (< 20 nm). Vì thế, “độ dày có nghĩa” có thể được dùng để giải thích cho kết quả này. Như vậy, độ dày có nghĩa này được cho bởi $t = t' - \eta$. Trong đó t là độ dày màng, η là tác nhân

khử, t' là độ dày có nghĩa. Kết quả là, k trong cân bằng $\frac{t/2}{l_{bulk}}$ hoặc $\frac{t}{2l_{bulk}}$ được sửa lại và được viết như sau $k' = \frac{t-\eta}{2l_{bulk}}$. Sau khi thực hiện các điều chỉnh, điện trở suất có thể được viết như sau:

$$\rho = \rho'_0 = \frac{c\rho_0}{k'[1-\ln k']} \quad (7.3.8).$$

Và nó đại diện cho điện trở suất màng cùng tất cả hiệu ứng tán xạ được thêm vào khi $t \leq 2l_{bulk}$.

Mô hình nhiệt - điện trở của màng mỏng.

Một mô hình đã được phát triển gần đây về mối liên quan đến nhiệt - điện trở (F.Lacy chưa được công bố). Phương trình ban đầu từ mô hình này được cho bởi

$$\rho = \rho_0 \left[\frac{1}{\frac{2^{\delta} \sqrt{\gamma/kT-b}}{2a+b} (\tau_1/\tau_2 - 1) + 1} \right] \quad (7.3.9)$$

trong đó $\rho_0 = \frac{m}{ne2\tau_2}$, a là bán kính nguyên tử, b là khoảng cách giữa các nguyên tử (khi nguyên tử được cố định), τ_1/τ_2 là tỷ lệ của thời gian di chuyển trước khi tán xạ, electron trong gap và ngoài gap, $\delta = 1$, k là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ Kelvin, γ tương ứng trong phương trình năng lượng $U = \frac{\gamma}{r^{\delta}}$

Thêm vào đó, nó gần như chỉ ra rằng màng mỏng Platinum thể hiện điện trở (điện trở suất) tăng khi nhiệt độ tăng, nhưng nó không tuyến tính như là khối Platinum. Màng đó có độ dày với kích thước nanometer, và do đó, người ta tin rằng hiệu ứng phi tuyến này là kết quả của chất dẫn có kích thước nano. Phương trình (7.3.9) được bắt nguồn từ vật liệu khối và nó biểu diễn điện trở suất của vật liệu khối như một hàm theo nhiệt độ. Tuy nhiên, bằng cách thích hợp biến đổi phương trình (7.3.9), phương trình này có thể có hiệu quả miêu tả một chất dẫn có độ dày nanomet.

Nhắc lại, khi vật liệu đạt được kích thước nhỏ thì các tính chất của nó sẽ bị biến đổi. Ví dụ, sự giảm điểm nóng chảy là một hiện tượng xảy ra trong đó các điểm nóng chảy của vật liệu trở nên thấp hơn khi kích thước của vật liệu được giảm. Bởi vì các tính

chất của phân tử bị biến đổi khi vật liệu trở nên đủ nhỏ, các hạt phân tử này đủ năng lượng để biến đổi từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng ở nhiệt độ thấp.

Tương tự như vậy, nó sẽ hợp lý để hy vọng rằng tính chất của điện trở suất của vật dẫn sẽ hoạt động giống như tính chất nóng chảy vì năng lượng nguyên tử sẽ ảnh hưởng đến tính chất. Hợp lý để hy vọng rằng điện trở suất ở nhiệt độ thấp sẽ tương tự giữa khối và màng dẫn nano, trong khi ở nhiệt độ cao hơn, sẽ xuất hiện sự khác biệt.

Hiện tượng này đã được chứng minh bằng thực nghiệm, vì vậy những biến đổi trên Equation 9 sẽ hỗ trợ cho việc tìm hiểu lý do tại sao hiện tượng này xảy ra.

Phương trình (7.3.9) có chứa γ , đó là biến số đối xứng giữa năng lượng nguyên tử và khoảng cách giữa các nguyên tử. Tham số này ban đầu hằng số, và điều này dẫn đến một liên kết tốt với các hệ số Callendar-van Dusen. Sau khi tiến hành phân tích thêm, điều đó được xác định là do γ khác nhau, phép toán tốt hơn cho các hệ số Callendar-van Dusen đã thu được (F Lacy, chưa công bố).

Như kết quả phân tích ở trên, và vì γ là thuật ngữ có liên hệ với năng lượng nguyên tử, việc biến đổi này là hợp lý, nó cho ta kết quả mong muốn là làm thay đổi điện trở suất từ giá trị khối đến giá trị kích thước nano.

7.3.3 Phương trình điện trở suất- độ dày màng- nhiệt độ.

Phương trình thể hiện mối liên hệ của điện trở suất đến độ dày màng, và phương trình thể hiện mối liên hệ của điện trở suất đến nhiệt độ có thể được kết hợp để cho ra phương trình tổng. Phương trình tổng đó là:

$$\rho = c\rho_0 \left[\frac{1}{\frac{2^{\delta} \sqrt{\gamma/kT} - b}{2a+b} (\tau_1/\tau_2 - 1) + 1} \right] \text{ nếu } t \geq 2l_{bulk} \quad (7.3.10)$$

Hoặc

$$\rho = \frac{c\rho_0}{\kappa' [1 - \ln \kappa']} \left[\frac{1}{\frac{2^{\delta} \sqrt{\gamma/kT} - b}{2a+b} (\tau_1/\tau_2 - 1) + 1} \right] \text{ nếu } t \leq 2l_{bulk} \quad (7.3.11)$$

Trong đó các phương trình riêng được sử dụng phụ thuộc vào mối quan hệ giữa độ dày màng (t) và quãng đường tự do trung bình của các electron dẫn trong vật liệu đó (l_{bulk}). Như vậy, sau khi một màng được chế tạo ở độ dày riêng, phản ứng của màng có thể được đặc trưng hoàn toàn bởi phương trình (7.3.10) và (7.3.11), tùy thuộc vào độ dày của màng.

CHƯƠNG 8: TÍNH CHẤT CƠ CỦA MÀNG MỎNG

8.1 GIỚI THIỆU

Sự quan tâm đến ảnh hưởng của tính chất cơ lên màng mỏng tập trung vào 2 vấn đề chính. Một là, ảnh hưởng của nó có hại gây ra ứng suất không có lợi trên màng mỏng. Hai là, tăng cường tính chất cơ của độ cứng và sự chịu mài mòn trong ứng dụng sơn các loại.

Gần như trong các trường hợp, ứng suất luôn hiện diện trong màng mỏng và nó luôn tồn tại cho dù không có tác động từ bên ngoài. Chúng ảnh hưởng đến một số hiện tượng bao gồm độ bám dính, tạo khuyết tật tinh thể, lắng đọng epitaxy và hình thành tầng trưởng bề mặt màng, chẳng hạn như các ốc đảo nhỏ và các cấu trúc sợi dài. Ứng suất màng có xu hướng tăng theo độ dày là giới hạn tới sự phát triển của màng dày vì chúng thúc đẩy sự bong tróc màng. Thêm vào đó, ứng suất màng ảnh hưởng tới sự thay đổi năng lượng vùng cấm trong bán dẫn, nhiệt độ chuyển đổi trong siêu dẫn và tính dị hướng từ. Sự biến dạng và móp méo của đế cũng xuất phát từ ứng suất do màng phủ bên trên. Trong hầu hết các ứng dụng, đó không phải là vấn đề rắc rối vì đế thường tương đối lớn so với màng. Tuy nhiên, trong công nghệ mạch tích hợp, sự cong nhẹ của wafer silicon cũng thể hiện các vấn đề quan trọng của việc duy trì sự chính xác sai số trong các tính năng thiết bị.

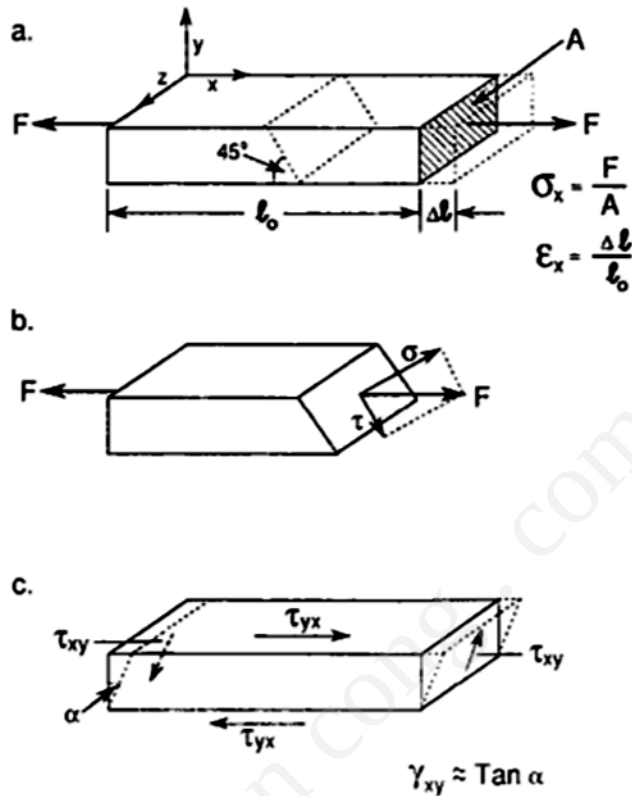
8.2 ĐỘ ĐÀN HỒI, ĐỘ DẪO VÀ TRẠNG THÁI CƠ HỌC

8.2.1 Cơ chế đàn hồi

Cách thích hợp để bắt đầu thảo luận về tính chất cơ đó là xem xét ứng suất có ý nghĩa gì. Khi lực tác dụng lên bề mặt của khối, chúng tác dụng trực tiếp lên bề mặt nguyên tử. Các lực cũng gián tiếp truyền tới nguyên tử bên trong thông qua mạng lưới liên kết bị biến dạng bởi trường ứng suất phát triển bên trong. Nếu các tấm ở hình 8.1a được kéo bởi lực căng dọc trục có giá trị tương đương và ngược hướng với lực F , sau đó cả 2 ở trạng thái cân bằng cơ học cũng như ở trạng thái của ứng suất. Khi các tấm ở trạng thái cân bằng tĩnh, nó có thể được cắt như hình 8.1b, nội lực phải hoạt động ở bề mặt tiếp xúc để

giữ phần cô lập di chuyển. Cho dù ở đâu và cái gì định hướng cho tấm được cắt, lực cân bằng luôn ở vị trí cân bằng. Những nội lực phân bố khắp tấm tạo thành trạng thái của ứng suất. Trong ví dụ, các lực F thông thường được chia theo vùng. Đó là định nghĩa của ứng suất kéo σ_x . Tương tự như vậy, ứng suất thông thường trong tọa độ 2 chiều, σ_y và σ_z có thể tương tự trong điều kiện phức tạp hơn. Nếu các lực hướng vào bề mặt, một ứng suất nén sinh ra. Quy ước gán cho nó dấu âm còn dấu dương cho ứng suất kéo.

Ngoài ra, cân bằng cơ học trên bề mặt trong ở góc cắt tùy ý sẽ bắt buộc phải có lực và ứng suất theo mặt phẳng riêng. Đây gọi là ứng suất cắt. Lực kéo của hình 8.1a tạo ứng suất cắt tối đa trên mặt phẳng nghiêng 45° so với trục. Nếu ứng suất kéo bình thường $\sigma_x = F/A$, sau đó lực được tính trên mặt phẳng cắt là $F \cos 45^\circ = \sqrt{2}/2 F$. Diện tích của mặt phẳng cắt là $A / \cos 45^\circ = 2 / \sqrt{2} A$. Do đó, ứng suất cắt $\tau = F / 2 A$ và là một nửa của ứng suất kéo. Ứng suất cắt cực kỳ quan trọng vì chúng là chủ yếu chịu trách nhiệm cho các biến dạng dẻo của vật liệu tinh thể. Hai kí hiệu thường được yêu cầu để xác định một ứng suất cắt: đầu tiên để biểu thị các mặt phẳng, khi xảy ra cắt, và thứ hai để xác định hướng của lực trong mặt phẳng này. Nếu, ví dụ, một lực cắt được áp dụng cho mặt trên của tấm, nó tạo thành một lăng kính. Đối với tất cả lực và thời gian cân bằng, một bộ bốn ứng suất cắt phải hoạt động trên mặt ngang cũng như mặt đứng. Nó cho thấy $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ ở trạng thái cân bằng, và tương tự, cho $\tau_{yz} = \tau_{zy}$



Hình 8.1. (a) lực kéo được đặt vào tấm. (b) phân bố phần vật chất tự do của các tấm thông qua ứng suất. Cả hai ứng suất kéo và trượt tồn tại trên mặt phẳng tiếp xúc. (c) Sự biến dạng trong tấm do ứng suất trượt gây ra.

Việc ứng dụng mở rộng lực căng tấm *hình 8.1* bởi một lượng Δl . Điều này dẫn đến sức căng ϵ_x thông thường, xác định bởi $\epsilon_x = \Delta l/l_0$, l_0 là độ dài ban đầu, tương tự như ở các hướng khác thì sức căng là ϵ_y và ϵ_z . Trong ví dụ trên, các tấm cũng có kết hợp với hai hướng y và z với phần mở rộng dọc theo hướng x. Do đó, mặc dù không có ứng suất theo hướng y, có một sức căng ϵ_y do $\epsilon_y = -\nu\epsilon_x$. Trong đó ν là hệ số Poisson, nó có một giá trị khoảng 0,3 cho nhiều vật liệu.

Dưới tác động của ứng suất cắt, sức căng cắt γ được gây ra; được định nghĩa cơ bản theo tiếp tuyến góc biến dạng cắt α trong *hình 8.1c*

Trong cơ chế đàn hồi, tất cả sức căng là nhỏ và định luật Hooke ảnh hưởng lớn đến phản ứng của hệ:

$$\sigma_x = E\epsilon_x \quad (8.2.1a)$$

Trong đó E là module Young, khi một trạng thái ba chiều của ứng suất tồn tại

$$\varepsilon_x = (1/E)[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \quad (8.2.1b)$$

Tương tự cho ε_y và ε_z , đối với ứng suất cắt, định luật Hooke cũng áp dụng theo công thức:

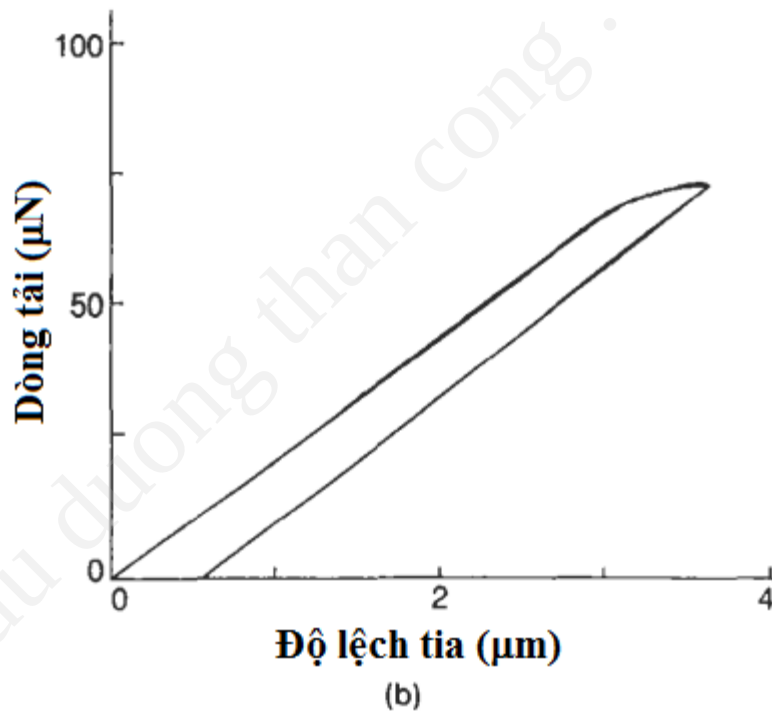
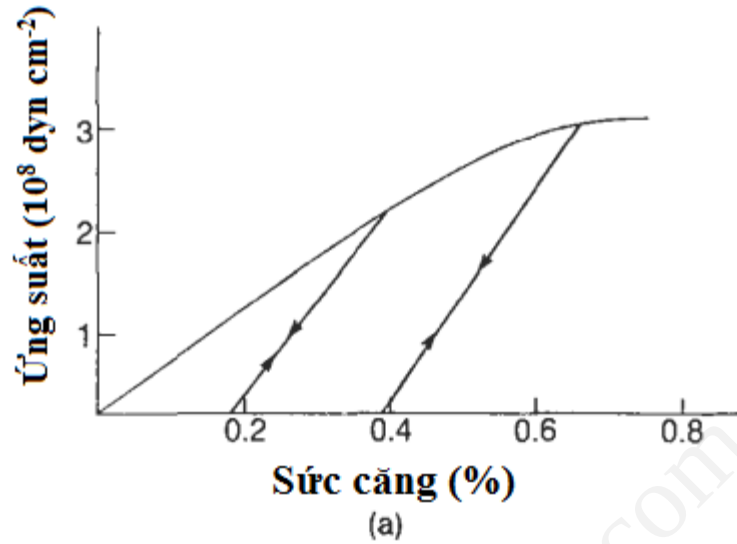
$$\tau_{xy} = \mu \gamma_{xy} \quad (8.2.2)$$

Tương tự cho τ_{xy} và τ_{yz} , trong đó μ là module cắt. Phương trình chỉ áp dụng đúng đối với vật liệu đẳng hướng khi ba hằng số đàn hồi E, μ và ν chỉ có hai không phụ thuộc; chúng được kết nối bởi các mối quan hệ $\mu = E / 2 (1 + \nu)$.

Trong vật liệu không đẳng hướng, chẳng hạn như các tấm thạch anh đơn tinh thể dùng để theo dõi độ dày màng trong lắng đọng, các hằng số đàn hồi phản ánh tính đối xứng của cấu trúc tinh thể không phải lập phương.

8.2.2 Các tính chất kéo căng của màng mỏng kim loại

Thí nghiệm kéo được sử dụng rộng rãi để đánh giá cả hai trạng thái đàn hồi và dẻo của vật liệu khối. Mặc dù các thí nghiệm kéo trực tiếp trong màng không được thực hiện với tần suất lớn ngày nay, các phép đo được chú ý vì những thông tin cơ bản chúng chuyển tải vào bản chất của các quá trình biến dạng trong màng kim loại.



Hình 8.2. (a) Trạng thái ứng suất kéo của màng Au. (b) Trạng thái uốn màng cantilever Au có độ dày 0,87 pm.

Một đường cong ứng suất biến dạng điển hình của vàng được thể hiện trong hình 8.2a. Độ bền kéo tối đa, hoặc ứng suất tại vết nứt, chỉ hơi cao hơn so với mức ứng suất nội hoặc mức ứng suất dư. Ứng suất ở vết nứt chỉ là - 0,8%, nhiều hơn cường độ nhưng nhỏ hơn so với những gì quan sát với Au. Đường cong tải và không tải có độ dốc khác

nhau (hoặc module đàn hồi) đã nêu lên câu hỏi liệu modul E khác với giá trị khối và cho dù phụ thuộc độ dày màng. Trên cả hai khoảng dữ liệu thực nghiệm cho thấy không có tác động bất thường

Một cái nhìn sâu sắc khi xem xét mối quan hệ mượn từ các lý thuyết về trạng thái cơ học của vật liệu khối. Đầu tiên chỉ đơn giản là ước tính ứng suất cắt cần thiết gây ra sai lệch mạng để bỏ qua trở ngại một cách hiệu quả nằm xa khoảng cách l và do đó tạo ra biến dạng dẻo. Do đó,

$$\tau = \mu b / l \quad (8.2.3)$$

trong đó b là vector Burgers. Khoảng cách l như là khoảng cách giữa các điểm dịch chuyển mỗi liên kết như kết tủa, ranh giới hạt, hoặc sai lệch mạng khác. Nếu l là độ dày màng (d), độ bền của màng được dự đoán nghịch với d . Các mối quan hệ thứ hai là phương trình Hall-Petch, kết nối các ứng suất để kích thước hạt l_g . Các biến thể của phương trình này liên quan tới độ bền kéo σ_{TS} đến kích thước hạt tốt. Vì thế,

$$\sigma_{TS} = \sigma_a + K l_g^{-1/2} \quad (8.2.4)$$

Trong phương pháp cải tiến, độ dày màng thay thế kích thước hạt trung bình. Đây là một sự thay thế đáng kể khi hai đại lượng có liên quan gián tiếp. Trong phương trình (8.2.4), σ_a là một mức ứng suất nội và K là một hằng số. Trên cơ sở của công thức này, màng mỏng hơn được dự đoán sẽ bền hơn. Mặc dù điều này là chắc chắn đúng khi thang tỷ lệ giảm (khối) từ các tấm có bề dày micron để thành màng dày cỡ gần micron, không chắc chắn liệu độ mỏng mà không tăng độ bền.

8.2.3 Thử nghiệm độ giãn nở của màng

Thử nghiệm Bulge được sử dụng rộng rãi để xác định các tính chất cơ học của màng mỏng và màng. Trong thử nghiệm này màng để được kết chặt đến cuối của một ống hình trụ rỗng để có áp suất khí. Chiều cao tối đa của bán cầu nở trong màng được đo quang học với một kính hiển vi hoặc giao thoa và chuyển đổi sang ứng suất. Một mối quan hệ giữa chiều cao vòm h tạo bởi áp suất P riêng biệt được xác định là:

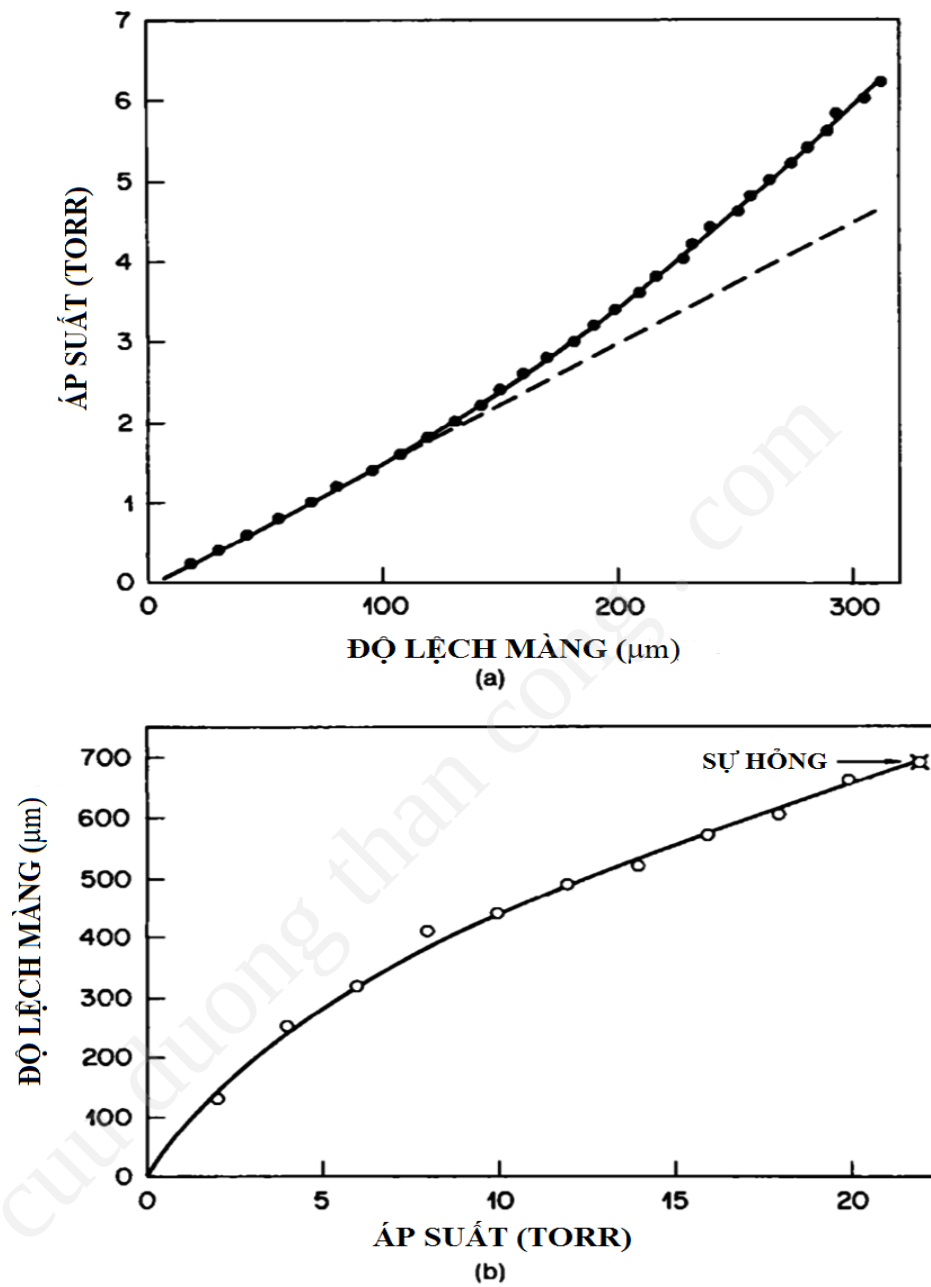
$$P = \frac{4dh}{r^2} \left(\sigma_0 + \frac{2}{3} \frac{E}{1-\nu} \frac{h^2}{r^2} \right) \quad (8.2.5)$$

Độ dày màng d và bán kính mẫu r , và σ_0 là ứng suất còn lại trong màng dưới áp suất riêng biệt không. Để minh họa thử nghiệm nổ và phân tích dữ liệu, chúng ta hãy xem xét thí nghiệm tiến hành trên cả hai màng Si epitaxy và đa tinh thể, những vật liệu là ứng viên tiềm năng cho khắc đế wafer, một đòi hỏi độ nứt gãy cao và ổn định hướng tuyệt vời. màng đơn dày 1 μm và đường kính 38 mm, được hỗ trợ bởi đế dày Si hoặc SiO_2 , được chuẩn bị bằng cách chọn mask và khắc.

Các phản ứng lệch áp áp suất màng đa tinh thể được hiển thị trong *hình 8.3a*. Các dữ liệu để phương trình (8.2.5) là bằng chứng, cho phép các giá trị σ_0 và $E / (1 - \nu)$ được xác định. Mặc dù màng phi tuyến lệch với áp suất, phản ứng thực sự là đàn hồi không phải dẻo. Lặp đi lặp lại các chu kỳ tăng áp không gây ra bất kỳ sự suy giảm đáng kể của sự tái lặp lại trong phản ứng cơ học. Trong *hình 8.3b* màng lỗi ở mức áp suất cao hơn. Sự ứng suất gãy được cho bởi $\sigma_f = P_f r^2 / 4dh_f$, nơi p_f và h_f là các giá trị tại vị trí gãy. Các kết quả sau đây so sánh các tính chất của hai vật liệu màng Si.

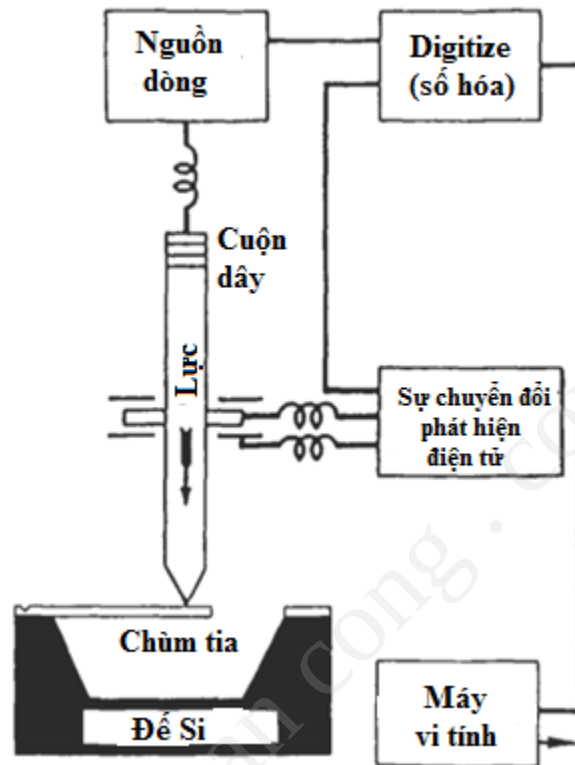
Bảng 8.1. Modun Young,

	E (10^{12} dynes/cm ²)	σ_0 (10^9 dynes/cm ²)	σ_f (10^9 dynes/cm ²)
Epitaxial	1.8	0.52	1.9
Polycrystalline	2.5	1.7	4.2



Hình 8.3. (a) Các đặc trưng sự lệch màng áp suất của màng Si đa tinh thể dày $1\ \mu\text{m}$.

8.3 ỨNG SUẤT NỘI – CÔNG THỨC STRONEY

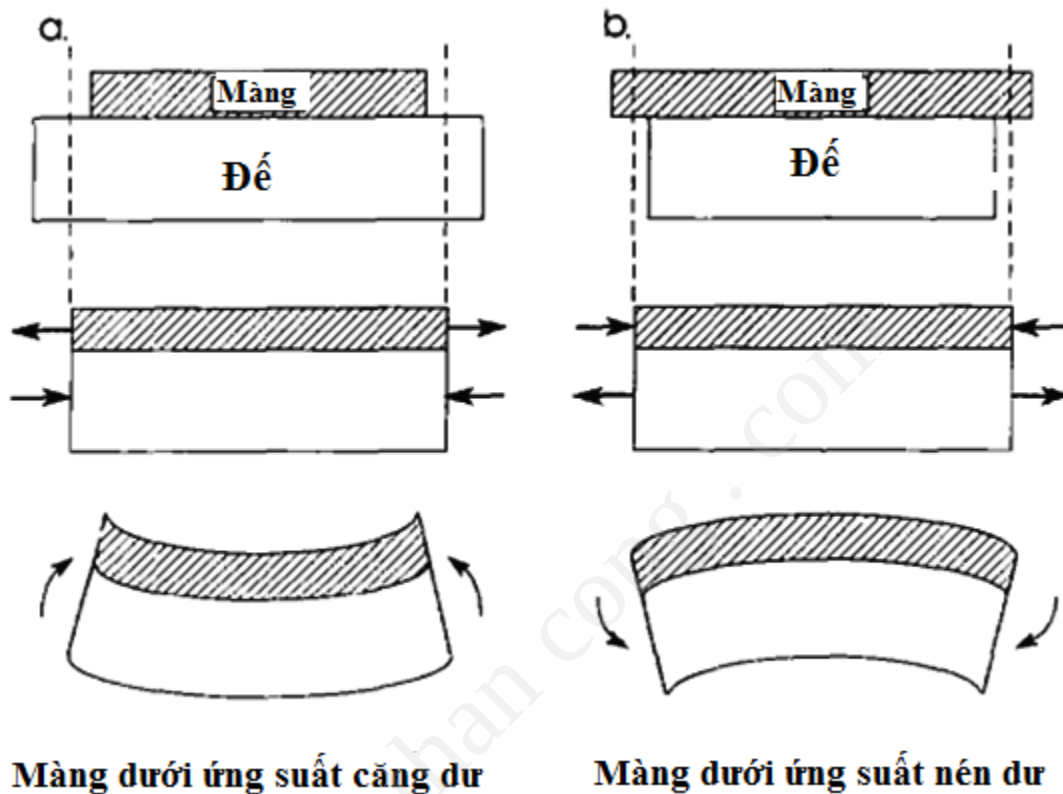


Hình 8.4. Sơ đồ cơ chế tải vết lõm nano và chùm tia micro cantilever.

Bao hàm các cuộc thảo luận đến thời điểm là ứng suất và những ảnh hưởng của chúng; kết quả khi lực từ bên ngoài áp vào. Sau khi loại bỏ tải thì ứng suất hy vọng biến mất. Mặt khác, nhiều màng mỏng chịu ứng suất thậm chí khi không có lực từ ngoài áp vào là ứng suất nội tại hoặc ứng suất dư. Nguồn gốc và bản chất của ứng suất nội tại là nguồn gốc của nhiều ảnh hưởng cơ học trong màng mỏng.

Ứng suất dư không bị hạn chế bởi thành phần của màng và cấu trúc để nhưng xảy ra rộng rãi trong tất cả các lớp của vật liệu đồng nhất dưới trường hợp đặc biệt. Trạng thái biến dạng dẻo không đồng nhất không đòi hỏi, và thường xuyên xảy ra trong quá trình gia công cơ khí hoặc nhiệt. Ví dụ, giảm nhẹ dải kim loại bằng cách lăn giữa hình trụ cuộn, các sợi bề mặt được mở rộng hơn so với bên trong khối. Hạn chế sự mở rộng sợi và nén bề mặt trong, trong khi bên trong bị chịu ứng suất sức căng. Gia công mỏng bề mặt lớp từ cuộn kim loại sẽ phá vỡ sự cân bằng cơ học và bề cong vật liệu. Ứng suất dư phát

sinh trong lúc đúc, hàn, gia công nền vật liệu, và thủy tinh xử lý nhiệt. Sự hiện diện của ứng suất dư thường không mong muốn, nhưng có những trường hợp có lợi.



Hình 8.5. Tiếp giáp của các quá trình dẫn đến (a) ứng suất kéo căng dư và (b) ứng suất nén trong màng

Mô hình sinh ra ứng suất nội trong quá trình lắng đọng được minh họa trong hình 8.5. Bất kể sự phân bố ứng suất chiếm ưu thế để duy trì trạng thái cân bằng cơ khí đòi hỏi lực mạng (F) và moment uốn (M) biến trên tiết diện màng – đế. Như vậy:

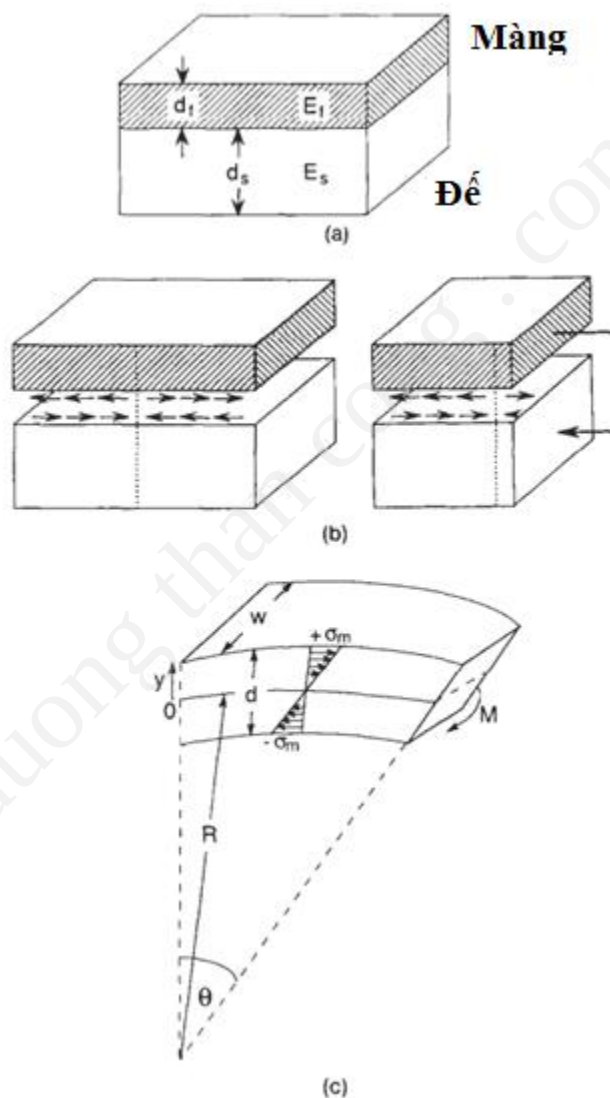
$$F = \int \sigma dA = 0, \quad (8.3.1a)$$

$$M = \int \sigma y dA = 0, \quad (8.3.1b)$$

trong đó A là tiết diện mặt cắt và y là moment cánh tay đòn. Sử dụng những phương trình cơ bản, được áp dụng phân tích những công thức Stoney trong phần dưới đây.

Các công thức được sử dụng trong việc xác định hầu như tất cả các thí nghiệm của ứng suất màng là biến thể của một phương trình đầu tiên được đưa ra bởi Stoney năm

1909. Phương trình này có thể được bắt nguồn tham chiếu đến *hình 8.6*, trong đó cho thấy một tổng hợp màng – đế kết hợp của chiều rộng w . Độ dày màng là d_f và module Young là E_f , và giá trị bề mặt tương ứng là d_s và E_s . Do lưới không tương thích, mở rộng nhiệt khác nhau, hiệu ứng tăng trưởng màng, vv, các lực không phù hợp phát sinh tại các màng trong đế.



Hình 8.6. Phân tích ứng suất của sự kết hợp màng – đế: (a) cấu trúc tổ hợp, (b) giản đồ cho khối tự do của màng và đế với các lực tiếp giáp được thể hiện; (c) sự uốn dẻo của tia dưới mômen giới hạn áp vào.

Trong sơ đồ khối *hình 8.6b* lực mặt phân giới có thể được thay thế bởi sự kết hợp lực tương đương với momen: F_f và M_f trong màng, F_s , M_s trong đế, khi $F_f = F_s$. Lực lượng F_f có thể hoạt động đều trên đoạn màng chéo ($d_f w$) dẫn đến ứng suất màng. Momen có trách nhiệm chịu tải hỗn hợp đế – màng. Phương trình (8.3.1b) đòi hỏi sự cân bằng theo kim đồng hồ và ngược kim đồng hồ, được cho bởi biểu thức.

$$((d_f + d_s)/2)F_f = M_f + M_s \quad (8.3.2)$$

Hãy xem xét tại tia cô lập bề cong bởi momen M , như trong *hình 8.6c*. Trong trường hợp này, sự biến dạng được giả định bao gồm toàn bộ mở rộng hoặc co lại của sợi bằng lượng tỉ lệ để khoảng cách từ trục trung tâm hoặc trung lập, mà vẫn không căng trong quá trình. Việc phân bố ứng suất phản ánh điều này bằng cách thay đổi tuyến tính trên sự căng tối đa ($+\sigma_m$) để nén tối đa ($-\sigma_m$) tại chum bên ngoài. Trong điều kiện của bán kính chum cong R , và góc θ , trường định luật Hooke

$$\sigma_m = E \left\{ \frac{(R \pm d/2)\theta - R\theta}{R\theta} \right\} = \pm \frac{Ed}{2R} \quad (8.3.3)$$

Tương ứng với phân bố ứng suất này là moment uốn trên từng phần chum:

$$M = 2 \int_0^{d/2} \sigma_m w \left(\frac{y}{d/2} \right) y dy = \frac{\sigma_m d^2 w}{6} = \frac{Ed^3 w}{12R} \quad (8.3.4)$$

Bằng cách mở rộng các kết quả này, chúng ta có:

$$M_f = E_f d_f^3 w / 12R$$

$$\text{và } M_s = E_s d_s^3 w / 12R$$

Cuối cùng, để giải thích cho điều kiện căng thẳng hai trục, nó là cần thiết để thay thế E_f bởi $E_f / (1 - \nu_f)$, và tương tự cho E_s . Thay thế số hạng trong phương trình. (8.3.2)

$$\left(\frac{d_f + d_s}{2} \right) F_f = \frac{w}{12R} \left[\left(\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right) d_f^3 + \left(\frac{E_s}{1 - \nu_s} \right) d_s^3 \right] \quad (8.3.5)$$

Trong khi d_s lớn hơn rất nhiều lần d_f , ứng suất màng σ_f là xấp xỉ tốt, do

$$\sigma_f = \frac{F_f}{d_f w} = \frac{1}{6R} \frac{E_s d_s^2}{(1 - \nu_s) d_f} \quad (8.3.6)$$

Phương trình (8.3.6) là công thức Stoney. Giá trị của σ_f được xác định thông qua đo R .

8.3.1 Ứng suất nhiệt

Hiệu ứng nhiệt có những đóng góp quan trọng đến ứng suất màng. Màng và vật liệu phủ được chuẩn bị ở nhiệt độ cao và sau đó làm lạnh đến nhiệt độ phòng được nén bằng nhiệt, màng được chu trình làm nóng hoặc làm lạnh từ môi trường xung quanh nhiệt độ đông lạnh. Để xem độ lớn của ứng suất nhiệt, hãy xét một độ dài l_0 , và modun E, kẹp cả hai đầu. Nếu nhiệt độ của nó giảm từ T_0 đến T, sẽ có xu hướng giảm trong dài bằng lượng tương đương với $(T - T_0) l_0$, vì một α là hệ số giãn nở tuyến tính ($\alpha = \Delta l / l_0 \Delta T (K^{-1})$). Nhưng thanh bị hạn chế do đó, kéo dài hiệu quả sức căng. Sự căng kéo là chỉ đơn giản là $\varepsilon = \alpha(T - T_0) l_0 / l_0 = \alpha(T - T_0)$, tương ứng nhiệt căng, theo luật Hooke, là

$$\sigma = E\alpha(T - T_0) \quad (8.3.7)$$

Bây giờ ta sự kết hợp màng – đế của hình 8.6 chịu một khác biệt nhiệt độ ΔT . Các loại màng và đế, tương ứng,

$$\varepsilon_f = \alpha_f \Delta T + F_f(1 - \nu_f) / E_f d_f w \quad (8.3.8a)$$

$$\varepsilon_s = \alpha_s \Delta T - F_s(1 - \nu_s) / E_s d_s w \quad (8.3.8b)$$

Nhưng khả năng tương thích sức căng đòi hỏi $E_f = E_s$; do đó, không phù hợp nhiệt lực là

$$F_f = \frac{w(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T}{((1 - \nu_f)/d_f E_f) + ((1 - \nu_s)/d_s E_s)} \quad (8.3.9)$$

Nếu $d_s E_s / (1 - \nu_s) \gg d_f E_f / (1 - \nu_f)$, ứng suất nhiệt trong màng là:

$$\sigma_f(T) = F_f / d_f w = (\alpha_s - \alpha_f) \Delta T E_f / (1 - \nu_f) \quad (8.3.10)$$

Lưu ý rằng những dấu hiệu này phù hợp với những thay đổi chiều trong màng đế. Chuẩn bị màng ở nhiệt độ cao sẽ được nén khi đo ở nhiệt độ phòng ($\Delta T < 0$) nếu $\alpha_f > \alpha_s$. Trong trường hợp này bề mặt co lại $10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{TiC} = 8 \times 10^{-6} K^{-1}$, $E_{TiC} = 4,5 \times 10^{12} \text{ dynes/cm}^2$ nhiều hơn màng. Do đó, được đặt trong sức căng, màng cản trở thu hẹp lại, là do ép nén. Một ví dụ về điều này xảy ra tại TiC lớp phủ trên thép. Ở nhiệt độ lắng đọng CVD 1000 °C, đó là giả định các lớp phủ và đế không căng. Đối với các giá

trị $\alpha_{\text{steel}} = 11$. và $\nu_f = 0,19$, ứng suất nén tính cho TiC, dùng phương trình (8.3.9) là $1,67 \cdot 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$, ($1,67 \text{ kN/mm}^2$) tại 0°C .

$$\frac{1}{R} = \frac{6E_f(1-\nu_s)}{E_s(1-\nu_f)} \frac{d_f}{d_s^2} (\alpha_s - \alpha_f) \Delta T \quad (8.3.11)$$

Cuối cùng bằng phương trình (8.3.6) và (8.3.9) chúng ta sửa đổi phương trình Stoney cho mức độ nén khi khác biệt giữa các hiệu ứng mở rộng nhiệt sẽ gây ra sức căng. Để chuyển đổi các sai lệch đo vào sức căng màng, chúng tôi lưu ý rằng độ cong là liên quan đến đạo hàm bậc hai của sự dịch chuyển chũm; ví dụ., $1/R = d^2y(x)/dx^2$. Sau khi tích phân, $y(x) = x^2/2R$. Đối với độ dài cantiliver nếu sự dịch chuyển cuối là δ , sau đó $\delta = l^2/2R$, và trường công thức Stoney:

$$\sigma_f = \delta E_s d_s^2 / 3l^2 (1 - \nu_s) d_f \quad (8.3.12)$$

8.4 ĐỘ BÁM DÍNH GIỮA MÀNG VÀ ĐỂ

8.4.1 Định nghĩa

Độ kết dính hay độ bám dính liên quan đến sự tương tác giữa các lớp tiếp giáp bề mặt của các lớp vật liệu lân cận, ví dụ màng – đế. Theo Hiệp hội kiểm nghiệm và Vật liệu Hoa Kỳ (ASTM), độ bám dính được định nghĩa là tình trạng mà hai bề mặt được kết nối với nhau bởi lực hóa trị hoặc sự giữ chặt cơ học hoặc bằng cả hai. Độ bám dính cao với bề mặt là tính chất đầu tiên màng phải có trước khi tiếp tục nghiên cứu thành công. Mặc dù tầm quan trọng độ bám dính là một trong những tính chất dễ hiểu nhất. Việc thiếu phương pháp áp dụng rộng rãi để đo lường "dính" làm cho không thể kiểm tra bất kỳ giả thuyết được đưa ra. Tình trạng này đã kéo dài trong nhiều năm và đã cơ bản sinh ra hai quan điểm với các môn học. Cách tiếp cận "lý thuyết" có liên quan với bản chất của liên kết và các chi tiết cực nhỏ của các điện tử và tương tác hóa học tại đế - màng. Rõ ràng, sự hiểu biết chi tiết là điều cần thiết để dự đoán tốt hơn các trạng thái của hệ vĩ mô nhưng mô hình nguyên tử đã vậy đến nay không thành công ngoại suy để mô tả trạng thái liên tục về sau này. Với lý luận cách tiếp cận "thực dụng" đến độ bám dính của công nghệ màng mỏng phát triển một cách tự nhiên. Tập trung chủ yếu để xem hiệu quả của bám dính trên chất lượng màng, độ bền, và ổn định môi trường. Trong khi đó các năng lượng

liên kết nguyên tử có thể thực hiện như biện pháp quan trọng của độ bám dính cho lý thuyết, thực dụng ủng hộ việc sử dụng các thí nghiệm cơ khí có diện tích lớn để đo lực hay năng lượng cần thiết để tách màng từ đế. Cả hai phương pháp, tất nhiên, có giá trị trong việc giải quyết vấn đề khó khăn này, và thông qua các khía cạnh của những quan điểm trái ngược tiếp theo để thảo luận về cơ chế bám dính, các phương pháp đo, ảnh hưởng đến độ bám dính.

8.4.2 Năng lượng của độ bám dính

Từ một quan điểm nhiệt động làm việc W_A , cần riêng một đơn vị diện tích của hai giai đoạn hình thành thể hiện bằng

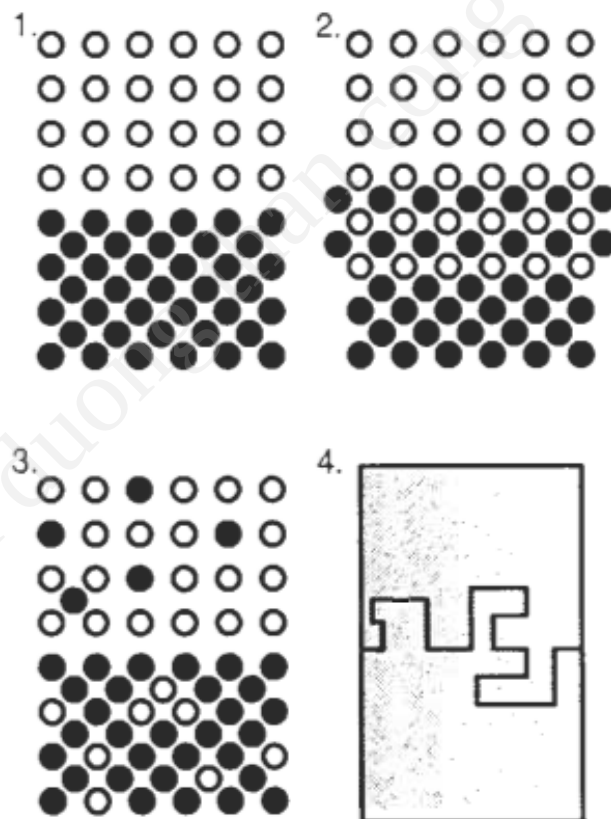
$$W_A = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (8.4.1)$$

Trong đó, γ_f và γ_s là năng lượng cụ thể bề mặt của màng, đế và γ_{fs} là năng lượng bề mặt. W_A dương biểu thị sức hút (kết dính), và W âm hàm ý lực đẩy (không kết dính). W_A lớn nhất khi năng lượng bề mặt vật liệu cao tiếp xúc với các kim loại có điểm nóng chảy cao. Ngược lại, W_A là nhỏ nhất khi năng lượng bề mặt thấp tiếp xúc với vật liệu như polymer. Khi f và s giống nhau, một hình thức ranh giới hạt bề $\gamma_f + \gamma_s > \gamma_{fs}$. Trong hoàn cảnh này, $\gamma_f = \gamma_s$ và γ_{fs} tương đối nhỏ; ví dụ $\gamma_{fs} = (1/3) \gamma_s$ trong kim loại. Tuy nhiên, nếu màng homoepitaxial tham gia, sau đó $\gamma_{fs} = 0$ theo định nghĩa, và $W_A = 2 \gamma_s$. Những nỗ lực để tách màng epitaxy từ đế có thể sẽ gây sai hỏng cả khối chứ không phải chỉ sai hỏng độ bám dính bề mặt. Khi kết hợp màng – đế gồm các vật liệu khác nhau, γ_{fs} có thể làm giảm độ lớn của W_A . Sai hỏng độ bám dính bề mặt xu hướng phổ biến hơn dưới tình trạng như vậy. Nói chung, độ lớn của W_A tăng theo (a) vật liệu không trộn lẫn được với các liên kết khác nhau, ví dụ kim loại – polymer, (b) tạo thành dung dịch - rắn và (c) các vật liệu tương tự. Giá trị đo độ bám dính sẽ khác nhau do giá trị W_A nội vì sự đóng góp từ hóa chất tương tác, hiệu ứng hòa lẫn, ứng suất màng nội, các tạp chất bề mặt, liên kết không hoàn hảo, v.v...

8.4.3 Bề mặt màng – đế

Các loại bề mặt vùng hình thành trong quá trình lắng đọng sẽ không chỉ phụ thuộc vào W_A mà còn phụ thuộc vào hình thái học bề mặt, tương tác hóa học, tỷ lệ khuếch tán và các quá trình tạo mầm. Ít nhất bốn loại bề mặt có thể được phân biệt, và chúng được mô tả trong *hình 8.7*.

1. Bề mặt dốc đặc trưng bởi sự thay đổi đột ngột từ màng đến vật liệu đế trong khoảng cách giữa các nguyên tử. Đồng thời, những thay đổi đột ngột trong tính chất vật liệu xảy ra do thiếu sự tương tác giữa nguyên tử màng – đế và tốc độ trộn lẫn thấp. Trong loại bề mặt, ứng suất và khuyết tật được giới hạn trong một vùng phẳng hẹp nơi ứng suất gradient cao. Màng bám dính trong trường hợp này sẽ là thấp bởi vì cơ chế gãy bề mặt dễ dàng. Độ nhám của bề mặt đế có xu hướng thúc đẩy kết dính tốt hơn.



Hình 8.7. Các lớp tiếp giáp khác nhau hình thành giữa màng và đế: (1) tiếp giáp đột ngột; (2) tiếp giáp hợp chất; (3) tiếp giáp khuếch tán và (4) bám chặt cơ học ở chỗ tiếp giáp.

2. Bề mặt hợp chất đặc trưng bởi lớp hoặc nhiều lớp cấu trúc dày nhiều kích thước nguyên tử được tạo ra bằng phản ứng hóa học và khuếch tán giữa màng và đế. Các hợp chất được hình thành thường xuyên giòn vì ứng suất cao được tạo ra bởi thay đổi phản ứng đi kèm. Bề mặt phát sinh trong màng oxit kim loại hoạt động trên nền oxit hoặc giữa các hợp chất liên kim và kim loại. Độ bám dính cao là tốt nếu lớp bề mặt mỏng, nhưng là không tốt nếu hình thành lớp dày hơn.

3. Bề mặt khuếch tán đặc trưng bởi sự thay đổi dần dần trong phần giữa màng – đế. Khả năng hòa tan của các màng và chất ngăn cản sự hình thành các hợp chất bề mặt. Bề mặt cơ học đặc trưng bởi sự kết hợp của vật liệu lắng đọng với bề mặt đế thô. Độ bám dính mạnh phụ thuộc chủ yếu vào các tính chất cơ học của màng, đế và hình học bề mặt. Đường đi gãy gãy ra bởi bề mặt thô dẫn đến độ bám dính cao. Sự nối cơ học được dựa vào mạ điện và lắng đọng kim loại chân không của polyme.

8.4.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bám dính

Các lý thuyết hấp phụ thường được chấp nhận và cho thấy rằng khi tiếp xúc được thực hiện tại bề mặt giữa màng và đế, bề mặt tuân theo vì sự tương tác cặp của các nguyên tử hay phân tử tham gia. Người ta tin rằng sự đóng góp lớn nhất cho năng lượng của độ bám dính tổng thể được cung cấp bởi lực van der Waals. Ngoài van der Waals, tương tác hóa học (chemisorption) cũng góp phần tới độ bám dính. Liên kết cộng hóa trị mạnh, liên kết ion, và liên kết kim loại có liên quan đến độ bám dính.

Trao đổi điện tích qua các bề mặt màng – đế cũng góp phần bám dính. Kết quả là, hai lớp điện gồm điện tích phát triển và lực lực dính tác dụng. Tuy nhiên, lực này nhỏ so với lực physiosorption. Tình trạng giống của tấm tụ điện song song. Chapman đã ước tính rằng lực hút là $Q^2/2\epsilon_0$ đơn vị điện tích, trong đó Q là mật độ điện tích/cm² và ϵ_0 là không gian tự do của hằng số điện môi. Nếu $Q = 10^{11} - 10^{13}$ điện tích điện tử/cm² sau đó lực hút là $10^4 - 10^8$ dynes/cm². Giá trị nhỏ so với đóng góp của lực khác để bám dính.

Các lý thuyết không cung cấp các hướng dẫn để đạt được độ bám dính màng tốt trong thực tế. Ví dụ, sử dụng đế rất sạch. Đây không nhất thiết đúng cho lắng đọng kim loại trên đế thủy tinh vì độ bám dính tốt nhất dường như chỉ xảy ra khi tiếp xúc kim loại đế

thông qua mối nối liên kết oxit. Như vậy Al tốt hơn khi có Al_2O_3 giữa nó và đế thủy tinh. Nó không đáng ngạc nhiên rằng sự hình thành oxit mạnh tuân thủ tốt với thủy tinh. lớp oxit trung gian có thể được chế tạo bằng cách lắng đọng kim loại có nhiệt dung lớn của sự hình thành oxit như Cr, Ti, Mo, và Ta. Phản ứng của các loại nhất định theo tại các bề mặt có độ bám dính tốt. Ngược lại, các kim loại quý như Au và Ag không tạo thành oxit dễ dàng và phù hợp với kính, phản ánh ứng suất màng thấp. Để thúc đẩy sự bám dính do đó, lắng đọng đầu tiên khoảng vài trăm angstrom của kim loại oxy hoạt động trung gian như là "chất keo" giữa màng – đế. Đây là cơ sở của một số hệ thống đa kim thuộc nhóm như Ti-Au, Ti-Pd-Au và Ti-Pt-Au. Sau khi lắng đọng của các lớp keo trung gian, màng thứ hai nên được lắng đọng chậm, để nếu không keo kim loại có thể bị oxy hóa và cản trở sự bám dính của màng phủ kim loại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Milton Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, 1992
2. William D. Callister, David G. Rethwisch, Fundamentals of Materials Science and Engineering 4th edition, John Wiley & Sons, 2012
3. Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi, THIN FILM MATERIALS TECHNOLOGY
Sputtering of Compound Materials, William Andrew and Springer, 2004
4. Péter B. Barna, HISTORY OF THIN FILMS- GROWTH, TECHNIQUES, CHARACTERIZATION, 2005
5. Tsybukh, Roman, Doctoral thesis - A comparative study of platinum nanodeposits on HOPG (0001), MnO(100) and MnOx/MnO(100) surfaces by STM and AFM after heat treatment in UHV, O₂, CO and H₂, Leiden Institute of Chemistry, CASC, Faculty of Science, Leiden University, 2010 (link download: <https://openaccess.leidenuniv.nl/handle/1887/15973>)
6. Paul K. Chu, Chapter 8- diffusion, Bài giảng cho môn Microelectronic Materials and Processing, City University of Hongkong (tải giáo trình tại link <http://www6.cityu.edu.hk/appkchu/AP6120/Notes.htm>)
7. Fred Lacy, Developing a theoretical relationship between electrical resistivity, temperature, and film thickness for conductors, Lacy Nanoscale Research Letters 2011, 6:636