

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG Al_2O_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON RF

Giang Văn Phúc⁽¹⁾, Lê Vũ Tuấn Hùng⁽²⁾, Ngô Thị Kim Hòa⁽²⁾, Lê Văn Hiếu⁽²⁾
Huỳnh Thành Đạt⁽³⁾

(1) Trường Đại Học An Giang

(2) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM; (3) ĐHQG-HCM

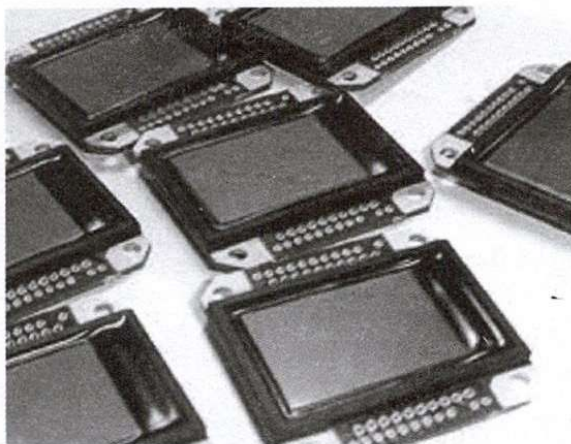
(Bài nhận ngày 09 tháng 07 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 02 năm 2009)

TÓM TẮT: Al_2O_3 được ứng dụng rộng rãi nhờ các tính chất cách điện cao, bền cơ, nhiệt và hóa.

Hợp chất này được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu bằng các phương pháp khác nhau. Phòng thí nghiệm kỹ thuật cao thuộc trường ĐH KHTN – ĐHQG Tp Hồ Chí Minh lần đầu tiên nghiên cứu chế tạo thành công màng Al_2O_3 bằng phương pháp phún xạ magnetron rf. Tính chất quang của màng được xác định bằng phép đo UV-VIS. Thành phần màng được nghiên cứu bằng quang phổ hấp thụ hồng ngoại (IR absorption), quang phổ phản xạ toàn phần tắt dần (ATR) và quang phổ Raman. Cấu trúc màng được nghiên cứu bằng phổ tán xạ tia X (XRD), ảnh chụp AFM. Đồng thời quá trình chuyển pha do nhiệt độ cũng được tiến hành và được đo bằng phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ XRD.

1. GIỚI THIỆU

Màng Al_2O_3 (Corundum, alumina) được quan tâm nghiên cứu bởi các ứng dụng hết sức quan trọng của nó. Tiêu biểu như lớp phủ bảo vệ tàu vũ trụ, lớp phủ các dụng cụ quang học chịu tác dụng của các tia vũ trụ hoặc làm việc trong môi trường hóa học, các lớp ngăn cách điện cao,... chẳng hạn điển hình là lớp phủ cách điện vừa chịu tác động cơ học vừa chịu tác động hóa học (hình 01) cho các cảm biến dấu vân tay đang và sẽ được ứng dụng rộng rãi. Do vậy Al_2O_3 đáng được quan tâm nghiên cứu. Để tạo màng có nhiều phương pháp như phún xạ phản ứng, lắng đọng từ phún xạ bằng chùm laser (PLD), ngưng tụ dung dịch (sol gel),... trong đó, kỹ thuật phún xạ được áp dụng rộng rãi nhờ vào khả năng tạo được rất nhiều loại màng. Đặc biệt là việc tạo màng rắn Al_2O_3 .



Hình 1. Màng Al_2O_3 dùng làm lớp phủ ngoài cảm biến dấu vân tay (fingerprint sensor)

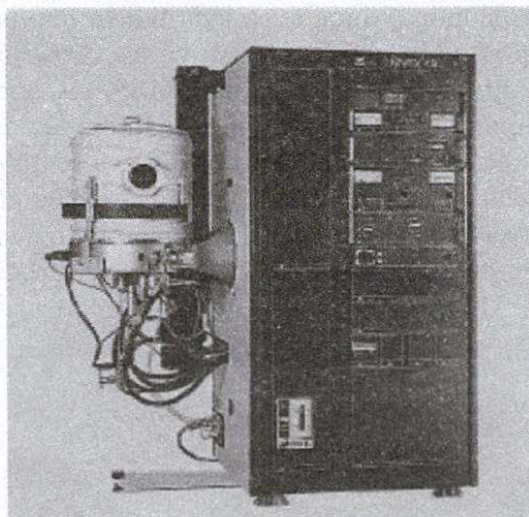
Bài viết này trình bày việc nghiên cứu chế tạo màng mỏng Al_2O_3 bằng phương pháp phun xạ magnetron rf và chuyển pha bằng xử lý nhiệt sau đó. Màng được phun xạ phản ứng từ bia nhôm kim loại trong môi trường hỗn hợp khí làm việc Argon và khí phản ứng Oxy. Vật liệu đế được chọn là đế thủy tinh và Si, phun xạ đồng thời, nhằm có thể đo đạc được sản phẩm bằng cả phương pháp truyền qua khả kiến tử ngoại (đế thủy tinh) và hấp thụ hồng ngoại (đế Si).

Đề phun xạ Al_2O_3 có thể dùng cả bia gốm lẫn bia kim loại. Tuy nhiên, trong điều kiện hiện tại ở trường ĐH KHTN – ĐHQG Tp Hồ Chí Minh, việc chế tạo bia gốm Al_2O_3 gặp nhiều khó khăn do nhiệt độ sứ hóa của bia rất cao và độ nén chặt của vật liệu tương đối thấp. Bia gốm tạo ra không đạt yêu cầu về mật độ khối nên có thể gây ra các tổn hại cho hệ hút chân không turbo. Do đó, bia được dùng ở đây là bia nhôm kim loại với độ tinh khiết 99.9%. Việc dùng bia kim loại trong chế độ rf còn nhằm thích ứng với hiện tượng oxyt hóa bề mặt bia làm bia dần trở nên cách điện trong quá trình phun xạ do phản ứng với Oxy có trong hỗn hợp khí môi trường.

Màng Al_2O_3 tạo ra trên đế thủy tinh và trên đế Si thường có cấu tạo gần như vô định hình tương tự như kết quả công bố trong [12], các chuyển pha do ủ nhiệt được tiến hành sau đó và ghi nhận bằng phổ hấp thụ hồng ngoại IR cũng như phổ tán xạ tia X.

2. THỰC NGHIỆM

Hệ phun xạ được dùng là máy Univex 450. Màng Al_2O_3 được phun xạ từ bia nhôm kim loại. Điều kiện tiến hành được tính toán trước bằng phương pháp mô phỏng dùng thuật toán Monte Carlo (MC) và mô hình được trình bày trong [9].



Hình 2. Hệ phun xạ Univex 450

Các tham số mô phỏng và thực nghiệm bao gồm:

Đường kính bia:	75 mm
Bề rộng miền ăn mòn:	20 mm
Dòng phun xạ:	1A
Công suất:	100 – 250W
Áp suất khí gas:	$0.1 \div 0.5$ Pa
Khoảng cách bia đế:	50 mm

Để không gia nhiệt.

Quá trình phun xạ tiến hành trong môi trường khí làm việc Ar và khí phản ứng Oxy với tỉ lệ O:Ar là 1:10. Công suất thay đổi trong khoảng từ 100 ÷ 250W, áp suất thay đổi trong khoảng 0.1 ÷ 0.5 Pa.

Màng tạo ra trên đế thủy tinh (microscope slide) của hãng Marielfeld có độ truyền suốt rất cao, chiết suất gần bằng chiết suất đế thủy tinh. Đây chính là ưu điểm quang học của màng trong các ứng dụng phủ lớp bảo vệ quang học cho các quang cụ chịu tác động cơ học, hóa học và nhất là các quang cụ hoạt động với bức xạ laser tử ngoại. Song song đó, màng cũng được phủ trên đế Silicon Wafer loại p có hướng mạng (111) để đo phổ hấp thụ hồng ngoại và phục vụ cho quá trình ủ nhiệt chuyển pha.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tính chất quang của màng Al_2O_3

Màng tạo được có độ truyền qua rất cao cỡ 93%. Từ phổ truyền qua UV-VIS của màng thu được, xử lý bằng phần mềm *Jasco version 1.53.00* (hình 03), độ dày và chiết suất được tính theo lý thuyết Swanepoel sử dụng phương pháp giải tích số đồng thời có so sánh với kết quả tính được bằng phần mềm mô phỏng do nhóm nghiên cứu của chúng tôi biên soạn. Phần mềm này được soạn thảo trong môi trường Matlab 6.5 nhằm thiết lập ảnh phổ truyền qua UV-Vis lý thuyết rồi so sánh với ảnh phổ truyền qua thực nghiệm để giải đoán các tham số quang của màng (hình 09).

Kết quả tính độ dày và chiết suất: (chiết suất trình bày ở đây được tính ở 550 nm).

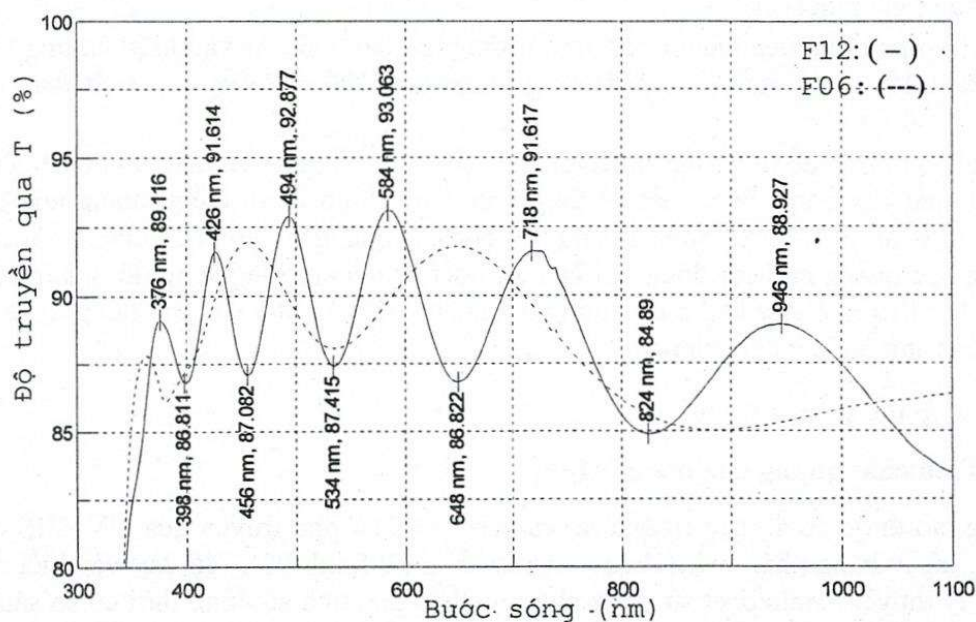
Mẫu F12: (Đồ thị có đánh dấu đỉnh)	$d \approx 864$	± 30 nm;	$n_{550} \approx 1.69 \pm 0.02$
Mẫu F08 :	$d \approx 595$	± 30 nm;	$n_{550} \approx 1.67 \pm 0.02$
Mẫu F06 : (Đồ thị nét thừa)	$d \approx 404$	± 30 nm;	$n_{550} \approx 1.66 \pm 0.02$

Các mẫu có độ dày khác nhau thì có chiết suất khác nhau. Trong phạm vi độ dày nhỏ hơn 1000 nm, chiết suất có khuynh hướng tăng theo độ dày. Chiết suất trung bình của hầu hết các mẫu vào cỡ $n \approx 1.677$.

So sánh với chiết suất màng mỏng thực hiện với các phương pháp khác ta thấy có sự phù hợp tốt. Chiết suất màng cao hơn màng bốc bay phản ứng và thấp hơn các phương pháp *FCVA Technique* và *Bulk* (bảng 01).

Bảng 1. Chiết suất màng Al_2O_3 với các phương pháp tạo màng khác nhau. [26]

Phương pháp	Chiết suất ở 550 nm	Phương pháp	Chiết suất ở 550 nm
Bốc bay	1.5	Phun xạ phản ứng	1.68
Phun xạ chùm ion	1.65	Kỹ thuật FCVA (Filtered Cathodic Vacuum Arc)	1.68 – 1.69
Hai chùm tia ion	1.62		
Bốc bay phản ứng	1.63	Tạo khối (<i>Bulk</i>)	1.755 – 1.77



Hình 3. Phổ UV-VIS của màng Al_2O_3 trên đế thủy tinh đo tại ĐH KHTN Tp HCM

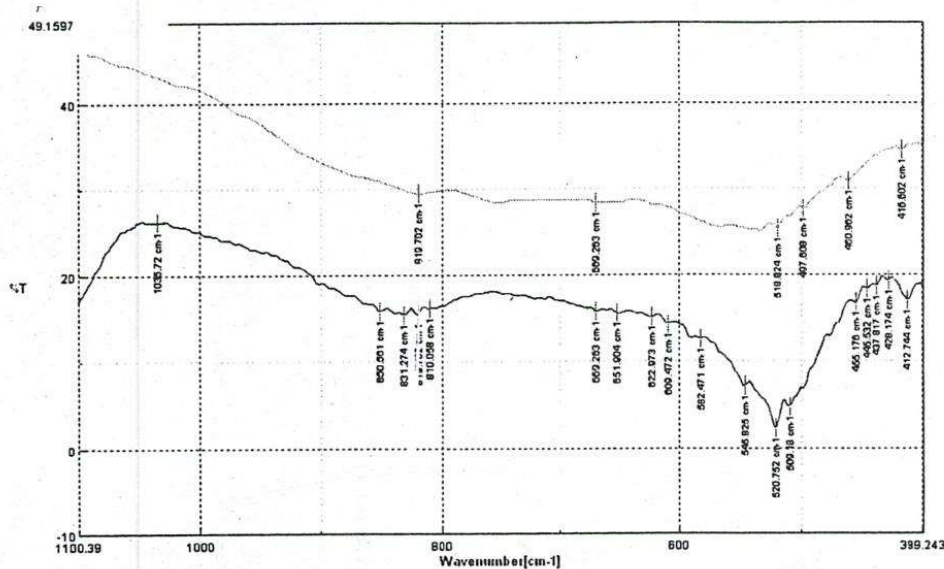
3.2. Phổ IR của màng Al_2O_3

Phổ hồng ngoại được đo ở trường ĐH KHTN Tp HCM. Màng trên đế thủy tinh được đo bằng phương pháp ATR, viên nén KBr được đo bằng phương pháp hấp thụ hồng ngoại, cả hai được xử lý bằng phần mềm *Jasco version 1.53.00*. và có so sánh với xử lý bằng phần mềm *Origin version 5.0*.

Khảo sát phổ XRD của Al_2O_3 dạng bột rắn đóng viên KBr cho cấu trúc tinh thể $\alpha-Al_2O_3$.

So sánh phổ hồng ngoại (hình 04) của Al_2O_3 dạng bột rắn đóng viên KBr (đồ thị trên) và của màng Al_2O_3 (đồ thị dưới) phun xạ từ bia nhôm kim loại trong môi trường hỗn hợp Argon và Oxygen ta thấy màng Al_2O_3 đã được thành lập. Phổ của màng phức tạp hơn, kết hợp với các khảo sát trên phổ Raman và XRD của màng chứng tỏ cấu trúc của màng thu được là vô định hình.

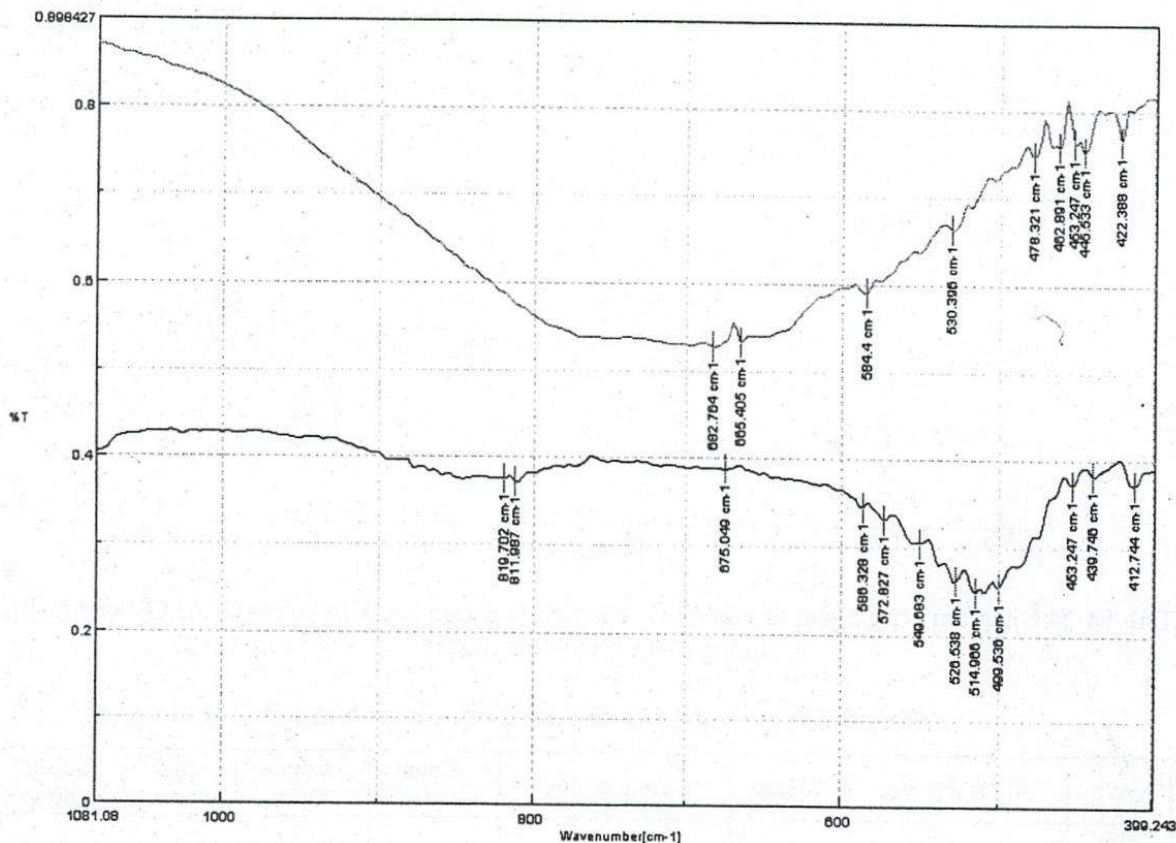
Song song đó, màng thực hiện trên đế Si cũng được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại cho thấy có sự khác biệt so với màng tạo trên đế thủy tinh (hình 05). Cấu trúc của màng gồm nhiều dạng nhưng chủ yếu của màng này là $\gamma-Al_2O_3$. Xem xét phổ XRD của màng trên đế Si cho thấy màng có một phần nhỏ cấu trúc đa tinh thể, đó là do các lớp lắng đọng đầu tiên kế thừa cấu trúc tinh thể của đế Si, sau đó phát triển dần thành cấu trúc vô định hình. Kết quả này phù hợp với các công bố của các tác giả khác [13].



Hình 04. Phổ hấp thụ hồng ngoại IR của Al₂O₃ bột rắn trong viên nén KBr (trên) và Al₂O₃ dạng màng mỏng trên đế thủy tinh (dưới)

Bảng 2. So sánh các phổ thu được với các phổ tư liệu

cm ⁻¹	Al ₂ O ₃ Bột rắn	Màng	Cường độ đỉnh	Alpha Al ₂ O ₃	Gamma Al ₂ O ₃	Oxyt nhôm	Quặng nhôm
300							
400	416 460 497	412 428 437 445 455		440 450 452	433	450	
500	518	509 520 545 582	Mạnh				580
600		609 622 651 669		604 607 611 655 660	683	612 650	
700				778			740
800	819	810 819 831 850	Trung bình Trung bình	841	825		
900				956 980			980
1000		1035	Rất yếu	1050			1075



Hình 5. Phổ IR của màng trên đế Si (đồ thị trên) và của màng trên đế thủy tinh (đồ thị dưới).

3.3. Phổ IR của màng qua xử lý ủ nhiệt

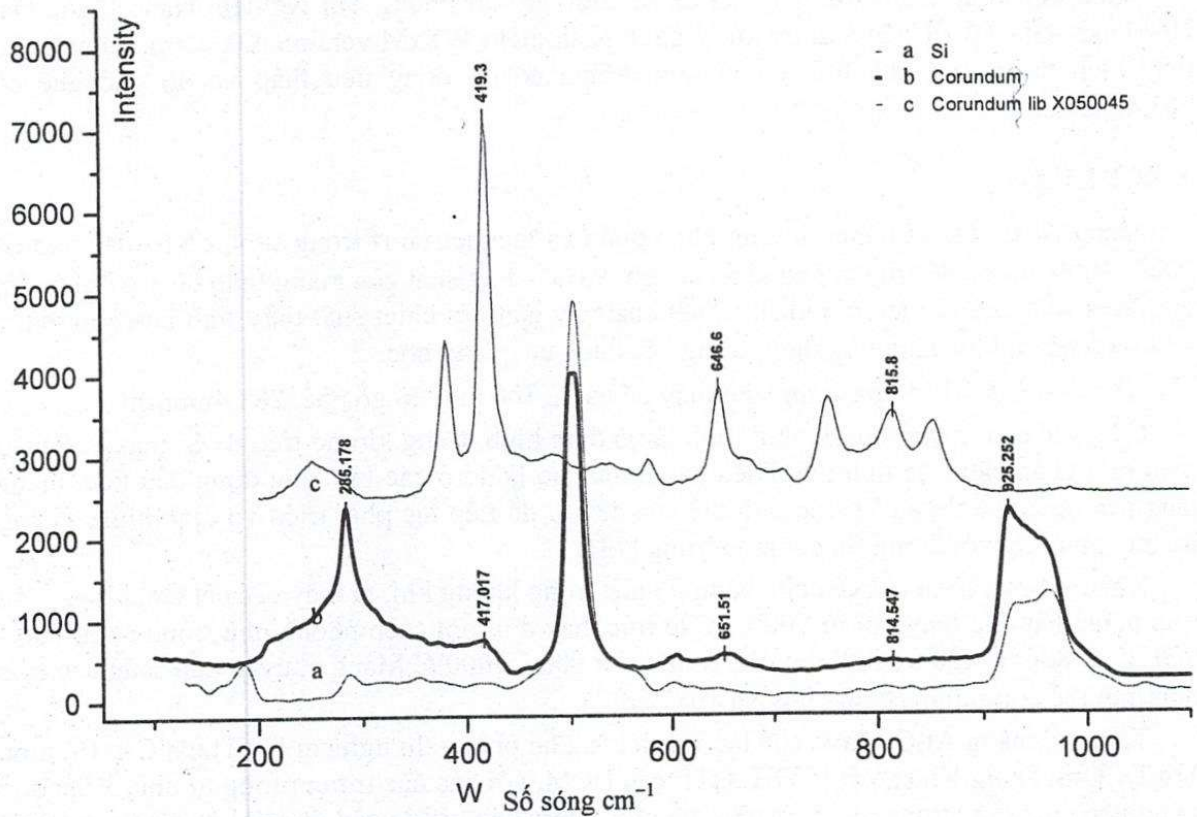
Tiến hành nghiên cứu bằng cách đo phổ IR của màng Al_2O_3 phủ trên đế Si trong các tình trạng bình thường, ủ nhiệt qua các nhiệt độ trải dài từ $600 - 1100^{\circ}C$ với bước tăng $50^{\circ}C$. Trong đó khoảng nhiệt độ $800 - 900^{\circ}C$ được khảo sát chi tiết với bước tăng nhiệt $20^{\circ}C$. (hình 08)

Xem xét phổ chuyển pha bước tăng $50^{\circ}C$ cho thấy cấu trúc Al_2O_3 bắt đầu biến đổi từ $700^{\circ}C$ và rõ nét ở $800^{\circ}C$. Ở nhiệt độ $840^{\circ}C$ xảy ra sự chuyển pha hoàn thành và đạt đến cấu trúc đa tinh thể ở $860^{\circ}C$. Ở nhiệt độ $880^{\circ}C$ xảy ra sự chuyển pha tiếp theo và chuyển dần đến đơn tinh thể corundum ở $1000^{\circ}C$.

Kết luận này được minh họa rõ ràng khi xét riêng các ảnh phổ IR của Al_2O_3 đa tinh thể và ảnh phổ sau ủ nhiệt ở $900, 1000^{\circ}C$.

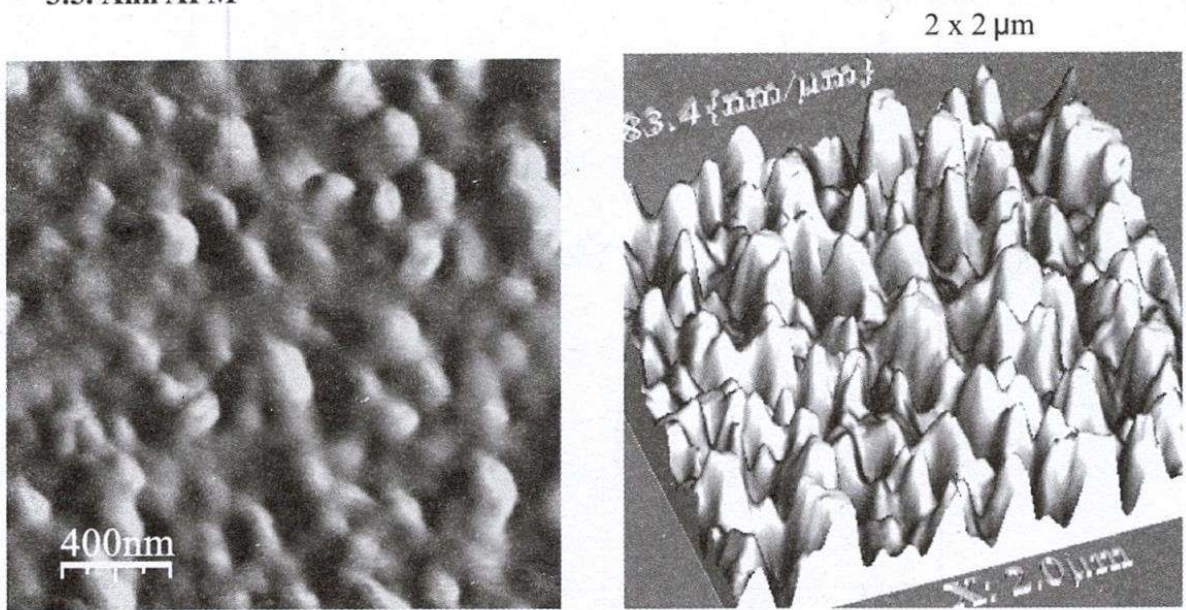
3.4. Phổ Raman của màng Al_2O_3

Phổ Raman của màng trên đế Si được đo ở Phòng Thí nghiệm nano thuộc Đại Học Quốc Gia Tp HCM và xử lý bằng phần mềm Origin version 5.0. Xem xét phổ Raman của màng trên đế Si hướng mạng 111 (hình 06), so sánh với phổ Raman của Si và phổ tư liệu corundum X050046 [16] ta thấy thành phần màng là Al_2O_3 bởi các đỉnh đặc trưng 417 và 646 cm^{-1} , ngoài ra còn thêm đỉnh yếu 815 cm^{-1} . Đỉnh 285 cm^{-1} được cho là của Diaspore $AlO(OH)$, là một dạng pha của Al_2O_3 [1]. Đỉnh 518 cm^{-1} là đặc trưng phổ Raman của Silic.



Hình 06. So sánh phổ Raman giữa Silic 111(a), màng Al_2O_3 (b) và phổ tư liệu Al_2O_3 (c) [16]
(Phổ được xử lý bằng phần mềm Origin 5.0)

3.5. Ảnh AFM



Hình 7

(a) ảnh AFM 2D: Kích thước hạt cỡ 300 nm

(b) ảnh AFM 3D: Độ gồ gề cỡ 283.4nm/ μm

Ảnh AFM của màng Al₂O₃ trên đế Si được ghi tại Phòng Thí Nghiệm Nano thuộc Đại Học Quốc Gia Tp HCM và được xử lý bằng phần mềm WSxM version 4.0. Xem xét ảnh cho thấy kích thước hạt khá thô, cỡ 300nm. Màng có độ đồng đều thấp và độ gồ gề cỡ 283.4nm/μm.

4. KẾT LUẬN

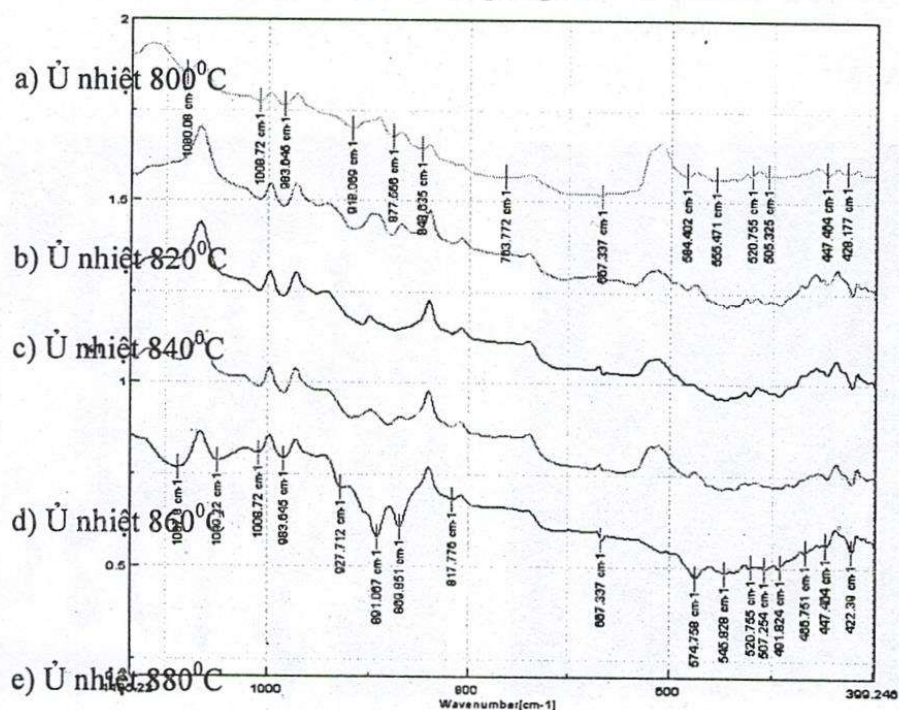
Màng Al₂O₃ tạo ra bằng phương pháp phun xạ magnetron rf trong suốt, có bề dày vào cỡ 200 – 1000 nm có độ truyền qua khá cao, cỡ 93%. Chiết suất của màng thấp cỡ 1.67 phù hợp với chiết suất của các tác giả khác. Chiết suất này gần với chiết suất thủy tinh làm cho màng Al₂O₃ có nhiều khả năng ứng dụng trong các dụng cụ quang học.

Khảo sát ảnh AFM của màng cho thấy cỡ hạt là 300 nm, độ gồ gề cỡ 283.4nm/μm.

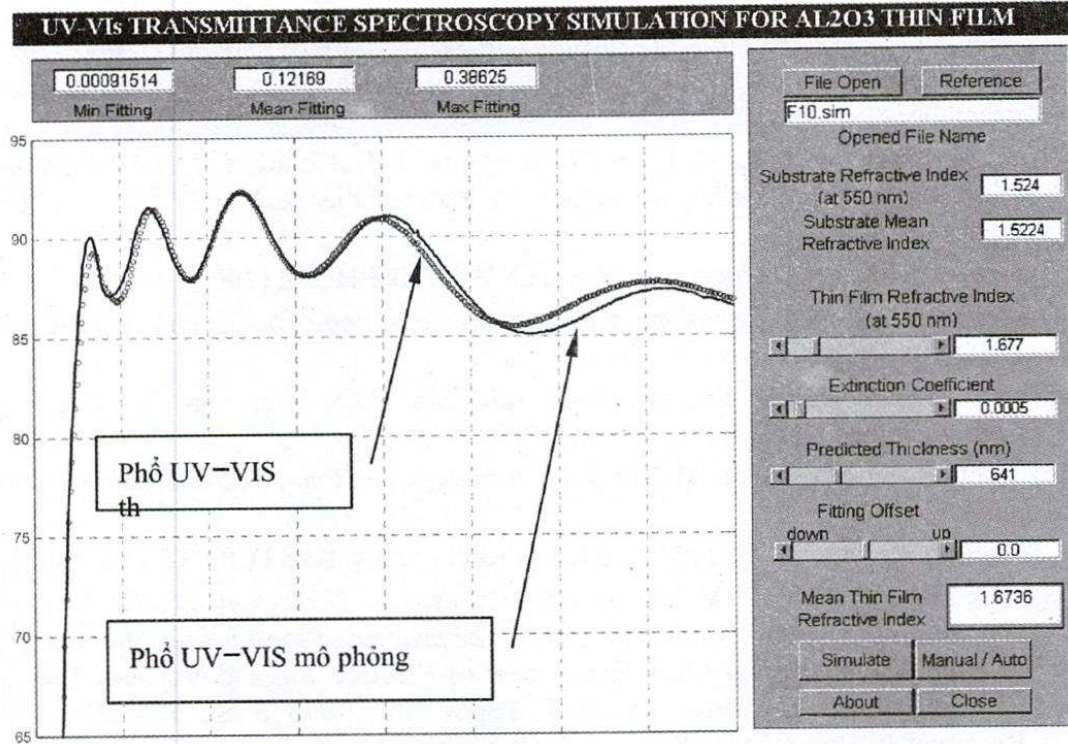
Cấu trúc của màng trên đế thủy tinh là vô định hình, trong khi đó trên đế Si màng có biểu hiện một phần cấu trúc tinh thể. Điều này được cho là do ở các lớp lắng đọng đầu tiên, màng tăng trưởng có kế thừa cấu trúc tinh thể của đế sau đó tiếp tục phát triển vô định hình. Thông tin này phù hợp với thông tin công bố trong [13].

Khảo sát quá trình chuyển pha bằng ủ nhiệt trong không khí, ta thấy các nét chính sau: Cấu trúc màng bắt đầu thay đổi từ 700°C. Cấu trúc thay đổi một cách phong phú trong miền 800 - 900 °C, ở 880 °C cấu trúc đa tinh thể rõ nét. Từ 900 – 1000°C Màng chuyển dần sang cấu trúc đơn tinh thể corundum (đỉnh 1049 và 1087 cm⁻¹).

Tóm lại, màng Al₂O₃ được chế tạo thành công tại phòng thí nghiệm Kỹ Thuật Cao Bộ môn Vật Lý Ứng Dụng Khoa Vật lý ĐH KHTN tp HCM, với các đặc trưng tương tự như ở các đơn vị nghiên cứu khác trong nước và trên thế giới. Tiếp theo, màng cần được khảo sát thêm về độ bền cơ và bền hóa để có thể ứng dụng vào các dụng cụ.



Hình 8. Phổ hấp thụ hồng ngoại của màng Al₂O₃ trên đế Silicon qua các nhiệt độ ủ (a) ÷ (e).



Hình 9. Giao diện chương trình mô phỏng phổ truyền qua giao thoa UV-Vis.

STUDY OF ALUMINIUM OXIDE THIN FILM PREPARED BY RF MAGNETRON SPUTTERING

Giang Van Phuc⁽¹⁾, Le Vu Tuan Hung⁽²⁾, Ngo Thi Kim Hoa⁽²⁾, Le Van Hieu⁽²⁾
Huynh Thanh Đạt⁽³⁾

(1) An Giang University

(2) University of Natural Sciences, VNU-HCM; (3) VNU-HCM

ABSTRACT: Al_2O_3 is used widely for their properties of high dielectric, anti-erosion and anti-atomic oxygen effects.

This compound was investigated by scientists in various methods. At the first time, the High Technology Laboratory of the Natural Sciences University in Ho Chi Minh city fabricated Al_2O_3 thin film by rf sputtering method. Optical properties of the film were investigated by UV-VIS spectroscopy. Its composition were determined by IR transmittance and reflectance absorption (ATR) spectroscopy methods. The structures of thin film were determined by X-ray diffraction (XRD) and AFM spectroscopies. Furthermore, the phase changes by annealing was investigated by IR transmittance absorption spectroscopy and XRD spectra.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Beny J.M. *Spectroscopy of diaspora in JOBIN-YVON; model: U1000* Lab. mixte (BRGM-CNRS-- - scan rate : cm-1/mn Univ. Orléans) de spectrométrie Raman-20 december 89 – pdf file.
- [2]. C. H. Shon, J. K. Lee, H. J. Lee, Y. Yang, and T. H. Chung, *Velocity Distributions in Magnetron Sputter IEEE*, Transactions On Plasma Science, Vol. 26, No. 6, (December 1998) 1635
- [3]. Huỳnh Thành Đạt, *Quang phổ Raman*, Nxb ĐHQG-HCM, (2004).
- [4]. Nguyễn Văn Đến, *Các phương pháp nghiên cứu bằng Quang phổ hồng ngoại*, Nxb ĐHQG-HCM, (2002).
- [5]. Võ Thị Lan Hương, *Khảo sát quang phổ của Al_2O_3* , Luận văn tốt nghiệp đại học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, (2003)
- [6]. John R.Ferraro Kazuo Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic press, (1994).
- [7]. Dương Ái Phương, *Quang phổ phân tử và ứng dụng*, Nxb ĐHQG-HCM, (2002).
- [8]. P.K. Petrov^{1,*}, V.A. Volpyas¹, R.A. Chakalov², *Three-dimensional Monte Carlo simulation of sputtered atom transport in the process of ion-plasma sputter deposition of multicomponent thin films*, Department of Electron Ion and Vacuum Technology, Electrotechnical University, 5, Prof. Popov Str., 197376 St. Petersburg, Russia. Received 30 December (1997); accepted 3 July (1998)
- [9]. Giang Văn Phúc^a, Lê Vũ Tuấn Hùng^b, Nguyễn Văn Đến^b, Huỳnh Thành Đạt^c, *Mô Hình Hóa và Mô Phỏng Quá Trình Tạo Màng Al_2O_3 bằng Phún Xạ Magnetron*, Tạp Chí Phát Triển Khoa Học và Công Nghệ – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh vol.10 tháng 03 (2007).
- [10]. P. Belsky¹, R. Streiter², H. Wolf², and T. Gessner^{1,2}, *Application of Molecular Dynamics to the Simulation of IPVD*, Chemnitz University of Technology, Center for Microtechnologies, Chemnitz, Germany Fraunhofer IZM, Dept. Micro Devices and Equipment, Chemnitz www.zfm.tu-chemnitz.de/pdf/annual_report_2003/74-78.pdf
- [11]. P. V. Patila, D. M. Bendale^a, R. K. Puria and Vijaya Puri^b, *Refractive index and adhesion of Al_2O_3 thin films obtained from different processes – a comparative study*, a Vacuum Techniques & Thin Film Lab., USIC, Shivaji University, Kolhapur, 416 004, [M.S.], India b Department of Physics, Shivaji University, Kolhapur, 416 004, [M.S.], India (1999).
- [12]. Tong Jingyu, Li Jinhong and Sun Gang–Li Meishuan and Duo Shuwang, *Ground-Based Investigations Of Atomic Oxygen Effects With Al_2O_3 Protective Coating*, Beijing Institute of Satellite Environment Engineering, Beijing 100029, China State Key Lab for Corrosion and Protection of Metals, Institute of Metal Research Chinese Academy of Science, China (2004)
- [13]. Sawada, Kazuaki; Ishida, Makoto; Nakamura, Tetsuro; Ohtake, Norio *Metalorganic molecular beam epitaxy of gamma- Al_2O_3 films on Si at low growth temperatures* AA(Toyohashi University of Technology, Japan), AB(Toyohashi University of Technology, Japan), AC(Toyohashi University of Technology, Japan), AD(Toyoko Kagaku Co., Ltd., Kawasaki, Japan) Applied Physics Letters (ISSN 0003-6951), vol. 52, May 16 (1988), p. 1672-1674.

- [14]. [William G.Fateley and Francis R.Dollish *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations* Wiley Interscience Division of John Wiley & sons.inc New York (1972)
- [15]. Webpage: *Nanofilm - Thin Film Coating Service - Oxide Film.htm*
- [16]. Webpage: *RRUFF-Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals.htm*
- [17]. Webpage: *http://swiss.csail.mit.edu/~jaffer/FreeSnell/nk.html*