

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON RF

Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Văn Đền, Huỳnh Thành Đạt

Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên – ĐHQG- HCM

(Bài nhận ngày 11 tháng 11 năm 2005)

TÓM TẮT: *Màng TiO_2 được các nhà khoa học quan tâm do khả năng ứng dụng của nó rất to lớn trong cuộc sống. Trong những năm vừa qua, có khá nhiều các công trình khoa học nghiên cứu chế tạo màng bằng các phương pháp khác nhau. Phòng thí nghiệm Kỹ Thuật Cao thuộc trường ĐH KHTN – ĐHQG Tp.HCM, lần đầu tiên nghiên cứu chế tạo màng TiO_2 bằng phương pháp phún xạ magnetron rf. Tính chất quang của màng được xác định bằng phép đo UV-VIS. Cấu trúc màng và bề mặt màng được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X và phép đo AFM. Các kết quả này cũng được so sánh với các kết quả tương ứng khi tạo màng bằng phương pháp magnetron dc. Đồng thời cấu trúc màng thay đổi khi màng được ủ ở nhiệt độ cao cũng được ghi nhận qua phổ nhiễu xạ tia X và AFM.*

1. GIỚI THIỆU:

Màng TiO_2 được sự quan tâm rất lớn bởi các nhà khoa học trên thế giới do khả năng ứng dụng của nó rất phong phú trong khoa học cũng như trong đời sống. Màng TiO_2 có độ rộng vùng cấm lớn, chiết suất cao, chúng thường được dùng để chế tạo các thiết bị quang điện (photovoltaic), thiết bị quang xúc tác (photocatalysts) hoặc chất điện môi trong màng tụ điện [1]. Ngoài ra, màng TiO_2 trong suốt trong vùng khả kiến và hồng ngoại, hấp thụ trong vùng khả kiến, nên chúng còn được sử dụng cho các ứng dụng quang học như dẫn sóng (waveguides), kính lọc filter hay màng chống phản xạ.

Có nhiều phương pháp khác nhau để chế tạo màng TiO_2 như phương pháp sol-gel, các phương pháp hóa học, phương pháp lắng đọng xung laser PLD... Trong những năm qua, phòng thí nghiệm chuyên đề quang và chân không thuộc Khoa Vật Lý trường ĐH KHTN Tp.HCM-ĐHQG Tp.HCM đã chế tạo thành công màng TiO_2 từ phương pháp phún xạ magnetron phản ứng DC. Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu màng TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron rf. Sau đó so sánh các tính chất quang và cấu trúc của chúng với các màng TiO_2 tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron dc.

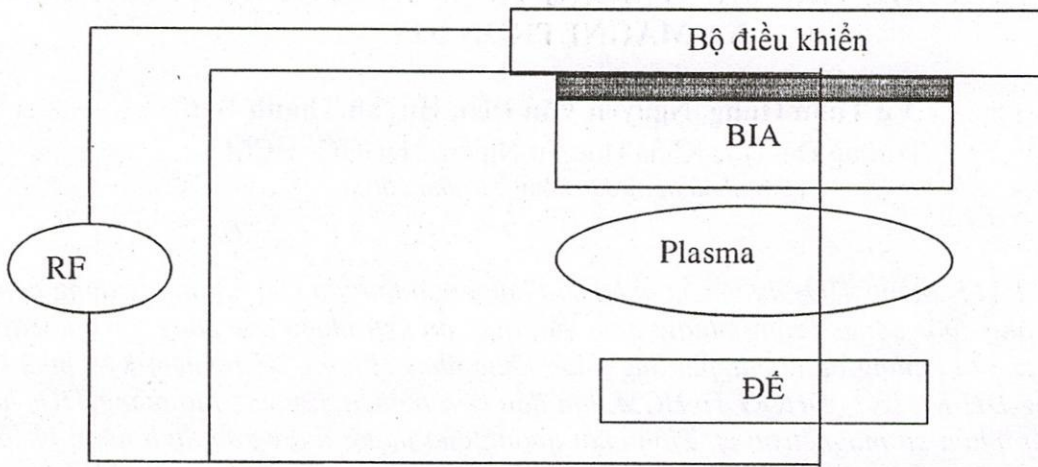
Phương pháp rf có những điểm khác biệt so với phương pháp dc. Theo [2], phương pháp phún xạ dc được sử dụng đối với các loại bia dẫn điện chẳng hạn như bia kim loại. Các hạt khí ion được gia tốc tới và va chạm với các nguyên tử trên bề mặt của bia, làm cho chúng phún xạ và bay đến đế, lắng đọng hình thành nên lớp màng.

Tuy nhiên, ta không thể sử dụng phương pháp phún xạ dc trong trường hợp màng hoặc đế là chất cách điện. Do bởi:

- Nếu bia cách điện, nó sẽ cản trở dòng dc và gây ra cản trở sự hình thành của các hạt khí điện tích.
- Nếu đế cách điện, nó sẽ gây ra sự tích điện trên đế và dẫn tới sự phóng điện hồ quang.
- Nếu màng cách điện, màng sẽ hình thành trên đế và vùng anode cũng bị tích điện và phóng điện hồ quang.

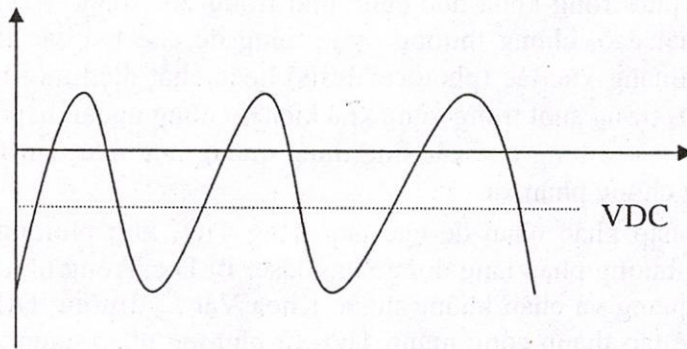
Ngoài ra, khi phủ màng anode cũng dần chuyển sang cách điện theo thời gian, tạo ra hiệu ứng triệt tiêu anode. Điều này cũng gây ra nhiều vấn đề trong phún xạ.

Để khắc phục những hạn chế trong phương pháp phún xạ dc, ngày nay người ta thường sử dụng phương pháp phún xạ rf. Sơ đồ hoạt động theo sơ đồ:



Hình 1. Sơ đồ phún xạ Rf

Nguồn phát sinh tần số cao được sử dụng để tạo trường điện từ, thường là 13.56 MHz. Khi tín hiệu xoay chiều được áp vào cathode, plasma hoạt động như bộ phân chỉnh lưu và sinh ra mức thế âm trung bình nhỏ hơn 2 điện cực. Thế âm này được gọi là thế tự hiệu dịch hay thế VDC của cathode rf, như hình:



Hình 2. Thế Rf tại cathode

Để tạo được thế tự hiệu dịch VDC, cathode phải hoạt động giống như tụ điện để ngăn dòng điện một chiều dc. Bia cách điện như trường hợp bia gốm mà chúng tôi sử dụng hoạt động giống như tụ điện do vậy nó đáp ứng được yêu cầu trên. Tuy nhiên, trong hầu hết hệ thống phún xạ rf, người ta đều mắc thêm tụ điện điều này cho phép hệ thống có thể hoạt động với cả bia dẫn điện. Các hạt ion chịu sự tác dụng của thế tự hiệu dịch VDC sẽ được gia tốc tới bia và tạo phún xạ.

Thực vậy, do electron có khối lượng nhỏ hơn nhiều so với ion dương, nên dòng xoay chiều này chỉ làm dịch chuyển electron, còn ion dương không bị ảnh hưởng nhiều. Electron di chuyển sẽ va chạm với Ar trung hòa và sinh ra ion Ar^+ . Do công suất rf lớn nên ion Ar^+ và electron được sinh ra liên tục, tạo môi trường plasma giữa 2 điện cực.

Cả electron và Ar^+ đều hướng đến bia, nhưng do khối lượng electron nhỏ hơn khối lượng Ar^+ nên electron sẽ bay đến bia với thời gian ít hơn nhiều so với ion và làm cho bia luôn tích điện âm, cho nên điện thế của bia sẽ luôn âm hơn điện thế của 2 cực. Sau đó Ar^+ sẽ bay đến đập vào bia và gây ra hiện tượng phún xạ.

Màng TiO_2 tạo bằng phương pháp rf trên đế thủy tinh (lam Đức) không nung thường thể hiện cấu trúc vô định hình. Sau đó sẽ chuyển sang dạng cấu trúc tinh thể anatase và rutile khi màng được nung ở nhiệt độ cao.

2. THỰC NGHIỆM

Màng TiO_2 được tạo bằng phương pháp phun xạ rf, từ bia gồm TiO_2 (độ tinh khiết khoảng 99%), bia gồm do chính chúng tôi chế tạo từ bột TiO_2 tinh khiết và nung tới nhiệt độ 1400°C trong vòng 3 giờ. Việc chế tạo bia gồm TiO_2 đã được chúng tôi trình bày trong các báo cáo trước đây. Màng được tạo trong hỗn hợp khí O_2/Ar (tỉ lệ khí O_2 là 2%) để bổ sung hợp thức O_2 cho màng, áp suất khí phun xạ là 3×10^{-3} torr. Để không nung nhưng do sự bắn phá của các hạt có năng lượng cao nên giữ ở nhiệt độ 145°C trong suốt quá trình lắng đọng. Công suất phun xạ là 120W.

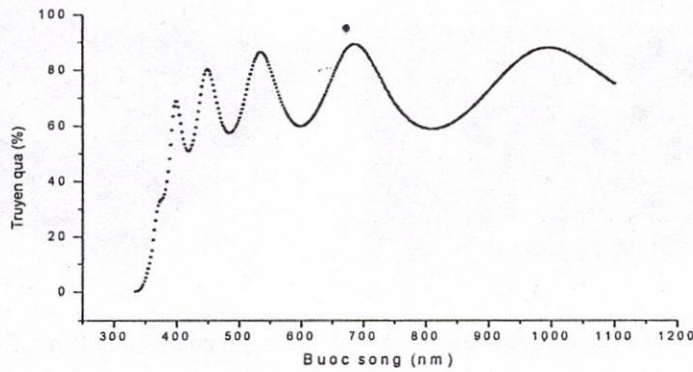
Sau khi được tạo, màng được đem đi ủ nhiệt trong môi trường không khí trong vòng 1 tiếng với nhiệt độ cao 600°C .

Tính chất quang của màng như độ truyền qua, độ phản xạ được xác định bởi phép đo trên máy UV-VIS. Từ phổ truyền qua giao thoa của màng, ta có thể xác định bề dày và chiết suất của màng. Cấu trúc của màng được xác định bởi nhiễu xạ tia X (RXD), cấu trúc bề mặt và độ mấp mô của bề mặt màng được xác định bởi phương pháp AFM (atomic force microscopy).

Các tính chất quang và cấu trúc của màng cũng được so sánh với màng TiO_2 được tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron phản ứng dc.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Màng TiO_2 trong suốt, chứng tỏ màng tạo ra có hợp thức O_2 cao nhất.



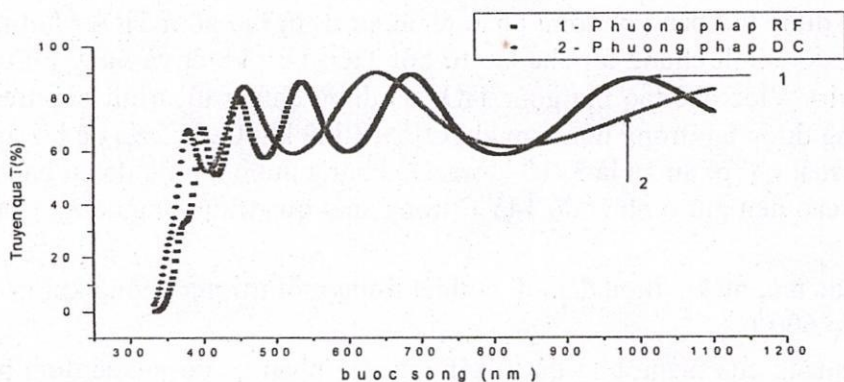
Hình 3. Phổ truyền qua của màng TiO_2 .

Độ truyền qua của màng khá cao, khoảng 90%. Từ phổ truyền qua giao thoa của màng, dùng phương pháp Swanapole ta có thể tính được bề dày và chiết suất của màng.

Bảng 1. Bảng tính chiết suất và độ dày của màng TiO_2

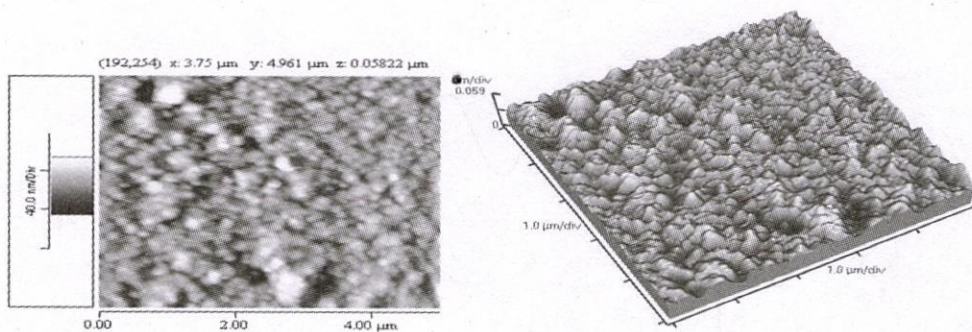
λ (nm)	Tmax	Tmin	Bậc giao thoa	Chiết suất	Độ dày trung bình (nm)
810	88.598	58.732			429
686	89.212	59.361	3	2.3982	
598	87.564	59.811	3.5	2.4390	
534	86.365	58.475	4	2.489	
484	82.781	57.431	4.5	2.538	
448	80.201	53.861	5	2.6103	
418	73.057	50.886	5.5	2.6791	

Chiết suất tại bước sóng 550 nm là 2.48.



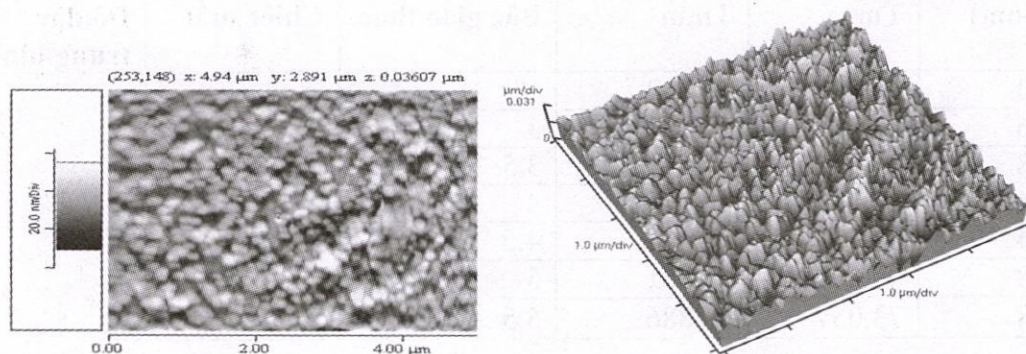
Hình 4. Phổ truyền qua của màng TiO₂ được tạo từ phương pháp phún xạ magnetron rf (1) và phún xạ magnetron dc (2).

Khi so sánh phổ truyền qua của màng TiO₂ được tạo từ 2 phương pháp, ta nhận thấy độ truyền qua của 2 màng là tương đương nhau và khá cao khoảng 90%. Nhưng khi tính chiết suất của 2 màng tại bước sóng 550 nm, màng TiO₂ tạo bằng phương pháp phún xạ rf có chiết suất là 2.48 còn màng TiO₂ tạo bằng phương pháp phún xạ dc có chiết suất thấp hơn khoảng 2.42. Kết quả này cũng tương đối phù hợp với các kết quả của các tác giả trên thế giới[3].



Hình 5. Ảnh chụp bề mặt màng TiO₂ – độ mấp mô của bề mặt Rms: 7.408 nm

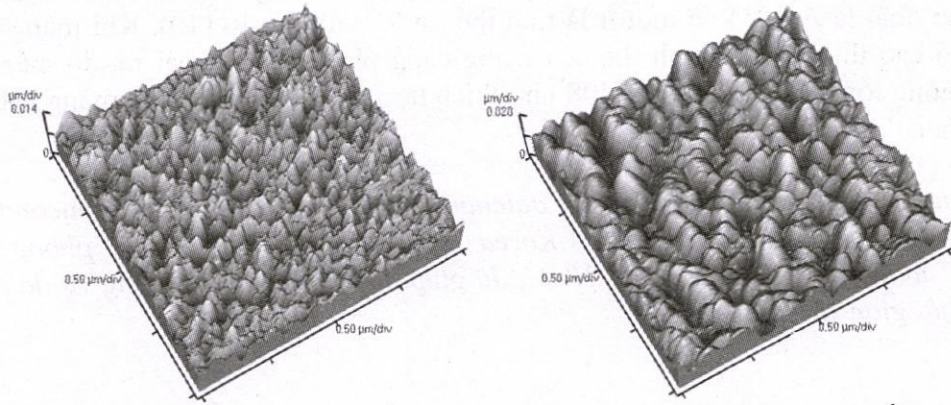
Màng TiO₂ tạo trong trường hợp không nung để có cấu trúc vô định hình, tuy vậy cũng đã bước đầu chuyển qua dạng đa tinh thể anatase với dạng cấu trúc đặc trưng hình chóp (needle-shape). Chúng ta biết là màng TiO₂ thường tồn tại dưới dạng vô định hình và đa tinh thể anatas, tuy vậy 2 dạng này thường không bền và dạng vô định hình sẽ chuyển sang dạng anatase hoặc rutil khi được ủ ở nhiệt độ cao.



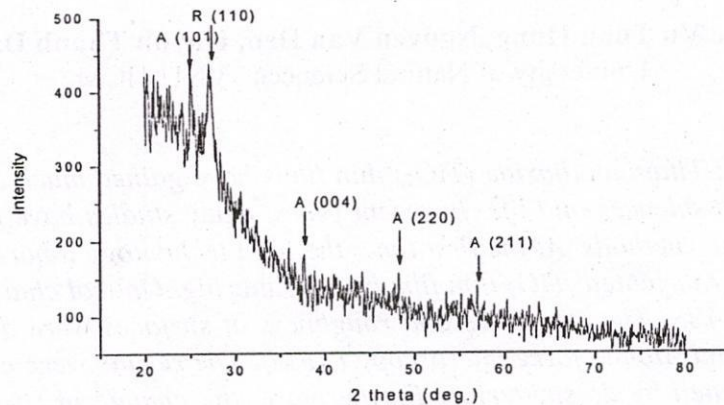
Hình 6: Ảnh chụp AFM bề mặt màng TiO₂ ủ nhiệt 600⁰C trong 1h □ độ mấp mô của bề mặt Rms: 9.538 nm.

Khi so sánh hình 5 và hình 6 ta thấy các hạt tinh thể của màng TiO_2 trong hình 6 lớn hơn và có cấu trúc hình chóp rõ hơn, do vậy độ nhấp nhô của bề mặt cũng cao hơn Rms khoảng 9.538 nm.

Ngoài ra, khi so sánh ảnh chụp AFM của màng TiO_2 tạo bằng phương pháp phun rf với màng tạo bằng phương pháp dc, ta nhận thấy màng tạo bằng phương pháp dc tồn tại dưới dạng vô định nhiều hơn và Rms của nó cũng thấp hơn.

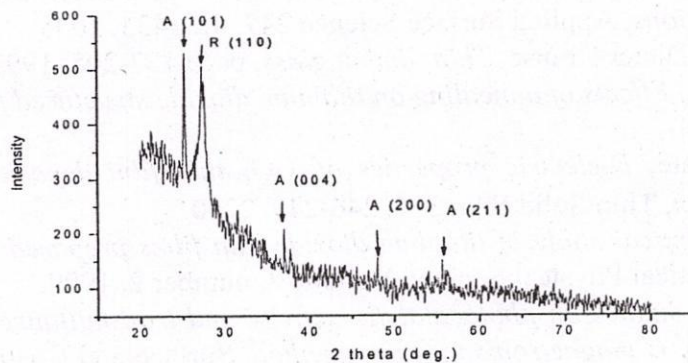


Hình 7. Ảnh AFM của màng TiO_2 : a/ tạo bằng phương pháp phun xạ dc - nhiệt độ để là 270°C ; b/ tạo bằng phương pháp phun xạ rf - nhiệt độ để không ủ.



Hình 8. Phổ nhiễu xạ tia X – đối với màng TiO_2 không nung đế

Màng có cấu trúc đa tinh thể anatase A(101) và một phần dạng tinh thể Rutile với đỉnh R(110). Sau khi nung màng với nhiệt độ cao khoảng 600°C trong vòng 1h trong không khí, cấu trúc tinh thể của màng càng phát triển, và được thể hiện rõ trong phổ nhiễu xạ tia X.



Hình 9. Phổ nhiễu xạ tia X của màng TiO_2 sau khi ủ ở nhiệt độ 600°C trong vòng 1h.

Màng được ủ nhiệt có đỉnh phổ cao hơn hẳn đối với màng chưa nung, đặc biệt là đỉnh A(101) và R(110). Ta có thể nhận thấy cấu trúc màng bị ảnh hưởng rất nhiều đối với nhiệt độ ủ màng. Kết quả này, cũng khá phù hợp với kết quả của các tác giả trong [4],[5] và [6].

4.KẾT LUẬN

Màng tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron rf trong suốt, có độ truyền qua khá cao khoảng 90%. Chiết suất của màng khá cao khoảng 2.48 và chiết suất này cao hơn đối với màng được tạo bằng phương pháp phún xạ dc. Cấu trúc của màng phần lớn là đa tinh thể anatas với đỉnh cao nhất là A(101) và một ít là tinh thể rutile với đỉnh R(110). Khi màng được ủ nhiệt ở nhiệt độ cao thì cấu trúc tinh thể của màng càng phát triển. Ngoài ra, độ mấp mô của màng cũng không lớn - Rms khoảng 7.408 nm, thích hợp cho việc ứng dụng màng vào các ứng dụng quang học.

Lời cảm ơn: Chân thành cảm ơn GS. Jaichan Lee – phòng thí nghiệm Semiconductor and Thin Films – Sunkyunkwan University – Korea, và các đồng nghiệp thuộc phòng thí nghiệm Kỹ Thuật Cao trường ĐH KHTN TP HCM, đã giúp đỡ chúng tôi tạo màng và đo đặc nghiên cứu trong thời gian vừa qua.

STUDY OF TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS PREPARED BY RF MAGNETRON SPUTTERING.

Le Vu Tuan Hung, Nguyen Van Den, Huynh Thanh Dat
University of Natural Sciences , VNU-HCM

ABSTRACT : *Titanium dioxide (TiO₂) thin films have gained much attention because of their applications in sciences and life. In recent years, many studies have focused to fabricate TiO₂ films by various methods. At the first time, the high technology laboratory of the Natural Sciences University fabricated TiO₂ thin film by rf sputtering. Optical characters of films were investigated by UV-VIS. The structures and roughness of surfaces were determined by X-ray diffraction (XRD) and Atomic force microscopy (AFM). The results were compared with these of thin films fabricated by dc sputtering. Furthermore, the change in structure by annealing was investigated by XRD and AFM.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. E.Gyorgy, *Anatas phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications*, Applied Surface Science 247, 429-433, 2005.
- [2]. Hans Bach, Dieter Krause, *Thin film on glass*, page 137-205, 1997.
- [3]. M.J. Colgan, *Effects of annealing on titanium dioxide structured films*, Thin Solid Film 466, 92-96, 2004.
- [4]. M.D.Stanmate, *Dielectric properties of TiO₂ thin film deposited by dc magnetron sputtering system*, Thin Solid Film 372, 246-249, 2000.
- [5]. A.Dakka, *Optical study of titanium dioxide thin films prepared by rf sputtering*, The Moroccan Statistical Physical Society, Volume 2, number 2, 1999.
- [6]. T.M.Wang, *Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO₂ thin film prepared by rf magnetron sputtering method*, Surface and Coatings Technology 155, 141-145, 2002.

- [7]. E.Gyorgy, *Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications*, Applied Surface Science 247, 429-433, 2005.
- [8]. Dwi Wicaksana, *Process effects on structural properties of TiO₂ thin films by reactive sputtering*, J.Vac.Sci. Technol. A 10(4), Jun/Aug 1992.
- [9]. T.Modes, *Structure and properties of titanium oxide layer deposited by reactive plasma activated electron beam evaporation*, Surface & Coatings Technology 200, 306-309, 2005.

