

CHẾ TẠO MÀNG MỎNG TUNGSTEN OXYT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON RF

Lê Văn Ngọc, Trần Tuấn, Nguyễn Văn Đến, Dương Ái Phương,
Huỳnh Thành Đạt, Trần Cao Vinh, Cao Thị Mỹ Dung

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc Gia Tp. HCM

(Bài nhận ngày 13 tháng 10 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 15 tháng 12 năm 2004)

TÓM TẮT: *Màng tungsten oxýt được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron rf từ bia gốm WO₃ trên đế thủy tinh. Tính chất quang học và cấu trúc tinh thể của màng được khảo sát bằng các phổ truyền qua và phổ nhiễu xạ tia X.*

1. MỞ ĐẦU

Tungsten oxýt (WO₃) là vật liệu có nhiều tính chất lý hóa lý thú và đang được nghiên cứu rộng rãi như là tính chất điện sắc, chất xúc tác [1-2], cảm biến khí [3-7],... và việc chế tạo vật liệu này cũng đang được thực hiện theo nhiều phương pháp khác nhau như là phương pháp điện hóa, nhiệt hóa hơi, phún xạ, sol-gel, phun nhiệt... Màng tungsten oxýt thường nhận được là dạng hợp thức chưa bão hòa hóa trị [2] WO_x với x < 3. Giá trị x này có thể tăng dần đến x ~ 3 (WO_x chuyển về dạng WO₃) khi màng được ủ nhiệt trong môi trường có chứa oxy. Bên cạnh đó mức độ tinh thể hóa của vật liệu màng cũng được tăng cường do quá trình nung.

Trong công trình này màng tungsten oxýt được lắng đọng bằng phương pháp phún xạ magnetron rf từ bia gốm WO₃ trên đế thủy tinh. Có hai chế độ nhiệt độ để khác nhau cho quá trình lắng đọng màng: chế độ thứ nhất là giữ nguyên để ở nhiệt độ phòng (~25°C) trong suốt quá trình; chế độ còn lại là nung nóng để đến nhiệt độ 350°C rồi ngưng cấp nhiệt và bắt đầu lắng đọng màng. Như vậy ở chế độ này nhiệt độ của đế bị giảm liên tục từ lúc bắt đầu tạo mầm cho đến khi kết thúc quá trình lắng đọng. Sau khi lắng đọng xong, màng được để nguội đến gần nhiệt độ phòng rồi chuyển sang lò nung và ủ nhiệt trong môi trường không khí ở 350°C trong 4 giờ.

Các sản phẩm màng trước và sau khi nung được khảo sát tính chất của trạng thái tinh thể dựa vào phổ XRD và tính chất quang dựa vào phổ truyền qua UV - Vis.

2. THỰC NGHIỆM

Trong công trình này màng tungsten oxýt được phún xạ với: hệ magnetron có từ trường trên bề mặt bia là 500 Gauss; nguồn rf có tần số 13,6 MHz; bia WO₃ với Ø75mm; hỗn hợp khí làm việc là Ar (tinh khiết 99,99%) và oxy (tinh khiết 99,999%) có áp suất thay đổi từ 0,5 đến 6,0 mtorr, khoảng cách từ bia đến đế phún xạ là 5cm, thời gian phún xạ tạo màng là 20, 30 hoặc 60 phút. Để đánh giá tốc độ lắng đọng màng, công trình này dựa vào độ dày màng và vào thời gian phún xạ tạo màng tương ứng. Độ dày màng được xác định bằng cách dùng phổ truyền qua kết hợp với phương pháp Swanepoel hoặc xác định bán kính lượng bằng phương pháp giao thoa bản mỏng đối với những màng quá mỏng (khoảng dưới 300nm) và đã được nung cho trong suốt.

Để tạo màng trong suốt tức là có hợp thức gần với WO₃, các nguyên tử W phải được oxy hóa đến mức cao nhất W⁶⁺ và hạn chế sự có mặt của các ion bậc thấp Wⁿ⁺ với bậc oxy hóa n < 6 gây màu xanh trong màng. Vì vậy oxy được đưa thêm một lượng thích hợp vào môi trường phún xạ tạo màng và khi đó các ion bậc thấp Wⁿ⁺ chủ yếu chỉ là W⁵⁺. Sự phụ thuộc của mật độ mật Wⁿ⁺ trong màng vào áp suất riêng phần oxy được khảo sát trên phổ truyền qua UV-Vis trong vùng bức xạ khả kiến và hồng ngoại. Ngoài ra trạng thái tinh thể của màng cũng được khảo sát theo điều kiện phát triển mầm của màng và quá trình ủ nhiệt màng trong không khí.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Các thông số tạo màng

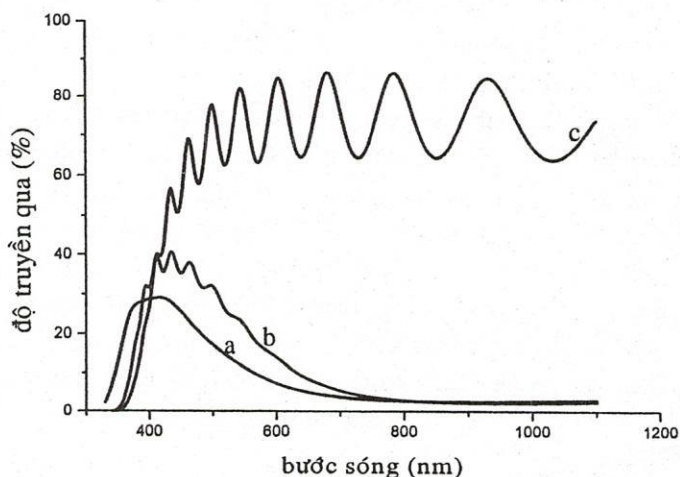
Trong công trình này, màng tungsten oxýt được chế tạo với những thông số áp suất hỗn hợp khí làm việc khác nhau và nhận thấy tốc độ lắng đọng màng tương ứng cũng khác nhau. kết quả thu được cho thấy tốc độ lắng đọng màng lớn nhất ở áp suất làm việc khoảng 4,2 mtorr. Bên cạnh đó màu sắc và phổ truyền qua của màng cũng bị ảnh hưởng rất lớn vào áp suất riêng phần của oxy. Trên hình 1 là phổ truyền qua của các màng ngay sau khi được phún xạ ở các áp suất riêng phần của oxy khác nhau (màng chưa được ủ nhiệt). Các thông số chế tạo của các màng trên hình được cho trong bảng 1.

Bảng 1

mẫu	công suất phún xạ (W)	thời gian phún xạ (phút)	P _{O₂} (mtorr)	P _{O₂+Ar} (mtorr)	độ dày màng (nm)
a	50	20	0,00	3,0	120
b	100	30	0,05	0,5	939
c	100	30	0,20	4,2	1043

Hình 1: Phổ truyền qua của màng tungsten oxýt ngay sau khi được phún xạ với các áp suất riêng phần của oxy là:

- a) không có oxy;
- b) P_{O₂} = 0,05 mtorr;
- c) P_{O₂} = 0,2 mtorr.



Từ hình 1 và bảng 1 cho thấy khi tạo màng ở áp suất riêng phần của oxy thấp (mẫu a,b), màng có màu xanh và độ truyền qua trên phổ UV-Vis khá thấp và giảm nhanh khi bước sóng λ tăng từ khoảng trên 400nm đến 1200nm. Khi tăng áp suất riêng phần của oxy đến 0,2 mtorr (mẫu c), độ truyền qua của màng trong vùng từ khả kiến đến hồng ngoại đều tăng cao, màng trong suốt, đồ thị có dạng “gợn sóng” và điều này cho thấy hiệu ứng giao thoa do chiết suất của màng giảm khi bước sóng tăng.

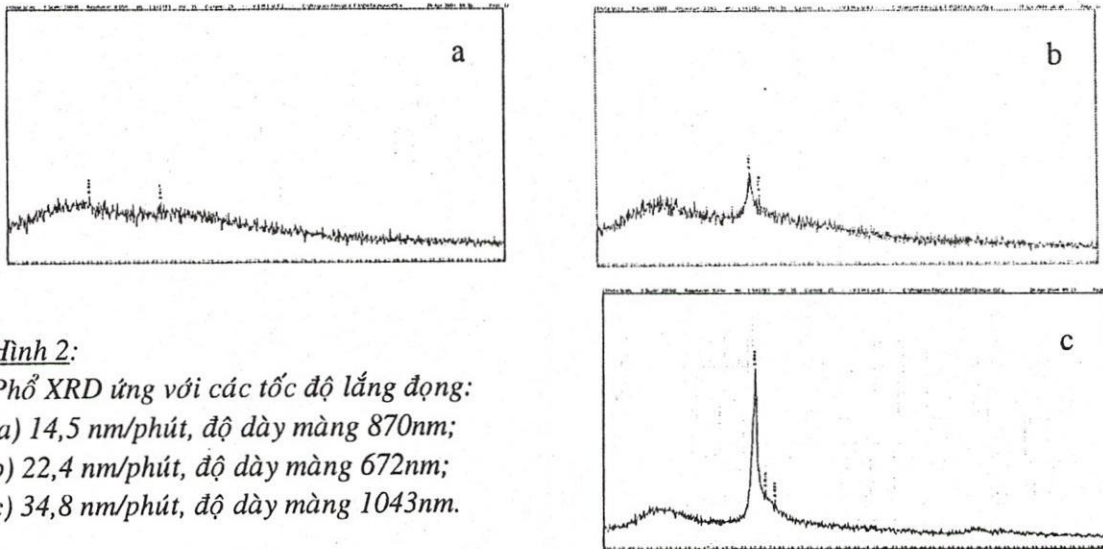
Kết quả trên cũng cho thấy mật độ W^{n+} trong màng ngay sau khi được phún xạ phụ thuộc rất lớn vào áp suất riêng phần của oxy khi phún xạ. Ở mẫu a, mặc dù độ dày màng bé nhất nhưng lại có độ truyền qua kém nhất, nghĩa là số ion W^{n+} trên một đơn vị diện tích màng là cao nhất. Ngược lại, mẫu c có độ dày lớn nhất (gần với mẫu b) nhưng lại cho độ truyền qua cao nhất (hơn nhiều so với mẫu b) và “đường bao” đi qua các đỉnh cực đại của đồ thị trong vùng bước sóng dài gần như nằm ngang ở mức cao. Công trình này cũng đã tạo được các màng ở các áp suất riêng phần của oxy cao hơn 0,2 mtorr và ở các áp suất làm việc khác nhau từ 3mtorr đến 6mtorr. Kết quả thu được là những màng có độ dày khác nhau (dưới 900nm) nhưng các “đường bao” qua các đỉnh cực đại của chúng cũng đều có dạng nằm ngang và gần nhau ở khoảng 90%.

Các kết quả trên có thể được giải thích rằng trong quá trình phún xạ, do sự bắn phá của các ion Ar^+ trên bia làm cho vật liệu bia WO_3 bị phân ly. Một phần oxy được giải phóng ra môi trường chân không. Do bị thất thoát oxy nên hợp thức màng sau khi tái kết hợp có dạng WO_x với $x < 3$, trong màng

xuất hiện một lượng lớn các ion W^{5+} . Khi môi trường tạo màng được cung cấp thêm oxy thì quá trình tái phản ứng tạo liên kết giữa W và O được tăng cường. Ngoài ra, mật độ mật của W^{5+} trong màng cũng có thể được đánh giá thông qua độ dốc của “đường bao” qua các đỉnh của đồ thị trong vùng bước xạ $\lambda > 600\text{nm}$, ở đó mật độ W^{5+} càng lớn thì độ dốc trên càng cao.

3.2. Khảo sát phổ XRD

Màng WO_3 được lắng đọng trên đế thủy tinh với nhiệt độ ban đầu của đế là 350°C . Trong quá trình phun xạ, do quá trình cấp nhiệt không được duy trì nên nhiệt độ của đế không được giữ ổn định mà tự giảm dần. Hình 2 là phổ nhiễu xạ XRD ứng với các màng WO_3 trong suốt được lắng đọng với $P_{O_2} \geq 0,2$ mtorr và các tốc độ tạo màng khác nhau: 14,5 nm/phút (hình 2a); 22,4 nm/phút (hình 2b); 34,8 nm/phút (hình 2c).



Hình 2:

Phổ XRD ứng với các tốc độ lắng đọng:

a) 14,5 nm/phút, độ dày màng 870nm;

b) 22,4 nm/phút, độ dày màng 672nm;

c) 34,8 nm/phút, độ dày màng 1043nm.

Ở hình 2a màng không cho bất kỳ đỉnh phổ nào. Ở hình 2b màng cho một đỉnh phổ của mặt mạng (001), nhưng cường độ đỉnh rất thấp. Ở hình 2c màng cho đỉnh (001) với cường độ khá cao. Sự khác biệt này có thể được giải thích rằng: trong quá trình lắng đọng màng nhiệt độ của đế giảm dần; sự kết tinh trong màng chỉ xảy ra trong giai đoạn đầu của quá trình lắng đọng màng, tức là trong giai đoạn nhiệt độ đế vẫn còn cao hơn nhiệt độ tinh thể hoá của WO_3 ; trong khoảng thời gian nhiệt độ đế cao hơn nhiệt độ tinh thể hoá, nếu tốc độ lắng đọng màng càng cao thì độ dày của lớp màng có chứa pha WO_3 kết tinh sẽ càng lớn và màng sẽ cho đỉnh phổ càng cao (hình 2b,2c), và ngược lại nếu tốc độ lắng đọng màng quá thấp thì độ dày của lớp màng có chứa WO_3 kết tinh sẽ rất nhỏ và không thể hiện được đỉnh phổ XRD (hình 2a).

3.3. Ảnh hưởng do sự ủ nhiệt trong không khí

Thông thường màng Tungsten oxyt sau khi được tổng hợp đều có dạng tổng quát WO_x . Sự thiếu hụt oxy trong hợp thức màng tạo các tâm W^{5+} . Các tâm này cản trở quá trình kết tinh tạo pha tinh thể WO_3 trong màng đồng thời chúng hấp thụ các bức xạ ở vùng đỏ mạnh hơn ở vùng tím (hình 1 a,b) và kết quả là màng có màu xanh lam.

Trong công trình này, đối với những màng được lắng đọng ở áp suất riêng phần của oxy thấp hơn 0,2 mtorr (công suất phun xạ 100W), màng cho màu xanh lam, độ truyền qua trong vùng bước sóng trên 400nm khá thấp (khoảng <40%). Sau khi ủ nhiệt trong không khí ở nhiệt độ 350°C trong bốn giờ, màng trở nên trong suốt hơn. Độ truyền qua trong vùng bước sóng dài (trên 400nm) được nâng cao và điều này có thể thấy rõ trên hình 3. Hình 3 là phổ UV-Vis của màng WO_3 được lắng đọng ở áp suất riêng phần oxy $P_{O_2}=0,05\text{mtorr}$ ngay sau khi màng được lắng đọng (a) và sau khi được ủ nhiệt ở 350°C trong 4 giờ (b). Tuy nhiên “đường bao” qua các cực đại trên đồ thị (b) bị hạ xuống thấp khi

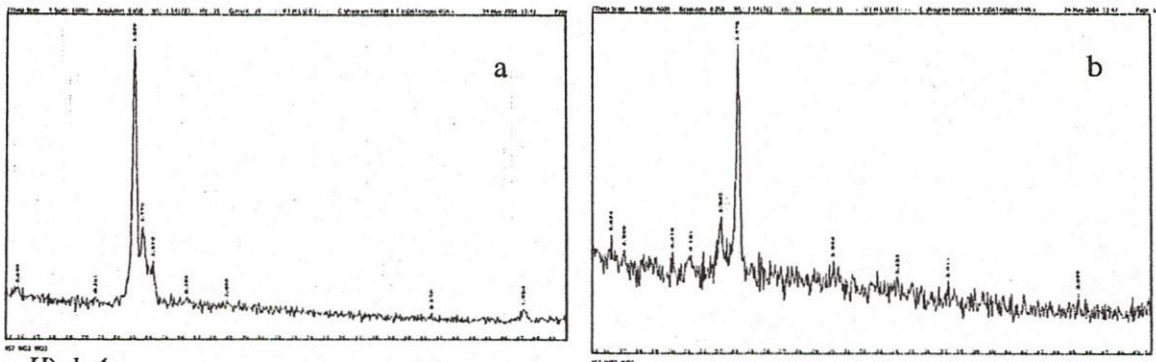
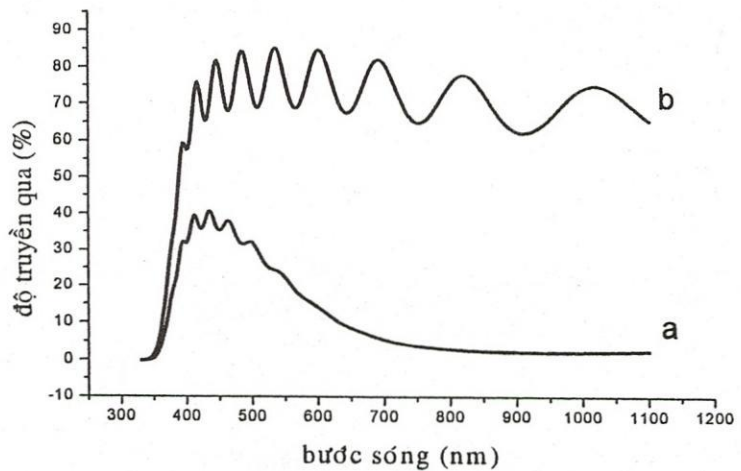
bước sóng tăng trong vùng hồng ngoại. Điều này cho thấy màng vẫn còn bị ảnh hưởng bởi W^{5+} . Bên cạnh đó phổ XRD của màng cũng cho kết quả màng vô định hình.

Ngoài yếu tố về hợp thức màng như trên, quá trình ủ nhiệt ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ tinh thể hóa của màng cũng sẽ giúp cho màng WO_3 từ trạng thái vô định hình sang trạng thái tinh thể, kể cả những màng được lắng đọng trong điều kiện nhiệt độ để bằng nhiệt độ phòng. Trên hình 4 là phổ XRD của hai màng WO_3 được tinh thể hoá từ trạng thái vô định hình sau khi nung ở $350^\circ C$ trong bốn giờ. Hình 4a ứng với màng được lắng đọng ở $P_{O_2}=10^{-3}$ torr, nhiệt độ ban đầu của đế là $350^\circ C$. Hình 4b ứng với màng được lắng đọng ở $P_{O_2}=10^{-3}$ torr, nhiệt độ để bằng nhiệt độ phòng.

Hình 3:

Phổ truyền qua của màng WO_3 lắng đọng ở áp suất riêng phần của oxy $P_{O_2}=0,5.10^{-4}$ torr:

- a) ngay sau khi tạo màng;
- b) sau khi ủ nhiệt ở $350^\circ C$ trong 4 giờ.



Hình 4:

Phổ XRD của các màng WO_3 được tạo mầm ở: a) $350^\circ C$; b) $25^\circ C$ sau khi ủ nhiệt ở $350^\circ C$ trong 4 giờ (các màng trước khi ủ đều vô định hình).

Ngoài ra các màng được chế tạo đồng thời với hai màng trên hình 4 nhưng chỉ được ủ ở $250^\circ C$ trong 4 giờ, hoặc màng được chế tạo ở áp suất riêng phần của oxy 0,05mtorr sau khi ủ nhiệt ở $350^\circ C$ trong 4 giờ cũng còn là màng vô định hình. Điều này cho thấy nhiệt độ tinh thể hóa T_c của WO_3 hơi bé hơn $350^\circ C$ và khả năng kết tinh trong màng không những phụ thuộc vào T_c mà còn phụ thuộc vào nồng độ ion W^{5+} trong màng. Đối với những màng có nồng độ W^{5+} cao, trong quá trình ủ nhiệt, sự khuếch tán của oxy vào bên trong màng để oxy hoá W^{5+} thành W^{6+} xảy ra liên tục nhưng tốc độ khuếch tán kém dần theo độ sâu của màng. Chính đặc trưng khuếch tán này đã làm chậm sự tạo thành hợp thức WO_3 ở vùng tiếp giáp màng – đế cũng như hạn chế sự tạo mầm tinh thể WO_3 trên đế để từ đó màng được kết tinh.

3.4. Ứng suất và độ bám dính của màng

Do hệ số giãn nở nhiệt của đế và của vật liệu màng khác nhau nên khi hệ đế – màng từ nhiệt độ tạo màng giảm về nhiệt độ phòng thì ứng suất xuất hiện và truyền theo bề mặt Oxy của màng. Khi đó theo hướng Oz vuông góc với bề mặt màng không chịu ứng suất nào và $\sigma_z = 0$. Nếu hệ số nở dài của

để nhỏ hơn so với vật liệu màng thì trong màng sẽ chịu ứng suất căng, các kích thước mạng trong mặt phẳng Oxy cũng tăng theo, độ biến dạng tỷ đối của mạng tinh thể sẽ có giá trị dương: $\epsilon_x = (\sigma_x / E_x) > 0$; $\epsilon_y = (\sigma_y / E_y) > 0$; với E_x, E_y là suất young của vật liệu màng.

Hầu hết các peak XRD ghi được đều bị dịch về phía góc nhỏ của phổ nhiễu xạ, điều này có nghĩa là màng cho ứng suất nén. Tuy nhiên ứng suất này hầu như chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ để khi lắng đọng màng. Nhiệt độ để cao khi lắng đọng màng sẽ cho màng có ứng suất nén lớn. Nhiệt độ để khi lắng đọng màng ở nhiệt độ phòng (25°C), thì peak XRD của màng dịch chuyển rất yếu và ứng suất màng rất bé (hình 4b).

4. KẾT LUẬN

Công trình này đã tổng hợp được màng WO_3 trên đế thủy tinh bằng phương pháp phun xạ magnetron rf kết hợp ủ nhiệt. Màng có độ bám dính và độ bền tốt. Với khoảng cách bia – đế 5cm, áp suất làm việc của hỗn hợp khí Ar – O_2 cho tốc độ lắng đọng màng cực đại vào khoảng 4,2 – 4,5 mtorr. Áp suất riêng phần của O_2 để màng cho hợp thức ổn định là $P_{\text{O}_2} > 0,2\text{mtorr}$.

Qua khảo sát phổ XRD cho thấy nhiệt độ tinh thể hóa của màng mỏng WO_3 lắng đọng bằng phương pháp phun xạ từ bia WO_3 hơi thấp hơn 350°C . Màng cho ứng suất nén và ứng suất này hầu như chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của đế trong giai đoạn lắng đọng màng. Với sự kết hợp của quá trình ủ nhiệt, hợp thức của màng và trạng thái tinh thể của màng bị ảnh hưởng đáng kể. Mật độ W^{5+} được giảm thiểu tối đa do W^{5+} bị oxy hóa thành W^{6+} và màng từ hợp thức WO_x chuyển dần sang WO_3 . Ngoài ra màng WO_3 có cấu trúc từ vô định hình, sau quá trình ủ nhiệt, cũng có thể được chuyển thành màng WO_3 có cấu trúc tinh thể.

PREPARING TUNGSTEN OXIDE THIN FILM BY RF MAGNETRON SPUTTERING METHOD

Le Van Ngoc, Tran Tuan, Nguyen Van Den, Duong Ai Phuong,
Huynh Thanh Dat, Tran Cao Vinh, Cao Thị My Dung
University of Natural Sciences –VNU-HCM

ABSTRACT: *WO_3 thin films are prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering method from WO_3 ceramic target. Optical properties and crystalline Structure of films are investigated by transmittance spectra and X Ray diffraction spectra.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J.S.E.M Svensson, C.G.Grancqvist, Sol. Energy Master. 11 (1989) 29.
- [2]. A. Al Mohammad, M. Gillet, Thin solid film. 408 (2002) 302.
- [3]. A. Agrawal, H. Habibi, Thin solid film. 169 (1989) 257.
- [4]. D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore, Thin solid film. 324 (1998) 44.
- [5]. X. G. Wang, Y. S. Jiang, N. H. Yarg, Appl. phys. Sci. 143(1999) 135.
- [6]. L. E. Depero, S. Groppeli, I. Natali – Sorra, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, E. Tondello, J. Solid – state chem. 121 (1996) 379.