

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG HỢP CHẤT TiO_2/SiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ RF

Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Văn Đến, Huỳnh Thành Đạt, Cao Thị Mỹ Dung

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 30 tháng 12 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 28 tháng 02 năm 2005)

TÓM TẮT: Để đáp ứng được nhu cầu chế tạo ra các loại màng quang học với các chiết suất khác nhau, chúng tôi đã nghiên cứu và tạo ra các loại màng hợp chất TiO_2/SiO_2 . Trong đề tài này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo bia gốm (ceramic target) từ bột hợp chất TiO_2/SiO_2 . Từ các bia này chúng tôi tiến hành chế tạo màng bằng phương pháp phún xạ RF. Qua đó, ta có thể nhận thấy các thông số quang học của màng như chiết suất, độ rộng vùng cấm E_g thay đổi theo nồng độ của màng hợp chất.

GIỚI THIỆU

Ngày nay việc ứng dụng của các màng mỏng trong các thiết bị quang và quang điện rất to lớn và ngày càng được mở rộng. Tuy nhiên để chế tạo ra thiết bị trên, chẳng hạn là các loại màng quang đa lớp thì việc sử dụng các vật liệu chế tạo màng với chiết suất thích hợp còn rất nhiều hạn chế, chỉ có một số ít các chất có thể đáp ứng để sử dụng chế tạo màng. Do vậy, để giải quyết vấn đề trên, các nhà khoa học hiện đang chú trọng vào việc tạo ra các loại màng hỗn hợp (hợp chất) giữa các chất với nhau, điều này sẽ tạo ra các loại màng có các tính chất mới như sự thay đổi về chiết suất, hệ số tắt, vi cấu trúc, ứng suất màng, độ nhám bề mặt ...

Có nhiều kỹ thuật để tạo màng hợp chất [1]:

Feldman dùng kỹ thuật chùm electron 2 nguồn độc lập để tạo màng hợp chất ZrO_2/SiO_2 và nhận thấy ngoài tính chất quang của màng bị thay đổi thì cấu trúc của màng cũng bị thay đổi theo. Màng với nồng độ silic cao trên 20% là vô định hình, còn nồng độ silic dưới 20% thì màng chuyển sang cấu trúc tinh thể.

Sankur, Gunning và Gluck sử dụng kỹ thuật lắng đọng chùm electron để tạo màng TiO_2/SiO_2 và nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc của màng.

Kobayashi và Terui dùng kỹ thuật phún xạ diode RF để tạo màng Ta_2O_5/SiO_2 . Ông sử dụng 5 loại bia (target) với các nồng độ khác nhau: 0, 25, 50, 75 và 100% mol Ta_2O_5 . Hệ số tắt của màng khá thấp và chiết suất của màng thay đổi tuyến tính theo nồng độ mol của Ta_2O_5 ...

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo màng hợp chất TiO_2/SiO_2 bằng phương pháp phún xạ magnetron RF, từ bia gốm với các nồng độ khác nhau. Chúng tôi cũng nghiên cứu kỹ thuật chế tạo bia gốm để thay thế bia ngoại nhập.

A. QUI TRÌNH VỀ CHẾ TẠO BIA GỐM TiO_2 VÀ SiO_2

1. Mở đầu

Theo [2], gốm sứ (ceramic) là những sản phẩm được tạo hình từ nguyên liệu dạng bột, khi nung ở nhiệt độ cao, chúng kết khối với nhau rắn như đá và có nhiều tính quý: cường độ cơ học cao, bền nhiệt, bền hoá, bền điện. Một số loại gốm kỹ thuật còn có các tính chất đặc biệt như tính áp điện, tính bán dẫn hoặc có độ cứng đặc biệt (ngang kim cương).

Với các tính chất như đã kể trên, sản phẩm gốm sứ được sử dụng từ các lĩnh vực dân dụng đến các ngành công nghiệp hiện đại như kỹ thuật điện - điện tử, vô tuyến điện tử, tự động hoá và kỹ thuật điều khiển ...

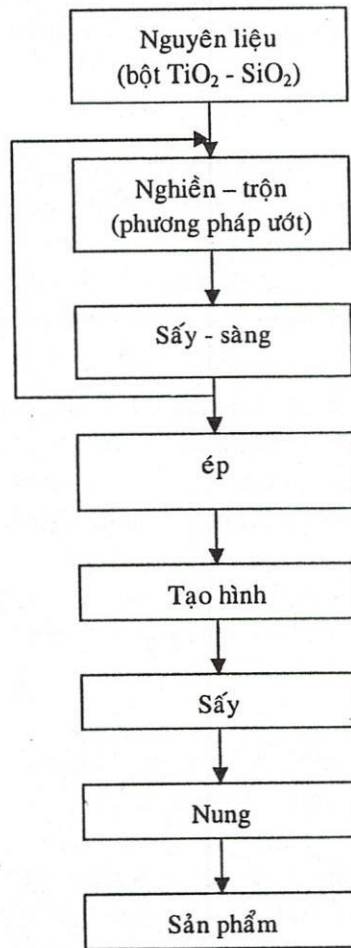
Gốm sứ hay cụ thể là bia gốm (target) còn được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực màng mỏng. Hiện tại, trong kỹ thuật tạo các loại màng quang điện môi bằng phương pháp phún xạ, ta thường phải sử dụng các loại bia bằng kim loại hay các bia gốm của nước ngoài. Và giá thành của các loại bia này thường khá cao và khó mua. Hơn nữa, với các bia này, chúng ta thường chỉ có thể sản xuất các loại

màng đơn chất. Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu quy trình để sản xuất bia TiO_2 và bia hợp chất $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ để tạo ra các loại màng điện môi hợp chất $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ có các chiết suất khác nhau.

Để sản xuất được bia gồm TiO_2 và bia hợp chất $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, chúng tôi dùng bột tinh chất TiO_2 và SiO_2 (>99%).

2. Quy trình sản xuất bia gồm TiO_2 và bia hợp chất $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

Một cách tổng quát, ta có thể mô tả quy trình chế tạo bia theo sơ đồ khối như sau:



Hình 1: Quy trình sản xuất bia gồm

Chúng ta lần lượt đi qua các công đoạn trong quy trình sản xuất bia .

2.1. Quá trình chuẩn bị phối liệu

Ở đây chúng tôi dùng bột TiO_2 khô với độ tinh khiết lớn hơn 99% và bột SiO_2 có độ tinh khiết là 99.98%. Để tạo bia hợp chất, ta có 2 cách xác định nồng độ của bia, đó là xác định theo số mol và xác định theo khối lượng bột. Trong phần sản xuất này, chúng tôi xác định theo tỷ lệ khối lượng của 2 chất $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ (wt). Chúng tôi cân chúng bằng cân phân tích có độ chính xác 10^{-2} mg.

2.2. Quá trình nghiền - trộn

Theo [2], quá trình này khá quan trọng do độ mịn càng cao thì bề mặt riêng của phối liệu càng lớn, khi nung các phản ứng giữa các hạt xảy ra dễ dàng hơn vì số điểm và diện tích tiếp xúc các hạt lớn và hơn nữa khi nghiền mịn sẽ tạo ra một số các khuyết tật trên bề mặt các tinh thể vật chất nhiều hơn. Điều này đặc biệt quan trọng đối với quá trình kết khối của một pha rắn. Hơn nữa, nếu kích thước hạt đạt độ mịn tốt, ta có thể hạ thấp nhiệt độ nung cực đại từ 20 – 35 °C.

Kỹ thuật nghiền thường chia ra làm 3 giai đoạn: nghiền thô, nghiền trung bình và nghiền mịn. Do ta tạo bia từ dạng bột mịn nên ở đây ta chỉ quan tâm đến kỹ thuật nghiền mịn. Nguyên liệu nạp vào máy nghiền mịn hạt phải không quá 1mm, sau quá trình nghiền, kích thước của hạt đa số phải đạt

từ 1 – 10 μm .

Chúng tôi dùng máy nghiền bi ly tâm và sử dụng phương pháp ướt.

Máy nghiền bi trong công nghệ gốm sứ thường dùng bi bằng sứ, bằng đá cuội do nó có tỉ lệ hao mòn trong quá trình nghiền ít.

Tỉ lệ đưa vào cối nghiền như sau:

Nguyên liệu : bi : nước = 1 : 2 : 1 hoặc 1 : 1 : 0.5

2.3. Sấy – Sàng

Bột $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sau quá trình nghiền, được mang đi sấy khô ở nhiệt độ 70°C trong thời gian $T > 10$ giờ và sàng qua rây với kích thước lỗ $< 45\mu\text{m}$ và sau đó được mang đi xác định kích thước hạt qua hệ SEM JEOL JSM5500.

2.4. Ép

Hỗn hợp bột $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ được trộn với keo PVA trước khi đổ vào khuôn ép để tạo sự kết dính ban đầu cho các hạt. Lượng keo phải được chọn vừa đủ để không ảnh hưởng đến độ chặt của bia.

Sau khi trộn keo, hỗn hợp được đổ vào khuôn ép với áp lực là $25-35 \text{ kg/cm}^2$ tùy theo thành phần hỗn hợp, chẳng hạn khi nồng độ bột SiO_2 càng tăng thì ta lại càng giảm áp lực ép và càng tăng lượng keo PVA. Trong quá trình ép, ta tiến hành thật chậm để đảm bảo tính đồng nhất của mẫu.

2.5. Sấy

Khi sấy, hơi ẩm sẽ thoát ra. Ta phải sấy cho nhiệt độ tăng chậm để hơi nước thoát ra từ từ. Nếu hơi nước thoát ra quá nhanh và đột ngột thì phần nước ở trên bề mặt hay sát bề mặt sẽ thoát ra dễ dàng trong khi hơi ẩm trong lòng mẫu sẽ khó thoát ra ngoài. Do đó áp suất riêng phần của nó ở những vị trí nước tập trung sẽ tăng đột ngột, nếu áp suất đó vượt qua lực liên kết giữa các hạt sẽ gây ra hiện tượng nổ sản phẩm ngay lúc sấy.

Tóm lại, việc sấy là một công đoạn cũng khá quan trọng trong công việc chế tạo bia. Khi sấy tuy chưa khử hết toàn bộ nước nhưng sản phẩm đã có một cường độ nhất định, giúp nó không bị biến dạng khi nung.

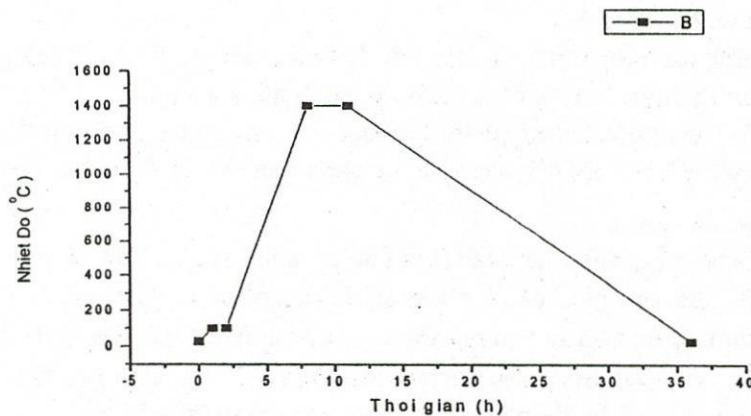
2.4. Nung

Sản phẩm bia gốm TiO_2 chỉ nung đến kết khối, quá trình nung là không thuận nghịch và hầu như không đạt được sự cân bằng pha (không thực hiện đến cùng).

Khi kết khối, bia gốm TiO_2 có những hiện tượng sau đây:

- Giảm thể tích, đối với bia TiO_2 , thể tích giảm chỉ còn khoảng 72% so với kích thước ban đầu. Đối với bia hợp chất, thể tích có thể giảm từ 72-75% tùy theo nồng độ SiO_2 .
- Sản phẩm rắn chắc lại, tăng độ bền cơ trong đó môđun đàn hồi là một trong những thông số đặc trưng nhất.

Mẫu được nung theo chu trình nhiệt như hình 2,



Hình 2: Thời gian nung nhiệt của bia TiO_2 .

Chu trình nung mẫu TiO_2 , thời gian nâng nhiệt độ là 8 giờ và ủ nhiệt ở nhiệt độ cực đại 1400°C trong 3 giờ, sau đó hạ dần nhiệt độ khoảng 15 giờ.

Đối với hỗn hợp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nhiệt độ cực đại khi nung thay đổi theo nồng độ của hỗn hợp như bảng sau:

Hỗn hợp (% khối lượng)		Nhiệt độ cực đại	Thời gian nâng nhiệt (giờ)	Thời gian ủ nhiệt (giờ)
TiO_2	SiO_2			
100	0	1400°C	8	3
88.9	11.1	1410°C	8	3
77.8	22.2	1420°C	8	3
66.7	33.3	1440°C	8.5	3
55.6	44.4	1460°C	8.5	3
50	50	1480°C	9	3
44.5	55.5	1490°C	9	3
33.3	66.7	1500°C	10	3
20	80	1520°C	10	3
0	100	1550°C	10	4

Bảng 1: Nhiệt độ nung và ủ của các loại bia.

Các thông số trên là các thông số chúng tôi nhận thấy tốt nhất trong quá trình sản xuất bia gốm. Theo các công trình thực nghiệm để sản xuất bia gốm, thì nhiệt độ nung cực đại của vật liệu phải đạt khoảng 2/3 nhiệt độ nóng chảy của vật liệu. Theo [4], Nhiệt độ nóng chảy của bột $\text{TiO}_2 \sim 1830\text{-}1850^\circ\text{C}$; $\text{SiO}_2 \sim 1800^\circ\text{C}$.

B. QUÁ TRÌNH TẠO MÀNG HỢP CHẤT $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ TỪ BIA GỐM

Màng hợp chất $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ được tạo trong hệ Univex bằng phương pháp phun xạ magnetron RF từ bia gốm được chế tạo như đã nói phần trên, với các thông số cơ bản sau đây:

Từ trường trên bề mặt bia $B \sim 450\text{ G}$

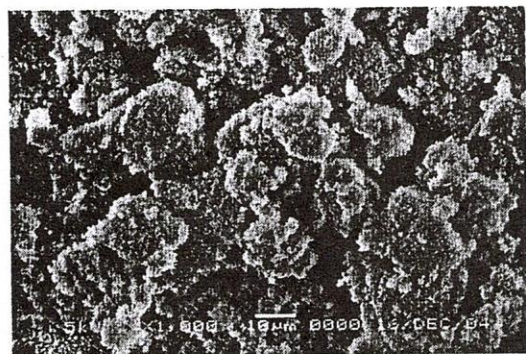
Khoảng cách bia – đế là 4.5 cm , đế được đặt song song với bia.

Áp suất nền là $4 \times 10^{-6}\text{ torr}$, áp suất làm việc là $\sim 3 \times 10^{-3}\text{ torr}$ với 96% khí Ar (99.999%) và 4% khí O_2 (99.99%).

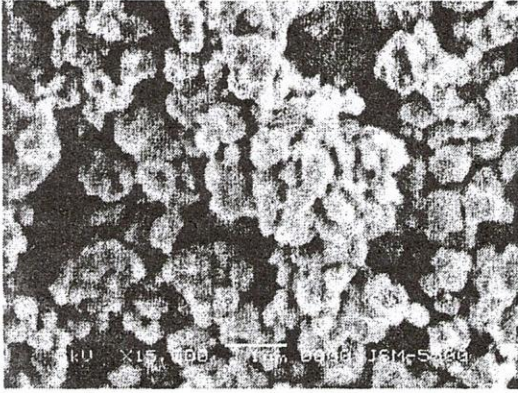
Công suất phun xạ RF $180\text{-}200\text{ W}$, mật độ công suất trung bình trên bề mặt bia là $\sim 4.4\text{ W/cm}^2$.

Độ dày và chiết suất của màng được xác định từ các đỉnh phổ giao thoa trong phổ truyền qua.

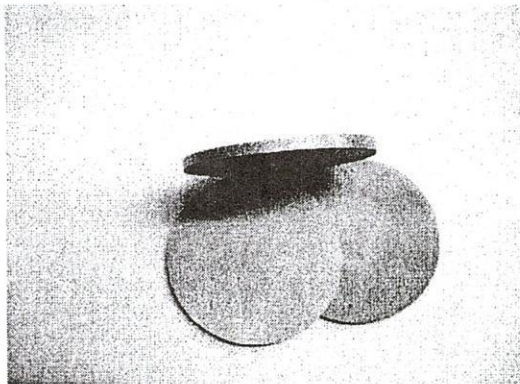
KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN



Hình 3: Kích thước hạt bột SiO_2 được xác định qua hệ SEM JEOL JSM5500. Kích thước trung bình của hạt khoảng $10\ \mu\text{m}$.



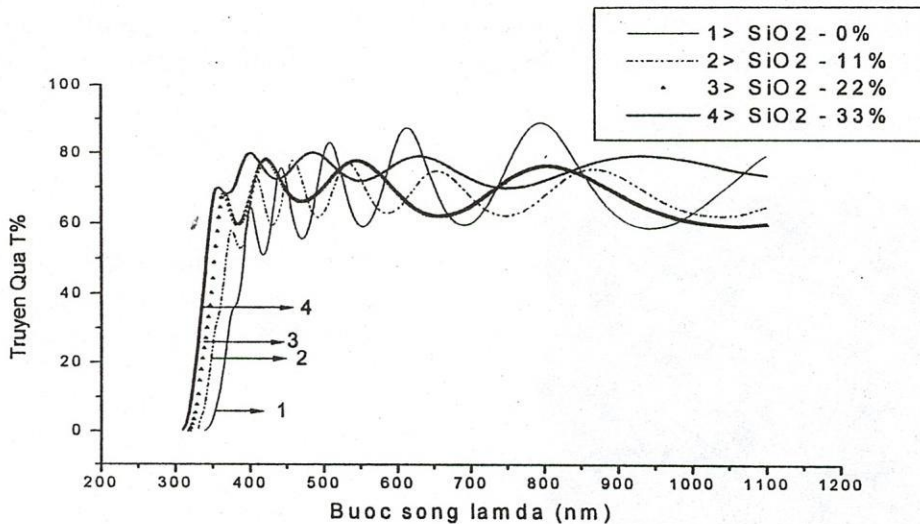
Hình 4: Kích thước hạt bột TiO_2 được xác định qua hệ SEM JEOL JSM5500. Kích thước trung bình của hạt khoảng $1 \mu\text{m}$.



Hình 5: Bia (target) sau khi hoàn thành. Đường kính là 76 mm, bề dày là 2.5 mm.

Với các công đoạn chế tạo được mô tả trong phần thực nghiệm chế tạo bia, mẫu bia thu được có độ nén chặt khá tốt. Chẳng hạn với mẫu bia TiO_2 (0% wt SiO_2), khối lượng riêng tính được là 4.07 g/cm^3 . Nếu ta so sánh với khối lượng riêng của vật liệu khối là $4.22 - 4.26 \text{ g/cm}^3$ (Rutile theo [4]), thì độ nén chặt của bia khoảng 96 %.

Chúng tôi chế tạo màng từ bia gồm với các tỷ lệ khối lượng (Wt) SiO_2 tăng dần từ 0% - 80%, tuy nhiên trong quá trình tạo màng chúng tôi nhận thấy với các màng hợp chất có nồng độ SiO_2 càng lớn thì tốc độ phun xạ càng chậm và màng tạo ra khá mỏng nên chúng tôi còn gặp khó khăn khi xác định thông số màng các loại màng này. (Do điều kiện thiết bị đo đặc tại phòng thí nghiệm, chúng tôi xác định các thông số quang học của màng bằng máy đo truyền qua, và phương pháp này chỉ xác định tốt với bề dày khá dày từ 200 - 3000 nm). Vì các lý do trên, trong báo cáo này chúng tôi chỉ trình bày các màng có Tỷ lệ SiO_2 từ 0% .wt (tương ứng TiO_2 :100% .wt) đến 50%.wt (tương ứng TiO_2 :50%.wt)



Hình 6: Phổ truyền qua của các màng hợp chất $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Các màng được chế tạo ở công suất 180w-200w – thời gian phun xạ khoảng 30 phút, nồng độ O_2 là 2-4%, được ủ nhiệt trong không khí ở 220°C trong 5h.

Qua hình 6, chúng tôi nhận thấy trong cùng một điều kiện chế tạo màng nhưng khi nồng độ SiO₂ tăng lên mức độ dao động giữa đỉnh cực đại và cực tiểu của độ truyền qua T% càng giảm từ mẫu 1 tới mẫu 4, điều này do sự giảm dần của chiết suất trong màng hợp chất, việc giảm chiết suất này được trình bày tại hình số 7. Ngoài ra, ta còn nhận thấy độ truyền qua có khuynh hướng cao hơn ở những phổ có chiết suất cao.

Theo lý thuyết, độ rộng vùng cấm E_g được tính theo công thức:

$$E_g (ev) = \frac{1.24}{\lambda_0 (\mu m)}$$

Trong đó - λ₀ độ dài sóng tới hạn, được ngoại suy từ đường cong phổ truyền qua khi T% = 0.

Cũng từ hình 6, ta nhận thấy bờ hấp thụ của phổ (giá trị căn bản của độ rộng vùng cấm) cũng thay đổi theo nồng độ SiO₂, nồng độ SiO₂ càng cao thì bờ hấp thụ càng tiến về vùng bước sóng tử ngoại, theo công thức tính E_g trên thì màng tương ứng với độ rộng vùng cấm cao. Theo [1], điều này tạo nhiều thuận lợi trong việc chế tạo các kính lọc tại bước sóng cut-off trong vùng tử ngoại.

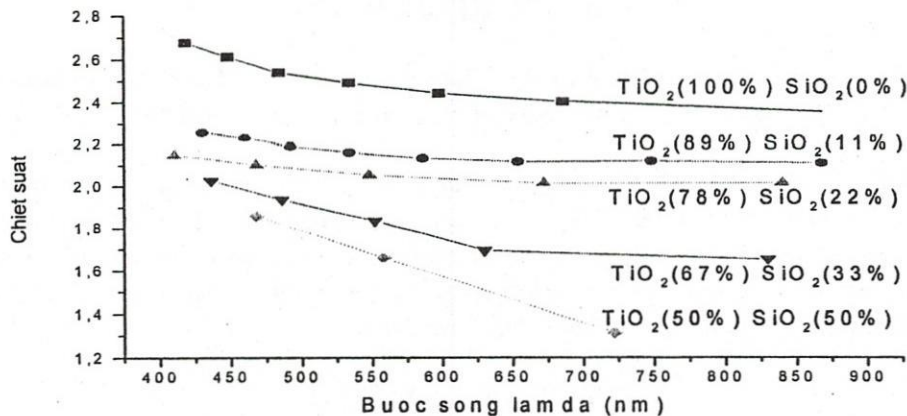
Từ phổ truyền qua trên, áp dụng phương pháp Swanepoel ta có thể xác định được độ dày của màng. Độ dày của các mẫu 1,2,3,4 được trình bày ở bảng 2

MẪU	Nồng độ SiO ₂ (wt %)	Độ dày (nm)
1	0	501
2	11	619
3	22	384
4	33	376

Bảng 2: Độ dày của các màng theo nồng độ SiO₂ (wt %).

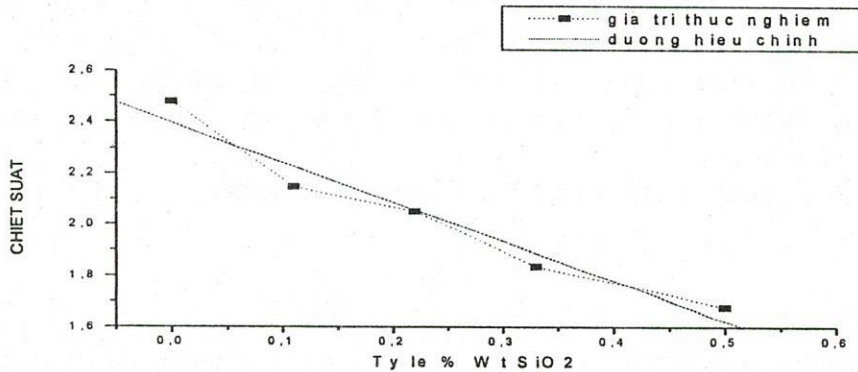
Qua bảng 2, ta nhận thấy đối với các màng càng dày thì số đỉnh phổ càng nhiều, chẳng hạn như màng mẫu 2 dày nhất nên xuất hiện nhiều đỉnh phổ nhất. Ngược lại các màng càng mỏng thì càng ít đỉnh phổ. Do vậy, phương pháp đo phổ truyền qua giao thoa chỉ có thể xác định được các màng với bề dày trung bình từ 200nm – 3000 nm.

Cũng từ phổ truyền qua giao thoa, áp dụng phương pháp Swanepoel ta có thể xác định được giá trị chiết suất của màng.



Hình 7 : Sự thay đổi của chiết suất của các loại màng theo bước sóng

Qua hình 8, ta nhận thấy chiết suất của màng thay đổi tuyến tính theo nồng độ SiO₂, đây là cơ sở để chúng ta có thể chế tạo bất cứ màng nào có chiết suất trung gian thay đổi từ chiết suất cao n_{TiO2} tới chiết suất thấp n_{SiO2}.



Hình 8: Sự thay đổi của chiết suất tại bước sóng 550 nm của các loại màng theo tỷ lệ SiO₂

MẪU	Nồng độ SiO ₂ (wt %)	Chiết suất (tại λ = 550 nm)
1	0	2.48 ± 0.12
2	11	2.15 ± 0.11
3	22	2.05 ± 0.10
4	33	1.84 ± 0.09
5	50	1.68 ± 0.08

Bảng 3: Chiết suất của các màng theo nồng độ SiO₂ (wt %).

KẾT LUẬN

Việc chế tạo thành công bia gốm TiO₂ cũng như bia hợp chất TiO₂/SiO₂ đã tạo điều kiện thuận lợi cho ta chủ động chế tạo màng có chiết suất mong muốn. Giá thành chế tạo bia rất thấp so với bia nhập từ nước ngoài. Các kết quả chế tạo màng bằng phương pháp phún xạ RF từ bia trên khá tốt và phù hợp với lý thuyết. Đây là cơ sở để chúng tôi tiếp tục nghiên cứu sâu thêm tính chất của các màng hợp chất, chẳng hạn như nghiên cứu cấu trúc màng, và sự thay đổi chiết suất theo nhiệt độ ủ màng... Ngoài ra ta có thể mở rộng để nghiên cứu các loại màng hợp chất khác như Ta₂O₅/SiO₂; Al₂O₃/TiO₂...

OPTICAL PROPERTIES OF (TiO₂)_x – (SiO₂)_{1-x} COMPOSITE THIN FILMS BY RF SPUTTERING

Le Vu Tuan Hung, Nguyen Van Den, Huynh Thanh Dat, Cao Thi My Dung
Faculty of Physics, University of Natural Sciences – VNU-HCM

ABSTRACT: To overcome the limit of number of available materials with suitable refractive index for optical thin films, we studied (TiO₂)_x – (SiO₂)_{1-x} composite thin films by rf sputtering. In this research, we fabricated TiO₂ and (TiO₂)_x – (SiO₂)_{1-x} composite target from powder then fabricated thin films by rf sputtering method. Optical properties of thin films – refractive index, optical energy band gap E_g were determined as a function of composition ratio x/(1-x).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.Cevro – Ion-beam sputtering of (Ta₂O₅)_x – (SiO₂)_{1-x} composite thin films. Thin Solid Films 258 (1995) – page 91-103.
- [2] Phạm Xuân Yên, Kỹ thuật sản xuất gốm sứ, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, 1995.
- [3] Hans Bach, Dieter Krause. Thin film on glass, 1997, Page 137-205.
- [4] Các trang web liên quan tới thông số các chất điện môi: <http://www.crystran.co.uk/> ; <http://www.puretechinc.com> ; <http://www.digitalfire.ab.ca/cermat/oxide/>;
- [5] Marius D.Stamate, Dielectric propeerties of TiO₂ thin films deposited by a DC magnetron sputtering system, Thin Solid Films 372 (2000) – page 246-249.