

NGHIÊN CỨU CÁC THÔNG SỐ TỐI ƯU CỦA MÀNG TiO_2 VÀ SiO_2 ĐỂ CHẾ TẠO MÀNG CHỐNG PHẢN XẠ (AR)

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

Trường Đại học Khoa Học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 13 tháng 04 năm 2006, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 09 năm 2006)

TÓM TẮT: Màng TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phun xạ dc, và màng SiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phun xạ rf với các nồng độ oxy khác nhau: 30%, 15%, 12% và 6%. Tính chất quang của màng được xác định qua phép đo truyền qua UV-Vis, cấu trúc màng được xác định qua phép đo AFM. Màng được chế tạo với nồng độ oxy 6%, chứng tỏ thích hợp nhất để chế tạo màng 2 lớp chống phản xạ trong vùng khả kiến. Màng chống phản xạ AR có thể gia tăng được độ truyền qua thêm 4.5% so với để khi chưa phủ màng.

1. GIỚI THIỆU

Thông thường các loại kính thủy tinh có chiết suất khoảng 1.52. Khi chùm ánh sáng chiếu tới vuông góc với bề mặt của chúng, thì mỗi bề mặt của kính sẽ gây ra phản xạ khoảng 4-5%, nên ánh sáng sau khi truyền qua kính (qua 2 bề mặt kính) sẽ bị giảm đi khoảng 8-9%, điều này không đáp ứng được yêu cầu trong các ứng dụng quang. Để gia tăng tối đa độ truyền qua khi ánh sáng truyền qua kính, người ta thường dùng màng mỏng phủ lên kính, chẳng hạn như màng phủ cho thiết bị thu nhận ánh sáng trong tế bào quang mặt trời (solar cell), màng chống phản xạ trong ống tia catốt (cathode ray tubes)

Màng mỏng một lớp có thể được sử dụng để tạo ra độ phản xạ bằng không, trong điều kiện chiết suất của màng phải bằng căn của chiết suất đế [2], $n_{màng} = (n_{đế})^{1/2}$. Trường hợp đế có chiết suất là 1.52, vậy chiết suất của màng phải khoảng 1.23. Trong thực tế rất hiếm có vật liệu tạo màng thỏa mãn được điều kiện chiết suất này, chất MgF_2 thường được dùng có chiết suất khoảng 1.37 (tại bước sóng 550 nm). Trường hợp đế Si (100), chiết suất của nó khá cao khoảng 3.85, thì việc chọn vật liệu màng với chiết suất thích hợp có nhiều thuận lợi hơn. Tuy vậy, màng một lớp được đánh giá là không hiệu quả để chế tạo màng chống phản xạ AR.

Màng 2 lớp với chiết suất cao và thấp được sắp xếp xen kẽ giữa các lớp dùng để tạo màng AR rất có hiệu quả. Chúng có thể tạo được độ phản xạ gần bằng không tại một hoặc nhiều bước sóng. Để mở rộng vùng bước sóng có độ phản xạ bằng không, người ta thường dùng màng 3-4 lớp, hoặc nhiều hơn. Các vật liệu để chế tạo màng đa lớp thường là các chất điện môi hoặc bán dẫn như: Ta_2O_5 , $PbTe$; Ge ; $CdTe$; $ZnSe$; ZnS ; YbF_3 ; YF_3 ; MgF_2 ; CaF_2 , BaF_2 ... Trong nghiên cứu này, chúng tôi chú trọng vào 2 chất điện môi TiO_2 và SiO_2 vì các lý do sau đây: 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. Ngoài ra, màng TiO_2 trong suốt trong vùng khả kiến và hồng ngoại, hấp thụ trong vùng tử ngoại, nên chúng còn được sử dụng cho các ứng dụng quang học như dẫn sóng (waveguides), kính lọc filter hay chế tạo màng AR. Màng SiO_2 có chiết suất thấp, chúng cũng thường được sử dụng để chế tạo màng đa lớp quang, dùng làm lớp bảo vệ các thiết bị silic, chống trầy xước trong các loại kính đeo mắt và các ứng dụng trong các thiết bị điện.

Ngoài ra, màng TiO_2 và SiO_2 rất bền với sự tác động của môi trường, chúng lại là những vật liệu khá phổ biến, việc sản xuất chúng có giá thành khá rẻ. Khi kết hợp 2 màng SiO_2 và TiO_2 với nhau, chúng có độ bám dính rất tuyệt vời.

Với những ưu điểm vượt trội của 2 màng TiO_2 và SiO_2 như đã kể trên, trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo màng TiO_2 và SiO_2 trên đế thủy tinh và xác định các thông số tối ưu về tính chất quang và cấu trúc của chúng. Đồng thời, cùng với sự hỗ trợ của chương trình mô phỏng màng AR (chúng tôi đã trình bày trong [7], [8]) chúng tôi tiến hành chế tạo màng AR 2 lớp.

2. THỰC NGHIỆM

Màng 2 lớp AR được chế tạo trong hệ chân không Univex có 3 nguồn phun xạ: 2 nguồn phun xạ dc và 1 nguồn phun xạ RF. Màng SiO_2 tạo bằng phương pháp phun xạ rf từ bia gồm SiO_2 (độ tinh khiết là 99,99%) và màng TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phun xạ dc từ bia kim loại Ti (độ tinh khiết là 98%). Tất cả các màng được tạo trên đế thủy tinh. Áp suất nền là 3×10^{-6} torr, áp suất làm việc là 1×10^{-3} torr. Màng được tạo trong hỗn hợp khí Ar và O_2 , với tỉ lệ oxy là khác nhau. Khoảng cách giữa đế và bia là 45 mm. Để không nung nhưng do sự va chạm của các hạt năng lượng cao nên được duy trì ở nhiệt độ là 105°C . Công suất phun xạ là 90W.

Tính chất quang của màng được xác định qua phép đo phổ truyền qua trên máy UV-VIS-NIR. Cấu trúc và bề mặt màng được xác định bằng phương pháp AFM (atomic force microscope).

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

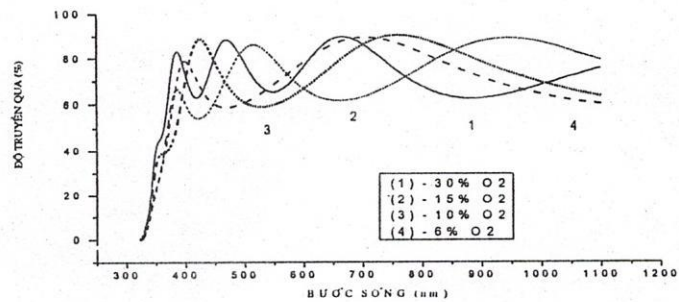
Với phương pháp phun xạ magnetron dc khi sử dụng khí phản ứng oxy thì điều kiện bắn phá và trạng thái plasma của hệ sẽ ảnh hưởng rất nhiều lên cấu trúc và tính chất của màng [3]. Do vậy, trước tiên chúng tôi khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ khí phản ứng oxy lên tính chất quang và cấu trúc của màng TiO_2 với tỉ lệ khí oxy được thay đổi là 30%, 15%, 12% và 6%.

Chúng tôi không tạo màng ở tỉ lệ khí oxy nhỏ hơn 6% là để đảm bảo đầy đủ hợp thức oxy trong màng, và chế tạo được màng trong suốt. Nếu màng TiO_2 với hợp thức oxy yếu, thì màng có tính chất giàu kim loại Ti và có độ hấp thụ lớn. Ta có thể đánh giá sơ bộ hợp thức oxy của màng qua màu sắc như trong bảng 1 [4].

Bảng 1. Tính chất quang của màng TiO_2

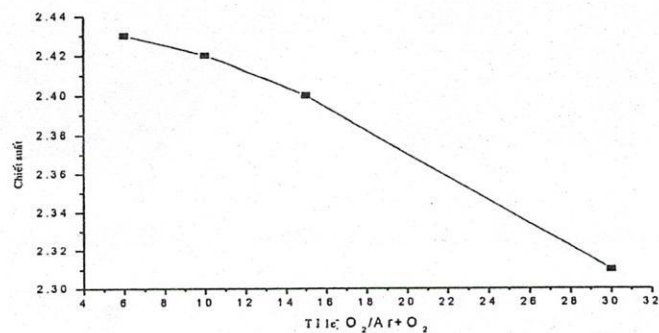
| Oxit | Trạng thái | Màu sắc | Chiết suất |
|-------------------------|------------------------------|--|------------|
| TiO | Đơn tinh thể | Vàng (golden yellow) | |
| Ti_2O_3 | Đa tinh thể | Tím đậm | |
| Ti_3O_5 | Đa tinh thể | Xanh | |
| TiO_2 | Đa tinh thể | Trắng, đỏ, nâu đỏ, nâu đen và trong suốt | |
| TiO_2 | Anatase | Trong suốt | 2.554 |
| TiO_2 | Brookite | Trong suốt | 2.616 |
| TiO_2 | Rutile | Trong suốt | 2.616 |
| TiO_2 | Rutile, 1000°C | Trong suốt | 2.5 |

Màng do chúng tôi chế tạo trong suốt, khi so sánh với các số liệu trong bảng 1 chúng tôi chứng minh đầy đủ hợp thức oxy. Việc màng trong suốt càng được thể hiện trong phổ đo truyền qua như trong hình 1.



Hình 1. Phổ truyền qua của các màng TiO_2 được tạo ở các nồng độ oxy khác nhau.

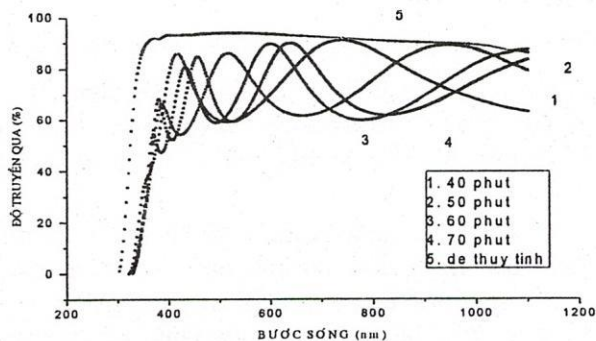
Qua hình 1, ta nhận thấy tất cả các màng đều có độ truyền qua khá cao khoảng 90%. Tuy nhiên độ chênh lệch giữa đỉnh phổ cực đại và cực tiểu của chúng khác nhau, độ chênh lệch nhỏ nhất ở màng (1) với O_2 30% và tăng dần tới màng (4) với O_2 6%. Nếu dùng phương pháp Swanepole ta có thể tính được chiết suất của chúng và ta có mối quan hệ giữa chiết suất của màng với nồng độ khí phản ứng oxy như hình dưới,



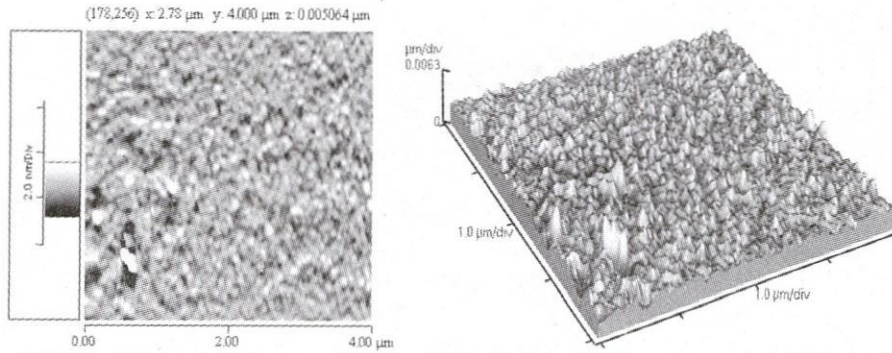
Hình 2. Sự thay đổi chiết suất màng theo tỉ lệ khí oxy

Chiết suất màng TiO_2 sẽ giảm nhẹ khi tăng tỉ lệ oxy, từ 2.43 đối với màng có tỉ lệ oxy là 6% giảm xuống 2.31 đối với màng có tỉ lệ oxy là 30%. Việc giảm chiết suất của màng, theo [3] là do khi tỉ lệ oxy cao, mật độ màng sẽ giảm và dễ dàng hình thành các lỗ xốp.

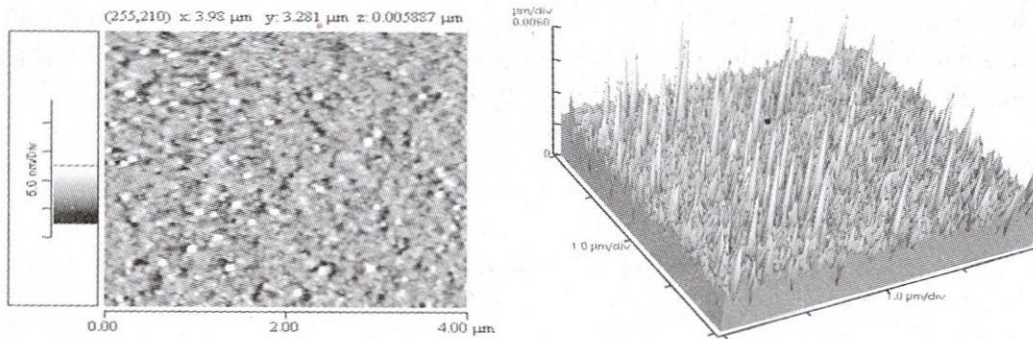
Ngoài ra, kết quả tính toán cho thấy, chiết suất của các màng trong hình 3 tại bước sóng 550 nm, thay đổi không đáng kể và xấp xỉ khoảng 2.42. Chiết suất của chúng hầu như không phụ thuộc vào thời gian phun xạ. Khi so sánh kết quả này với các tác giả khác [5] ta thấy chúng tương đối phù hợp.



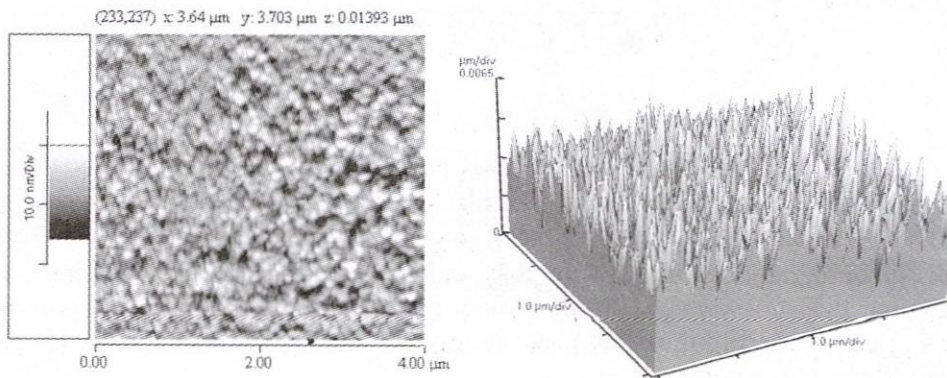
Hình 3. Phổ truyền qua của các màng TiO_2 – oxy 6% với các thời gian phun xạ khác nhau.



Hình 4a. Ảnh AFM của màng TiO₂ có nồng độ oxy là 15% – Độ nhấp mô Rms là 1,086 nm.



Hình 4b. Ảnh AFM của màng TiO₂ có nồng độ oxy là 12% – Độ nhấp mô Rms là 1,505 nm.



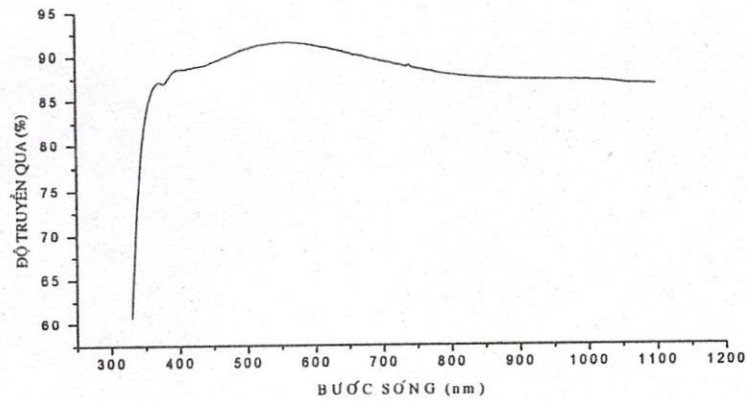
Hình 4c. Ảnh AFM của màng TiO₂ có nồng độ oxy là 6% – Độ nhấp mô Rms là 2,826 nm.

Ta nhận thấy, độ nhấp mô bề mặt Rms của các màng tăng nhẹ (độ mịn giảm) và kích thước hạt tăng khi tỉ lệ oxy giảm từ 15% xuống 6% (hình 4). Tuy vậy, ta nhận thấy cấu trúc của chúng hầu như là vô định hình và độ nhấp mô bề mặt Rms khá thấp, thích hợp cho việc chế tạo màng quang học.

Ngoài ra khi so sánh cấu trúc màng từ hình 4a,4b và 4c, ta nhận thấy ở nồng độ 6% màng phát triển cấu trúc đặc trưng của tinh thể TiO₂ (hạt hình chóp) và mật độ màng lớn hơn các nồng độ khác. Để giải thích hiện tượng này, theo [4] là xuất phát từ bản chất của quá trình phun xạ khí phản ứng. Nếu tỉ lệ oxy gia tăng, kéo theo sự gia tăng lớp oxit bao phủ bề mặt bia kim loại với môi liên kết Ti-O, làm gia tăng việc cách điện. Do vậy, thế áp vào để gia tốc các hạt ion và electron sẽ bị giảm tác dụng, các hạt phun xạ ra từ bia không đủ năng lượng để phát triển tinh thể trên đế. Vì những lý do trên, màng được chế tạo với nồng độ oxy lớn thường tồn tại dưới dạng vô định hình. Ta có thể theo dõi sự thay đổi cấu trúc của màng rõ hơn nữa, nếu ta tạo màng ở công suất phun xạ cao từ 200 – 250W. Tuy

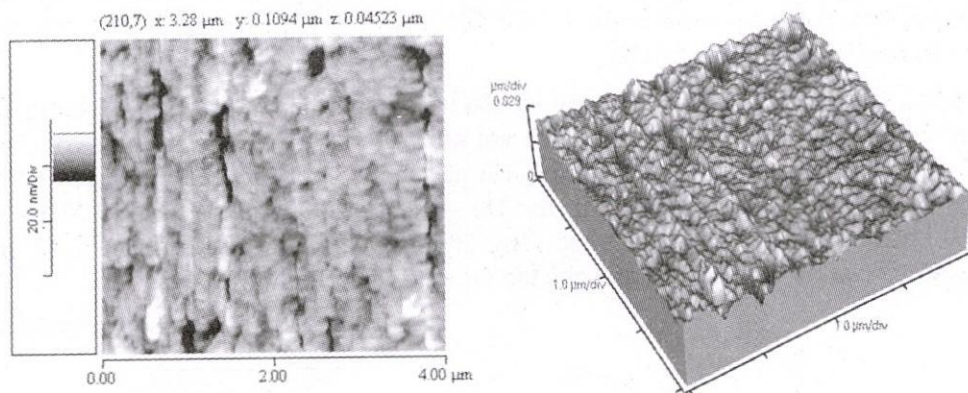
nhiên, để tạo màng vô định hình có đặc tính thích hợp cho ứng dụng quang học, nên trong báo cáo này chúng tôi chỉ tạo màng ở công suất là 90W.

Đối với màng SiO_2 tuy được chế tạo bằng phương pháp rf từ bia gồm SiO_2 , nhưng để tránh mất mát oxy trong hợp thức màng chúng ta cũng cần phải bổ sung thêm oxy trong quá trình phun xạ. Theo [6], chiết suất SiO_2 ít bị ảnh hưởng bởi nồng độ oxy, nên trong báo cáo này chúng tôi khảo sát chế tạo màng có nồng độ oxy là 4% và 6%.



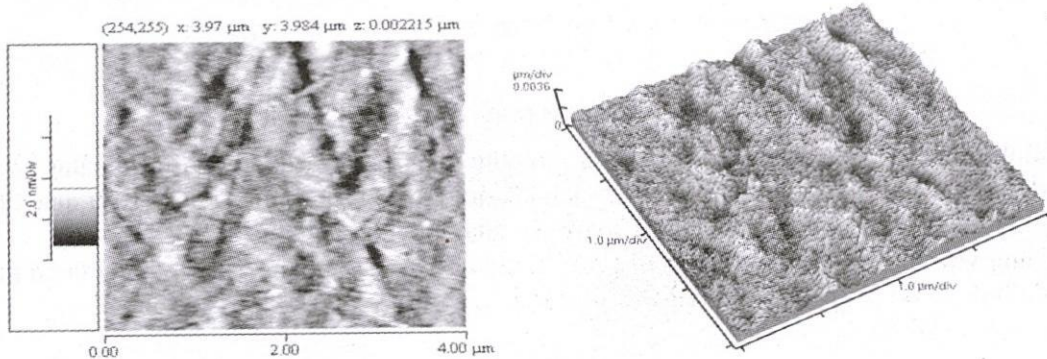
Hình 5. Phổ truyền qua của màng SiO_2 được tạo ở nồng độ oxy là 6% .

Độ truyền qua của màng trong vùng khả kiến khá cao khoảng 91%.



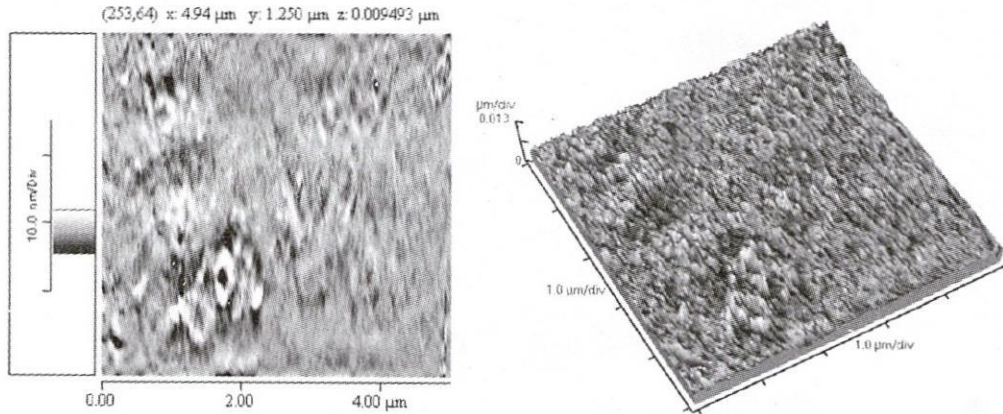
Hình 6. Ảnh chụp AFM của màng mỏng SiO_2 trên đế thủy tinh không nung nhiệt, nồng độ oxy là 4%.

Độ mấp mô bề mặt của màng rất thấp, Rms khoảng 1,086 nm. Cấu trúc của màng là hoàn toàn vô định hình.



Hình 7. Ảnh chụp AFM của màng mỏng SiO_2 trên đế thủy tinh không nung nhiệt, nồng độ oxy là 6%. Rms Rough: 0,3286 nm;

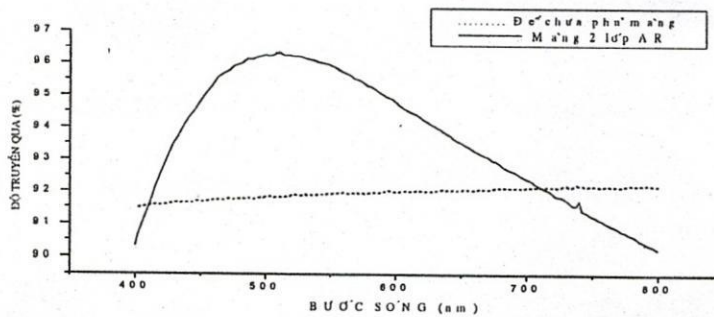
Sự vô định hình trong cấu trúc của màng TiO_2 và SiO_2 lại là một thuận lợi cho chúng ta khi dùng chúng để chế tạo màng đa lớp chống phản xạ AR. Do bởi màng vô định hình sẽ có bề mặt phẳng hơn và Rms thấp hơn rất nhiều so với màng có cấu trúc tinh thể (điều này đã được chúng tôi trình bày trong các báo cáo trước đây), nên màng vô định hình sẽ có độ mất mát quang học như độ tán xạ rất thấp. Ngoài ra, khi chế tạo màng đa lớp với yêu cầu nghiêm ngặt về độ chính xác của độ dày các lớp màng, thì màng vô định hình có bề mặt bằng phẳng cũng là một lợi thế rất lớn.



Hình 8. Ảnh chụp AFM đối với đế trần chưa phủ màng.

Độ nhấp nhô của bề mặt Rms của đế thủy tinh trần là 0,945 nm. Khi ta so sánh Rms của đế thủy tinh trần với Rms của màng SiO_2 (0,3286 nm) ta nhận thấy Rms của màng SiO_2 hơi thấp hơn của đế trần, điều này cho thấy lúc ban đầu lắng đọng trên đế, SiO_2 đã lấp đầy và làm phẳng những chỗ nhấp nhô bề mặt đế. Từ đây ta có thể kết luận là độ nhấp nhô của bề mặt màng không bị ảnh hưởng bởi đế.

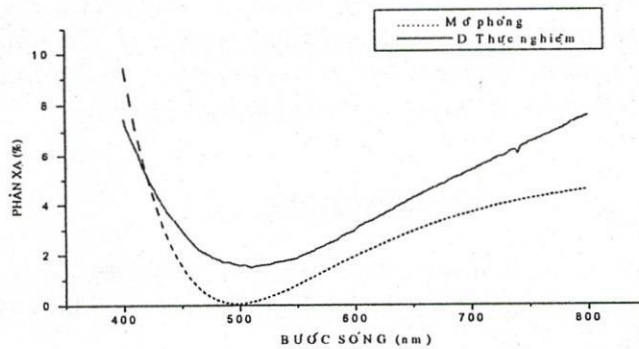
Từ những khảo sát các đặc tính quang và cấu trúc màng theo nồng độ oxy, chúng tôi đã tạo màng chống phản xạ 2 lớp (Double AR) với nồng độ oxy là 6%. Đồng thời với chương trình mô phỏng tính toán màng AR (chúng tôi đã trình bày ở các báo trước đây [7],[8]), chúng tôi chọn bề dày của mỗi lớp như sau: Đế – TiO_2 – SiO_2 – không khí là đế-15 nm – 120 nm – không khí. Chiết suất tại bước sóng 500nm của màng TiO_2 khoảng 2.42, màng SiO_2 là 1.46 và của đế là 1.54. Kết quả chế tạo được trình bày ở hình 9,



Hình 9. Phổ truyền qua của màng chống phản xạ 2 lớp.

Hình 9 cho ta thấy màng 2 lớp AR đã gia tăng đáng kể độ truyền qua từ khoảng 92% cho đế thủy tinh trần chưa phủ màng lên đến khoảng 96.4% (tại bước sóng truyền qua cực đại 500 nm). Vậy chúng ta đã gia tăng độ truyền qua được khoảng 4.4%.

Cùng với việc đo độ hấp thụ của đế thủy tinh lam Đức là khoảng 2.2%, chúng ta có thể xác định được độ phản xạ của màng AR như sau:



Hình 10. Phổ phản xạ của màng 2 lớp AR – so sánh giữa mô phỏng và thực nghiệm.

So sánh phổ phản xạ của màng 2 lớp AR giữa mô phỏng và thực nghiệm, ta thấy chúng có dạng giống nhau, cùng là dạng V-shape và có đỉnh phổ ở bước sóng 500 nm. Tuy nhiên, độ phản xạ cực tiểu của màng thực nghiệm hơi cao hơn so với màng mô phỏng, màng thực nghiệm là 1.7% so với màng mô phỏng là 0%. Do những khó khăn khách quan trong quá trình tạo màng như sau:

1. Sai số về độ dày giữa các lớp màng, do hệ phun xạ của chúng tôi không có bộ phận đo và khống chế độ dày trực tiếp trong quá trình tạo màng.
2. Do sự tán xạ của đế, do đế là lam Đức không phải là đế thủy tinh thạch anh quang học với các thông số lý tưởng như trong chương trình mô phỏng.
3. Do sự không tinh khiết của màng TiO_2 , do màng chúng tôi tạo từ target Ti có độ tinh khiết là 98% - 99%, nên màng cũng có độ hấp thụ nhất định trong vùng khả kiến.

Tuy còn gặp nhiều khó khăn trong quá trình tạo màng, nhưng chúng tôi đã cơ bản tạo được màng chống phản xạ AR với độ truyền qua được cải thiện khá cao khoảng 4.5%. Cùng với chương trình mô phỏng màng, việc nghiên cứu màng đa lớp có rất nhiều thuận lợi. Các kết quả đạt được này là cơ sở để chúng tôi nghiên cứu tiếp theo về màng AR với các kết quả tốt hơn.

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu này, chúng ta nhận thấy màng TiO_2 và SiO_2 được chế tạo ở công suất thấp 90 W và nồng độ oxy 6% có độ truyền qua cao, có chiết suất và cấu trúc phù hợp nhất với việc chế tạo màng chống phản xạ AR. Màng 2 lớp AR đã gia tăng đáng kể độ truyền qua từ khoảng 92% cho đế trần chưa phủ màng lên đến khoảng 96.4%. Kết quả chế tạo màng AR đạt được còn hạn chế do nhiều nguyên nhân khách quan khi nghiên cứu. Tuy nhiên, từ các kết quả đạt được trên, sẽ là cơ sở cho chúng tôi tiếp tục cải tiến để nâng cao chất lượng của màng chống phản xạ 2 lớp, cũng như mở rộng chế tạo màng 3-4 lớp sau này.

STUDYING OPTIMAL PARAMETERS OF TiO_2 AND SiO_2 THIN FILMS TO PREPARE FOR ANTI-REFLECTION COATING

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

ABSTRACT: TiO_2 thin film was fabricated by dc sputtering, SiO_2 was made by rf sputtering with various ratio of $O_2 / Ar+O_2 = 30\%, 15\%, 12\%$ and 6% . The optical

characteristics of films were determined by transmittance spectra UV-Vis. The structure and roughness surface Rms were investigated by AFM method. The ratio of O₂ of 6% is the best condition to prepare for anti-reflection coating (AR) – double layers. It can increase about 4.5 % the transmittance if comparing with bare substrate.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C.Martinet, *Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating*, Journal of Non- Crystalline Solids 216 77-82.,(1997).
- [2]. Andrew Soutar, Bart Fokkink, *Sol-gel anti-reflective coatings*, SIMTech Technical Report (PT/01/002/ST).
- [3]. T. Takahashi, *Dependence of working gas pressure and ratio of Ar to O₂ on properties of TiO₂ films deposited by facing targets sputtering*, Thin Solid Films 420-421– 433-437., (2002).
- [4]. K.G.Geraghty and L.D.Donaghey, *Preparation of suboxides in the Ti-O system by reactive sputtering*, Thin Solid Films, 40 375-383., (1977).
- [5]. Hans Bach, Dieter Krause, *Thin film on glass*, 137-205.,(1997).
- [6]. Sang- Hun Jeong, *Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating*, Vacuum 76, 507-515., (2004).
- [7]. Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Văn Đền, *Tính toán độ dày tối ưu cho các lớp màng đa lớp điện môi chống phản xạ trong vùng hồng ngoại bằng phương pháp N-Squared Scan*, Tạp chí Phát triển KH&CN V.7, 4&5/2004.
- [8]. Lê Vũ Tuấn Hùng, Nguyễn Văn Đền, *Xác định tổ hợp tối ưu cho màng chống phản xạ đa lớp bằng phương pháp Flip-Flop*, Tạp chí Phát triển KH&CN V.7, 6/2004.