

# TỔNG HỢP MÀNG MỎNG $TiO_2$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ-MẠ-ION (SIP)

Võ Thị Kim Chung - Trương Văn Minh Duy - Nguyễn Hữu Chí  
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên  
(Bài nhận ngày 18/06/1999)

**TÓM TẮT :** Công trình này nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất tổng cộng, tỷ lệ mole oxygen và dòng phóng điện lên cấu trúc và tính chất quang học của màng  $TiO_2$  được tổng hợp bằng phương pháp phún xạ Magnetron DC-mạ ion. Nếu hạ áp suất tổng cộng ( $10^{-3}$  torr), tỷ lệ mole oxygen (20%) và tăng dòng phóng điện ( $0.6 \pm 0.7A$ ) thì có thể nhận được màng với cấu trúc tinh thể (A+R) ở nhiệt độ để thấp. Tính chất quang học của các màng này là :  $n_{550} = 2.51 \pm 2.52$ ; hệ số hấp thụ  $k \approx 10^{-3}$ ; bờ hấp thụ  $\lambda_0 = 350nm$ .

## I. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, màng mỏng  $TiO_2$  được dùng làm các màng quang học và lớp bảo vệ đối với các mạch tích phân, vì nó có chiết suất và hệ số truyền qua lớn trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần, sự mất mát do hấp thụ và tán xạ thấp, cách điện tốt và đặc biệt nó là màng cứng có độ bền cơ, nhiệt và hóa học cao.

Như đã biết, vật liệu khối  $TiO_2$  có 2 pha: Rutile và Anatase. Rutile là pha bền ở nhiệt độ cao, được thành lập từ  $900^{\circ}C$  có chiết suất ở bước sóng  $\lambda = 550nm$  là  $n_{550} \approx 2.66$ ; còn Anatase được thành lập ở nhiệt độ thấp hơn - bắt đầu từ  $600^{\circ}C$  và  $n_{550} \approx 2.35$ . Cả 2 pha ở dạng đơn tinh thể có bờ hấp thụ  $\lambda_0 = 350nm$ .<sup>[1]</sup>

Tính chất của màng mỏng  $TiO_2$  tùy thuộc vào phương pháp chế tạo nó. Trong [1] đã trình bày chiết suất  $n_{550}$  của màng  $TiO_2$  được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau. Bằng phương pháp bay hơi phản ứng (RE) trong môi trường oxy trung hòa, màng  $TiO_2$  có dạng vô định hình, nhưng trong môi trường oxy bị ion hóa - có dạng Anatase khi nhiệt độ để  $T_s = 225 \pm 250^{\circ}C$ <sup>[2]</sup>. Bằng phương pháp phún xạ magnetron phản ứng - màng có chiết suất  $n_{550} = 2.42$ <sup>[3]</sup>. Trong khi đó bằng phương pháp mạ-ion phản ứng ở thế thấp (RLVIP),  $n_{550} \approx 2.43 \pm 2.49$ <sup>[4]</sup>. Sự khác biệt về chiết suất nêu trên là kết quả của sự khác biệt về vi cấu trúc của màng. Vi cấu trúc của màng được chế tạo bằng phương pháp PVD thông thường là dạng trụ, ở đó mật độ bó chặt thấp và do đó chiết suất của màng thấp. Nếu có sự bắn phá ion trong quá trình phủ màng bằng phương pháp IP, thì màng có cấu trúc sợi bó chặt, không còn lỗ xốp và vòm của cấu trúc trụ. Tuy nhiên phương pháp IP không thực hiện được với diện tích đế lớn, trong khi đó phương pháp phún xạ magnetron dc thì điều đó lại dễ dàng. Bởi vậy, mục đích của công trình này là nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số phủ màng lên cấu trúc và tính chất quang học của màng mỏng  $TiO_2$  được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron dc không cân bằng (an unbalanced magnetron). Hệ này vừa gia tăng sự bắn phá của ion trên đế do thế nổi  $V_f$  - của hệ magnetron phún xạ-mạ-ion (MSIP), vừa tạo môi trường ion hóa oxygen và kim loại để tổng hợp màng có chất lượng cao.

## II. THỰC NGHIỆM

Màng được chế tạo bằng hệ phún xạ magnetron không cân bằng với bia Ti (99.9%) có kích thước 20x10x0.6 cm. Khoảng cách L giữa bia và đế được cố định ở 4cm. Đế là thủy tinh kính ảnh, được tẩy sạch bằng plasma phóng điện khí trước khi phủ màng. Khí Ar và O<sub>2</sub> được trộn lẫn trong bình thép không rỉ theo tỷ lệ cho trước và đưa vào buồng chân không bằng hệ van kim.

Màng được phủ với áp suất tổng cộng  $P \sim 10^{-3}$  torr ( $P = P_{Ar} + P_{oxy}$ ); dòng phóng điện J<sub>a</sub> từ 0.2A đến 0.9A; tỷ lệ mole (O<sub>2</sub>/Ar) là 10%, 20%, 30%.

Độ dày màng  $d > 350$ nm. Với độ dày này chiết suất và cấu trúc màng không phụ thuộc vào d. Chiết suất n, hệ số hấp thụ k, bờ hấp thụ  $\lambda_0$  và độ dày màng d được xác định từ phổ truyền qua theo phương pháp hình bao Swanepole.<sup>[5]</sup>

Cấu trúc màng được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X. Ứng suất màng có cấu trúc tinh thể được xác định từ biểu thức:

$$\sigma_f = -\frac{Y}{2\nu} \left( \frac{\bar{a}_0 - a_0}{a_0} \right) \quad (1)$$

ở đó,  $\bar{a}_0$  - hằng số mạng trong màng chứa ứng suất,  $a_0$  - trong mạng khối, Y - suất Young và  $\nu$  - hệ số Poisson.

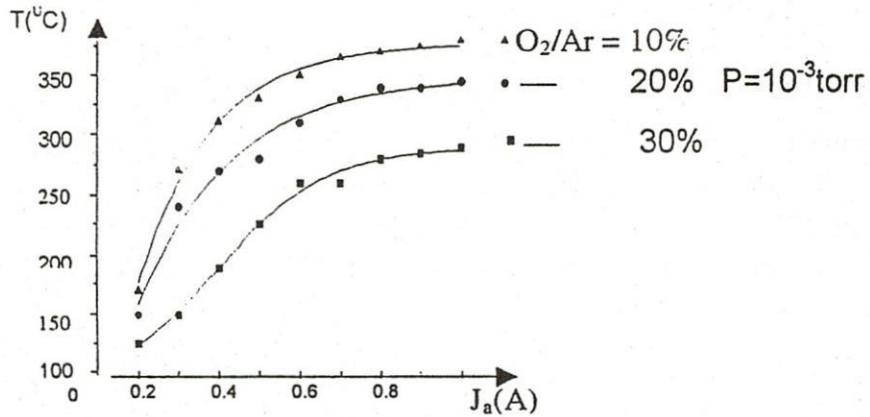
Thuận lợi cơ bản magnetron không cân bằng là đế tự đốt nóng bằng dòng ion bắn phá. Vì hệ nam châm không cân bằng, nên một số đường sức từ sẽ uốn cong hướng lên đế. Điện tử sẽ chuyển động dọc theo đường sức từ này và kéo theo ion dương bằng quá trình khuếch tán lưỡng cực. Nếu đế là vật liệu cách điện hay bị cô lập, thì gần bề mặt của nó sẽ tồn tại thế nổi<sup>[6]</sup>.

$$V_f = \frac{KT_e}{e} \ln \left( \frac{m_i}{m_e} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

ở đó,  $m_i$  - khối lượng ion;  $e, m_e, T_e$  - điện tích, khối lượng và nhiệt độ tương ứng; K - hằng số Boltzmann.

Trong thí nghiệm này, với áp suất  $P_{Ar} \sim 10^{-3}$  torr thì  $V_f \approx 100$  volt, còn  $P_{oxy} \sim 10^{-3}$  torr thì  $V_f \approx 40$  volt. Thế này sẽ gia tốc ion bắn phá đế, do đó nhiệt độ đế  $T_s$  tăng (hình 1).

Tăng dòng phóng điện sẽ làm tăng mật độ dòng ion trên đế, nên  $T_s$  tăng. Tăng tỉ lệ mole oxygen trong hỗn hợp khí (Ar+O<sub>2</sub>) sẽ làm giảm thế nổi  $V_f$  nên  $T_s$  giảm. Tăng áp suất toàn phần, thế nổi  $V_f$  giảm (do  $T_e$  giảm) nên  $T_s$  cũng giảm.



Hình 1

### III. KẾT QUẢ BÀN LUẬN

Bảng 1 trình bày cấu trúc, chiết suất  $n_{550}$ , và bờ hấp thụ  $\lambda_0$  của màng  $\text{TiO}_2$  trên đế thủy tinh phụ thuộc vào dòng phóng điện, tỉ lệ mole  $\text{O}_2/\text{Ar}$  và áp suất tổng cộng  $P$ .

Bảng 1:

		$J_a, \text{A}$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$P=10^{-3}\text{ torr}$ $\text{O}_2/\text{Ar}=10\%$	Cấu trúc	$\alpha^*$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$(\text{A}+\text{R})^*$	$\alpha$	$\alpha$		
	$N_{550}$	2.27	2.335	2.36	2.257	2.403	2.287	2.19		
	$\lambda_0(\text{nm})$	330	325	330	330	340	360	362		
$P=10^{-3}\text{ torr}$ $\text{O}_2/\text{Ar}=20\%$	Cấu trúc	A	(A+R)	(A+R)	(A+R)	(A+R)	(A+R)	(A+R)	(A+R)	(A+R)
	$N_{550}$	2.46	2.5	2.483	2.459	2.506	2.522	2.466	2.457	
	$\lambda_0(\text{nm})$	325	340	350	350	350	350	360	425	
$P=10^{-3}\text{ torr}$ $\text{O}_2/\text{Ar}=20\%$	Cấu trúc			$\alpha$		$\alpha$			$\text{A}^*$	
	$N_{550}$			2.30		2.292			2.362	
	$\lambda_0(\text{nm})$			330		330			340	
$P=10^{-3}\text{ torr}$ $\text{O}_2/\text{Ar}=30\%$	Cấu trúc	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	(A+R)	(A+R)	(A+R)	(A+R)	(A+R)	(A+R)
	$N_{550}$	2.29	2.446	2.377	2.452	2.426	2.422	2.514	2.395	
	$\lambda_0(\text{nm})$	4	340	345	345	350	350	355	360	
		330								

\*  $\alpha$ -vô định hình; A-Anatase; (A+R) -hỗn hợp Anatase+Rutile.

Từ bảng 1 ta thấy:

a) Màng  $\text{TiO}_2$  có 3 dạng cấu trúc: vô định hình( $\alpha$ ), Anatase(A), và hỗn hợp Anatase+rutile(A+R).

b) Sự thành lập pha tinh thể và tính chất quang học của nó không phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ đế  $T_s$  mà phụ thuộc chủ yếu vào áp suất tổng cộng  $P$ , tỉ lệ mole  $\text{O}_2/\text{Ar}$  và dòng phóng điện  $J_a$ .

Hình 2 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của màng TiO<sub>2</sub> được chế tạo với J<sub>a</sub>=0.8A, ở áp suất P=10<sup>-2</sup>torr (hình 2a) và P=10<sup>-3</sup>torr (hình 2b) tương ứng.

Khi áp suất P nhỏ (~10<sup>-3</sup>torr), khoảng đường tự do trung bình của hạt khí cỡ ~5cm, lớn hơn khoảng cách bia và đế. Như vậy, phần lớn hạt phún xạ có thể đạt tới đế với năng lượng ban đầu (1÷10eV). Mặt khác ion được gia tốc bởi thế nổi V<sub>f</sub>, liên tục bắn phá đế trong quá trình phủ màng. Sự bắn phá đế bằng các hạt năng lượng cao như vậy sẽ làm màng phát triển theo hướng tinh thể, trong đó có những hạt có năng lượng cao tương đương với nhiệt độ thành lập pha Rutile. (Hình 2b).

Khi áp suất tăng tổng cộng P~10<sup>-2</sup>torr, thì năng lượng của các hạt lắng đọng trên đế sẽ giảm (do chúng bị va chạm nhiều lần) và năng lượng ion cũng giảm (do V<sub>f</sub> giảm). Màng được chế tạo ở áp suất này sẽ có cấu trúc vô định hình hoặc Anatase. (Hình 2a)

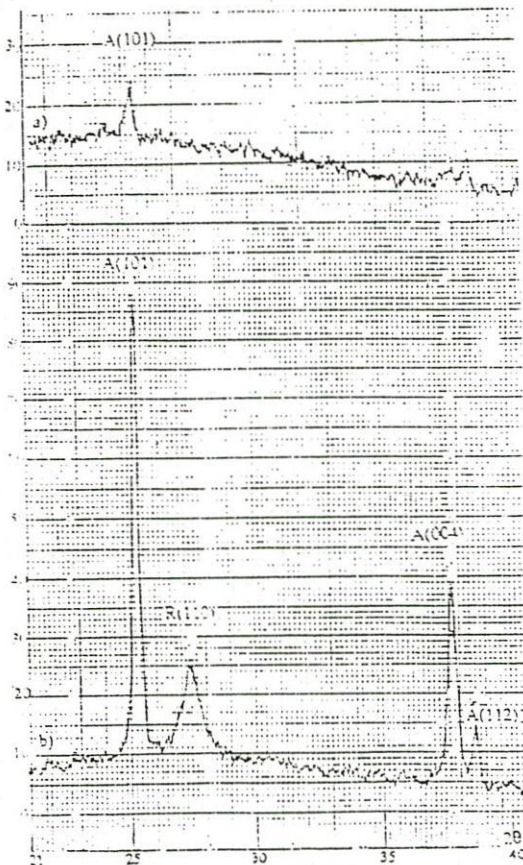
Những điều vừa bàn luận trên còn được minh họa bằng ứng suất màng σ<sub>f</sub>. Màng càng bó chặt do tăng nhiệt độ thì ứng suất căng của màng càng lớn. Tuy nhiên nếu bề mặt được bắn phá bằng các hạt năng lượng cao trong quá trình phủ màng thì sẽ khử ứng suất căng hoặc tạo ứng suất nén, tùy theo năng lượng hạt bắn phá [7]. Nguyên tử Ar sẽ là trung tâm của quá trình biến đổi ứng suất. Vì thế tích của nguyên tử Ar lớn 24.2A<sup>0</sup>, chúng chen vào giữa các nút mạng, ép buộc các nguyên tử lân cận phải dồn ép ra ngoài và kết quả cuối cùng là mạng nở rộng. Vì vậy, màng phủ ở áp suất thấp phải có ứng suất σ<sub>f</sub> bé hơn khi áp suất lớn. Dùng định luật Bragg, có thể viết biểu thức (1) dưới dạng:

$$\sigma_f = \frac{Y}{2\nu} \left( \frac{\Delta\theta}{\text{tg}\theta} \right), \quad (3)$$

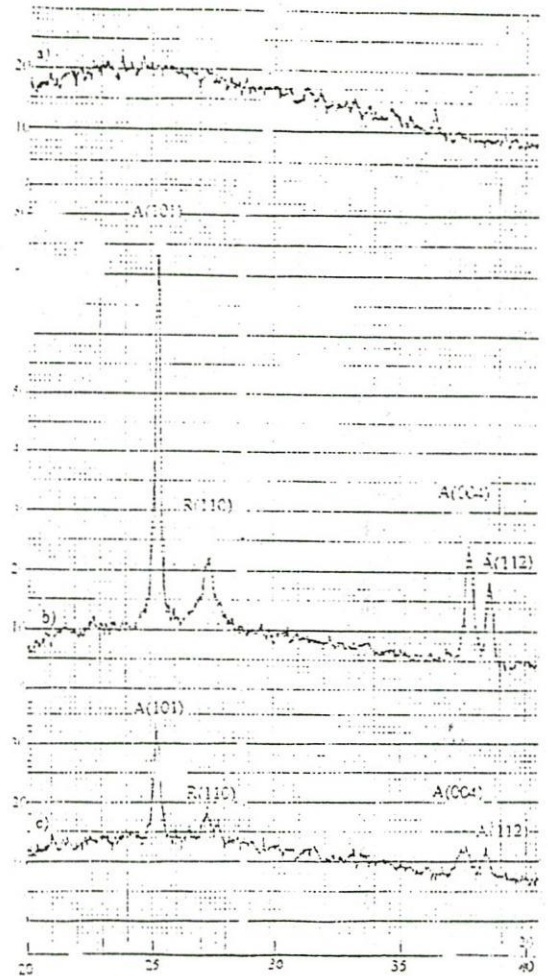
ở đó, Δθ=(θ<sub>0</sub>-θ) với góc θ<sub>0</sub>-góc nhiễu xạ tương ứng với đỉnh phổ của màng, θ-tương ứng với mạng khối. Với tinh thể Anatase(101), θ=12.64<sup>0</sup> (ở đây bước sóng được dùng là λ<sub>CuKα</sub>=1.5406A<sup>0</sup>). Với TiO<sub>2</sub> khối Y=215GPa và ν=0.27. Từ hình 2b tính được σ<sub>f</sub>=310 MPa khi P=10<sup>-3</sup>torr (giá trị này phù hợp với ứng suất của màng TiO<sub>2</sub> được chế tạo bằng phương pháp IP khi n<sub>550</sub>=2.5 [1]). Nhưng khi P=10<sup>-2</sup>torr, cũng tính tương tự ta có σ<sub>f</sub>=1.86 GPa.

Hiệu ứng tỉ lệ mole O<sub>2</sub>/Ar có liên quan đến bản chất của quá trình phún xạ phản ứng. Từ bảng 1 ta thấy rằng, tỉ lệ mole 20% là tối ưu. Nếu tiếp tục tăng tỉ lệ mole O<sub>2</sub>/Ar, sẽ là tăng diện tích đầu độc bia, do đó năng suất phún xạ giảm và vận tốc lắng đọng giảm mạnh. Tăng tỉ lệ mole oxygen sẽ dẫn đến V<sub>f</sub> giảm, do đó năng lượng ion bắn phá màng cũng giảm. Điều đó làm cho màng sẽ phát triển theo hướng vô định hình khi dòng phóng điện thấp.

Hình 3 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của màng TiO<sub>2</sub> được chế tạo ở dòng phóng điện J<sub>a</sub>=0.7A với tỉ lệ mole 10%(hình3a), 20%(hình3b), 30%(hình 3c) . Từ hình vẽ thấy rằng, cường độ vạch A(101) và R(110) ở 20% là lớn nhất. Sự tăng trưởng của các pha tinh thể như vậy cũng được biểu hiện bằng chiết suất cao nhất(xem bảng 1).



Hình 2



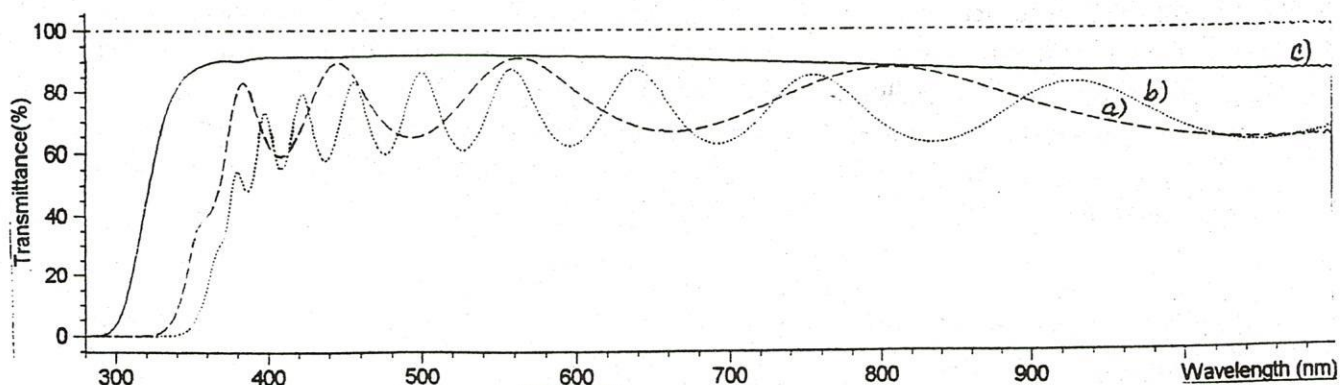
Hình 3

Khi tăng dòng phóng điện  $J_a$ , thì hiệu ứng đầu độc bia giảm. Từ đó số lượng và năng lượng hạt phún xạ tăng. Bậc ion hóa nguyên tử Ar, Ti, O<sub>2</sub> cũng tăng. Đặc biệt đối với Ti và O<sub>2</sub>. Nếu ion Ti<sup>+</sup> bắn phá màng đang tăng trưởng thay cho Ar<sup>+</sup>, thì xác suất hợp nhất ion vào màng rất lớn do hệ số phản xạ của Ti<sup>+</sup> sau khi va chạm bằng không và do lực hút ion-nguyên tử [8]. Sự lắng đọng O<sub>2</sub> lên màng giảm khi nhiệt độ đế tăng, nhưng nếu thay chúng bằng O<sub>2</sub><sup>+</sup> được gia tốc bởi thế nổi  $V_f$ , thì vận tốc lắng đọng sẽ tăng lên rất lớn [2]. Do đó màng sẽ phát triển từ cấu trúc vô định hình sang cấu trúc tinh thể, chiết suất  $n$  tăng và bờ hấp thụ  $\lambda_0$  tăng dần đến 350nm - bờ hấp thụ của đơn tinh thể TiO<sub>2</sub>. Với áp suất  $P \sim 10^{-3}$  torr, tỉ lệ mole 20%, dòng phóng điện  $J_a \approx 0.6 \div 0.7$  A, màng có tính chất quang học tối ưu: Cấu trúc (A+R);  $n_{550}$  lớn nhất (2.51÷2.52) và bờ hấp thụ  $\lambda_0 = 350$  nm.

Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng  $J_a$  thì  $n$  bắt đầu giảm và đặc biệt  $\lambda_0$  tăng (xem bảng 1). Như đã biết,  $\lambda_0$  phụ thuộc rất lớn vào hợp thức màng. Sự kiện  $\lambda_0 > 350$  nm, chứng tỏ hợp thức

màng O/Ti  $\neq 2$ . Điều đó được giải thích rằng, khi  $J_a \geq 0.8$  A vận tốc dòng hạt Ti lắng đọng trên đế quá lớn.

Hình 4 trình bày phổ truyền qua của màng được phủ ở  $P=10^{-3}$  torr, tỷ lệ mole oxygen 30% với  $J_a=0.2A$  (hình 4a) và  $0.7A$  (hình 4b).



**Hình 4 :**  $P=10^{-3}$  torr;  $O_2/Ar=30\%$ ; 4a- $J_a=0.2A$ ; 4b- $J_a=0.7A$ ; 4c-Để thủy tinh chưa phủ màng.

So sánh giữa 2 đường cong ta thấy :

a. Hiệu số giữa hai đường bao của các cực trị ( $T_M - T_m$ ) ở màng b lớn hơn, chứng tỏ  $n(\lambda)$  của nó lớn hơn;

b. Bờ hấp thụ  $\lambda_0$  ở màng b bằng 350nm, chứng tỏ hợp thức màng  $O/Ti=2$ ;

c. Hiệu số giữa  $T_s$  (độ truyền qua của đế đã phủ màng) được tính từ hình bao của chúng ở màng b là lớn hơn. Tính toán cụ thể cho thấy, hệ số hấp thụ  $k$  của màng a bằng  $3 \cdot 10^{-4}$ , còn màng b  $-2 \cdot 10^{-3}$ . Có thể giải thích kết quả sau cùng nếu ta chú ý rằng, màng b có cấu trúc tinh thể Rutile nên chúng bị mất mát do tán xạ rất lớn so với màng  $TiO_2$  vô định hình. Vì vậy hệ số hấp thụ  $k$  của màng tinh thể (A+R) phải lớn hơn.

#### IV. KẾT LUẬN

Những kết quả nhận được và bàn luận trên chứng tỏ rằng, màng  $TiO_2$  được chế tạo bằng phương pháp MSIP có tính chất quang học tối ưu: Cấu trúc tinh thể (A+R); chiết suất lớn,  $n_{550}=2.52$ ; hệ số hấp thụ rất nhỏ  $k \approx 10^{-3}$ ; bờ hấp thụ  $\lambda_0 = 350nm$  - trùng với bờ hấp thụ của đơn tinh thể  $TiO_2$ . Để màng có tính chất quang học tối ưu cần chế tạo nó với các thông số tối ưu: áp suất tổng cộng  $P \sim 10^{-3}$  torr; tỷ lệ mole oxygen :20% và dòng phóng điện  $J_a: 0.6A \div 0.7A$ . Bản chất của các thông số này có thể qui tụ về năng lượng và dòng hạt lắng đọng tối ưu. Màng sẽ có hợp thức đúng và bó chặt tại 2 giá trị tối ưu đó. Nếu lớn hơn hay bé hơn dòng hạt lắng đọng tối ưu do sự phún xạ quá mức hay thừa oxygen trong màng thì hợp thức sẽ bị lệch lớn. Nếu năng lượng dòng hạt thấp hơn hay lớn hơn năng lượng tối ưu thì màng hoặc không bó chặt hoặc bị hư hại. Những điều đó làm màng có chiết suất nhỏ và hệ số hấp thụ tăng.

Công trình này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu cơ bản thuộc mã số 4.3.6/98.

## PREPARATION OF THIN FILM TiO<sub>2</sub> BY SPUTTER-ION-PLATING

Vo Thi Kim Chung -Truong Van Minh Duy - Nguyen Huu Chi

**ABSTRACT** : TiO<sub>2</sub> film were deposited on glass by a DC "Sputter Managtron -Ion Plating" (SMIP). The influence of total pressure , oxygen mole fraction , discharge current on the structural properties were studied. By lowering the total pressure~10<sup>-3</sup>torr) ; oxygen mole fraction (20%) and raising the diacharge current (0.6A÷0.7A) , we found that the anatase - rutile phase can be obtained at low substrate temperature. Optical properties of these film were:the refractive index  $n_{550} = 2.5\div 2.52$ ;the extinction coefficient  $k \approx 10^{-3}\text{cm}^{-1}$  ; the absorption edge  $\lambda_0 = 350\text{nm}$ .

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1].Hans Bach,Dieter Krause. Thin film on glass. Springer -Verlag Berlin Heidelberg,1997;p.148.
- [2].K.Narasimha Rao,S.Mohan..J.Vac.Sci.Technol A11(2),Mar/Apr 1993,p.394-397.
- [3].S.M.Edlou.....Appl.Opt.32,(1993)5601-5605.
- [4].K.balasubramanian,X.F.Han,K.H.Guenther.Appl.Opt.32;(1993);5594-5600.
- [5].R.Swannepoel. J.phyys E.Sci.Instrum.Vol.16,1983;p.1214-1222.
- [6].Nguyễn Hữu Chí. Vật lý plasma,ĐHKHTN Tp.HCM 1998,trang 166.
- [7].C.C.Fang,J.Vac.sci. Technol.B,11(6),1993,p.2946.
- [8].Karl.H.Greenether.J.Vac.sci.technol.A.Vol 7(3).1436-1445(1989).