

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN TP
HỒ CHÍ MINH
KHOA VẬT LÝ
BỘ MÔN VẬT LÝ NG D NG

SEMINAR:

**PHƯƠNG PHÁP CHIẾT MÀNG
DIN**

Học viên: HOÀNG VĂN ANH



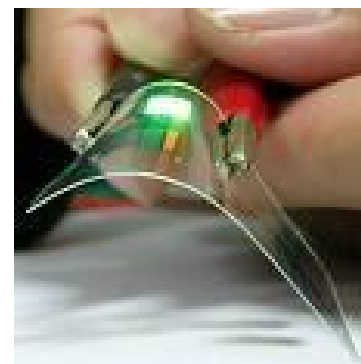
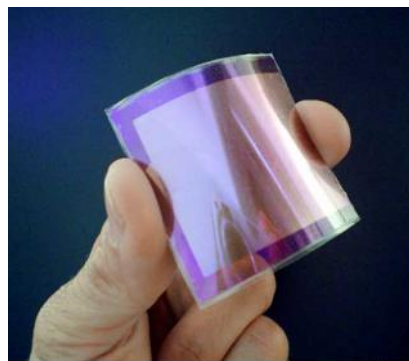
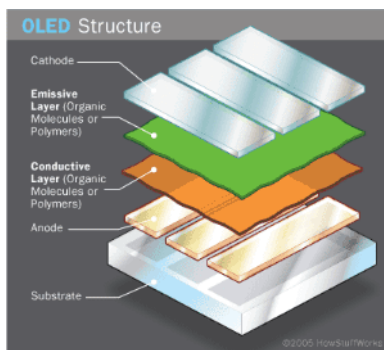
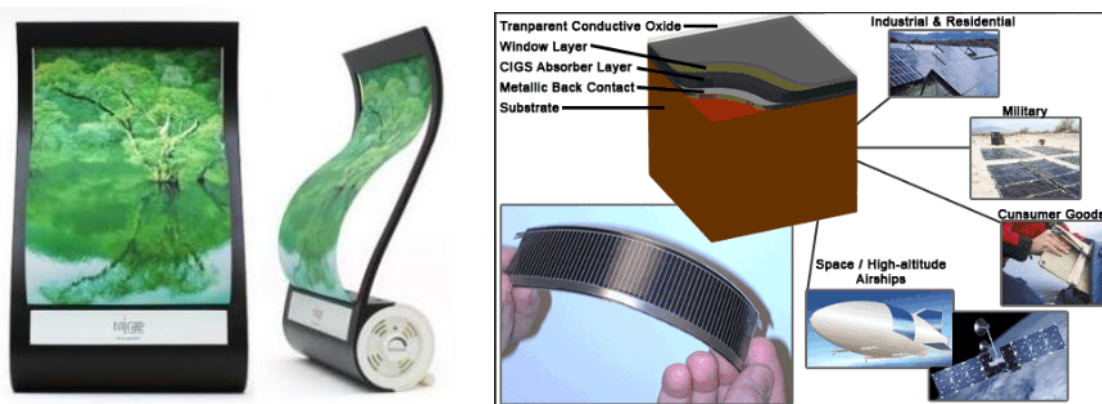
www.mientay.vn.com



I. GIỚI THIỆU MỘT SỐ LOẠI MÀNG DẪN ĐIỆN:

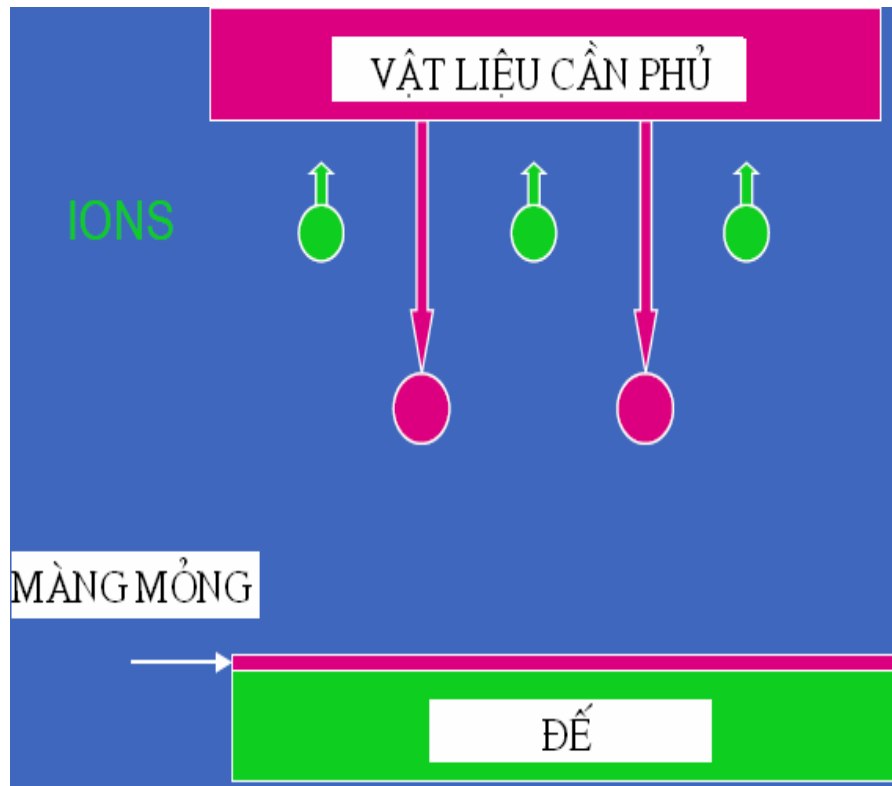
Màng oxyt trong suốt dẫn điện (TCO) có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử do tính trong suốt và truyền qua cao. Chúng được ứng dụng trong màn hình hiển thị phẳng di động tích hợp (LCD, OLED), pin mặt trời các thông minh (màng dẫn siêu mỏng)...Màng TCO chủ yếu sử dụng rộng rãi là màng ITO (In_2O_3 pha tạp SnO_2) được tổng hợp bằng phương pháp phún xạ magnetron và hiện nay màng ZnO pha các nguyên tố nhóm III (Al, Ga, In, Sc...) đang được nghiên cứu thay thế cho vật liệu màng ITO do kinh tế. Ngoài ra một loại màng mỏng trong suốt dẫn điện là $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$.

1. Một số hình ảnh về màng mỏng.



2. Một số phương pháp tạo màng

a. Phương pháp phun xạ.



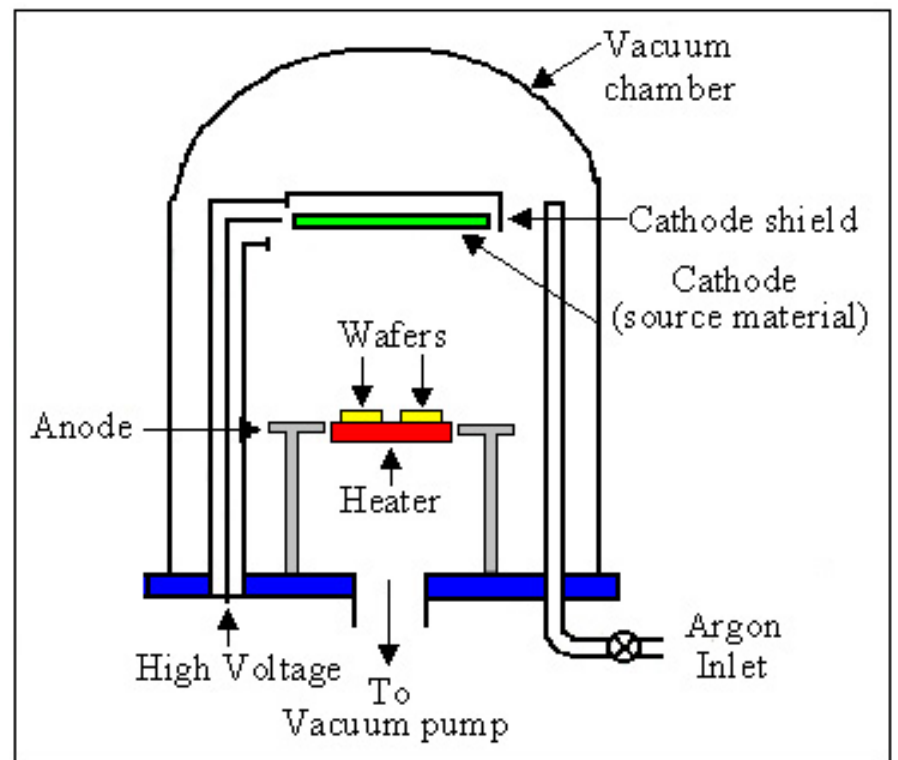
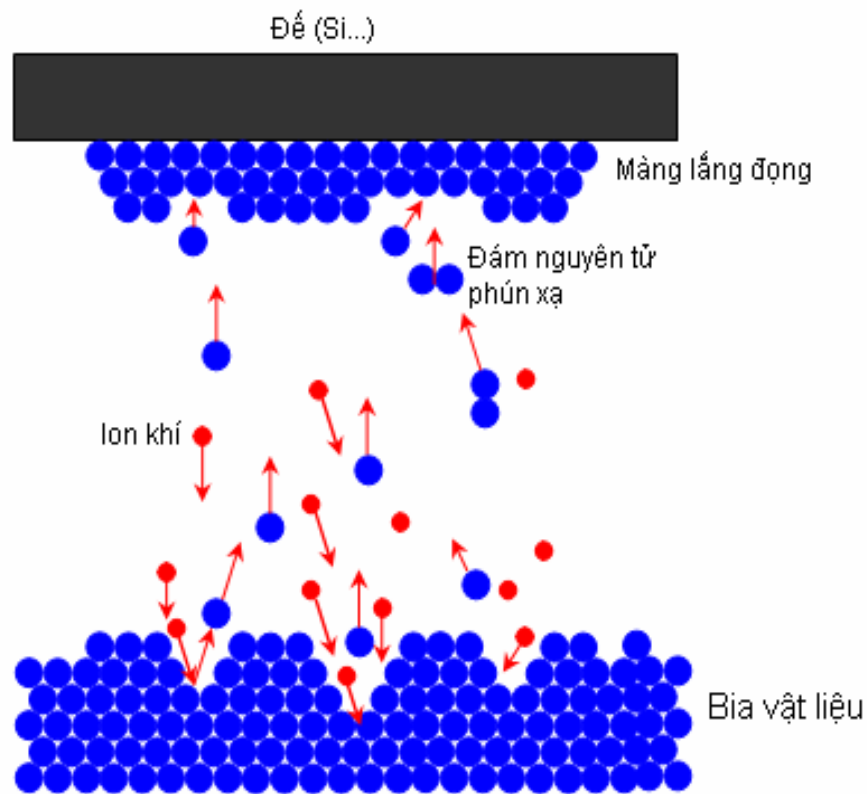
* Những nguyên tử bật ra khỏi bề mặt vật liệu nào bám phải bởi những ion sau đó phân tử tạo màng mỏng → PHUN XẠ

* Các ion khí trơ → PHUN XẠ KHÔNG PHẢN ỨNG.

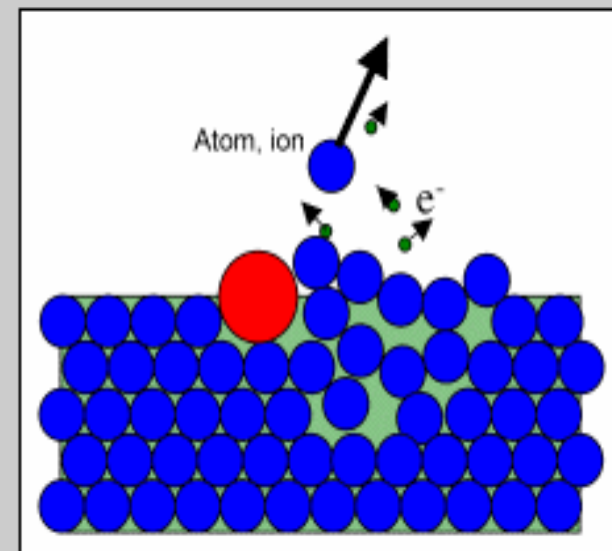
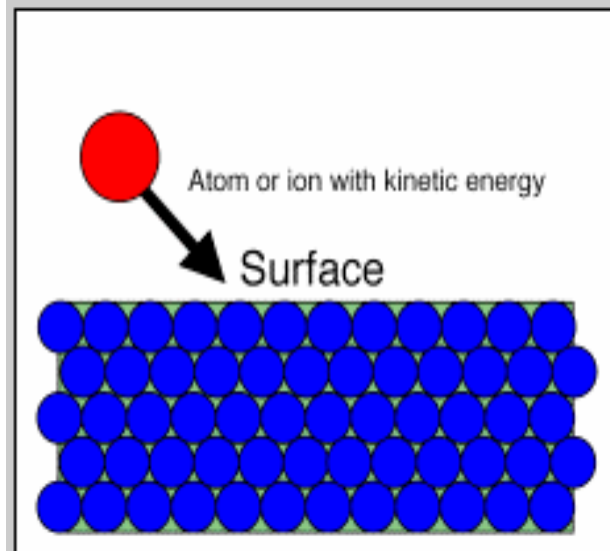
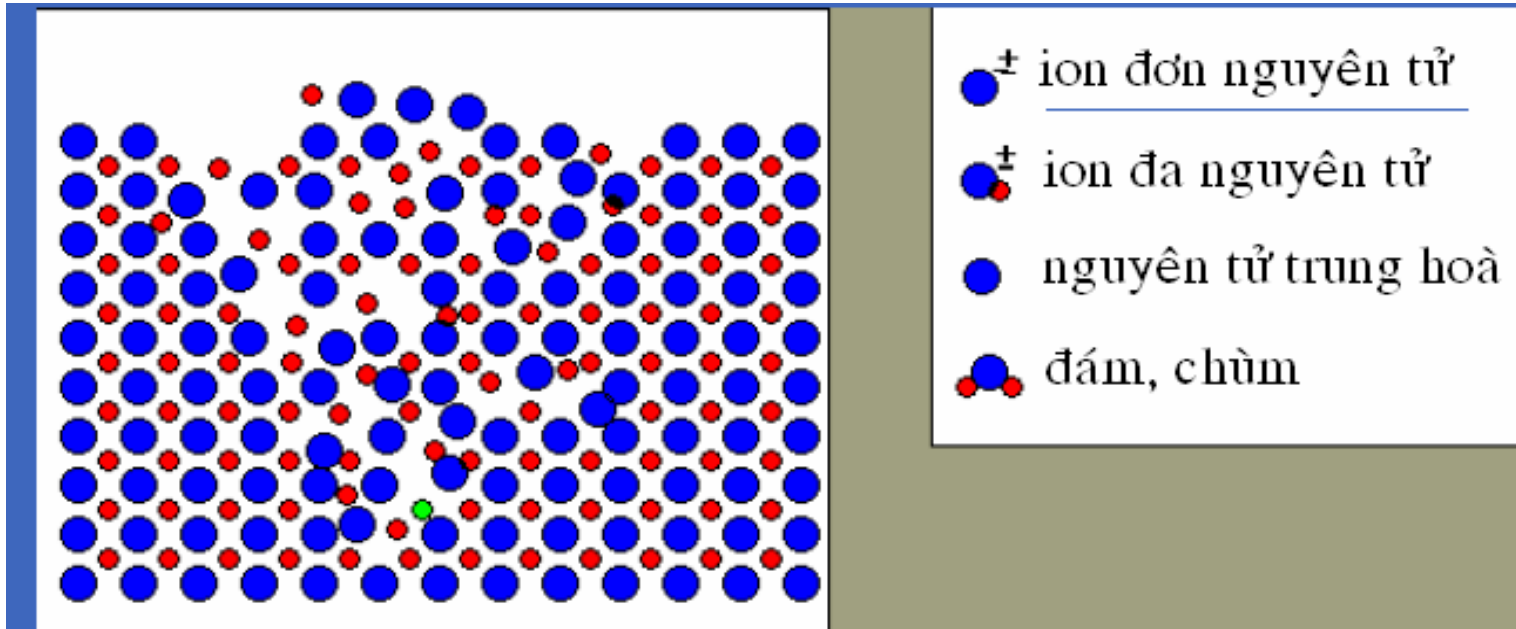
Vd: màng Al, Cu, Ag, ...

* Các ion có phản ứng với bia → PHUN XẠ PHẢN ỨNG

Vd: màng Al_2O_3 , ZnO, CrN, TiN



b. CƠ CHEÁVAÁT LYÙCỦA PHÙN XAI: NHÖÖNG HAÏT PHÙN XAI



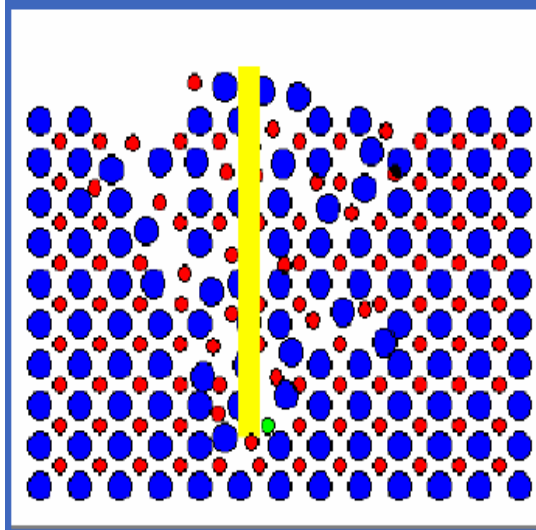
Phun xạ la một quá trình:

- **Th ápùn x 1kv- 3kv**
- Nhöng söi va chäm giöa các ion – bia
- Truyen ñöng löông
- Bän ra nhöng nguyên töi ñaim nguyên töi hoặc nhöng phän töi ôi bea maät bia.

Kết quả là

- Vaät lieu töi bia se hình thanh mang trên ñeá (bia la ñôn chat → mang ñôn chat; bia hüp chat → mang hüp chat va mang tính chat của thin film).
- Naêng löông trung bình của nhöng haät thoát ra khoi bia khoảng 1 – 10 eV (có thể lam nóng ñeá).

C. NỖI XUYÊN SÂU CỦA NHỮNG ION



Hiệu suất phun xạ = tổng các nguyên tử phun xạ A / tổng các ion tới = NA / Ni .

* Nỗi xuyên sâu của ion phụ thuộc vào:

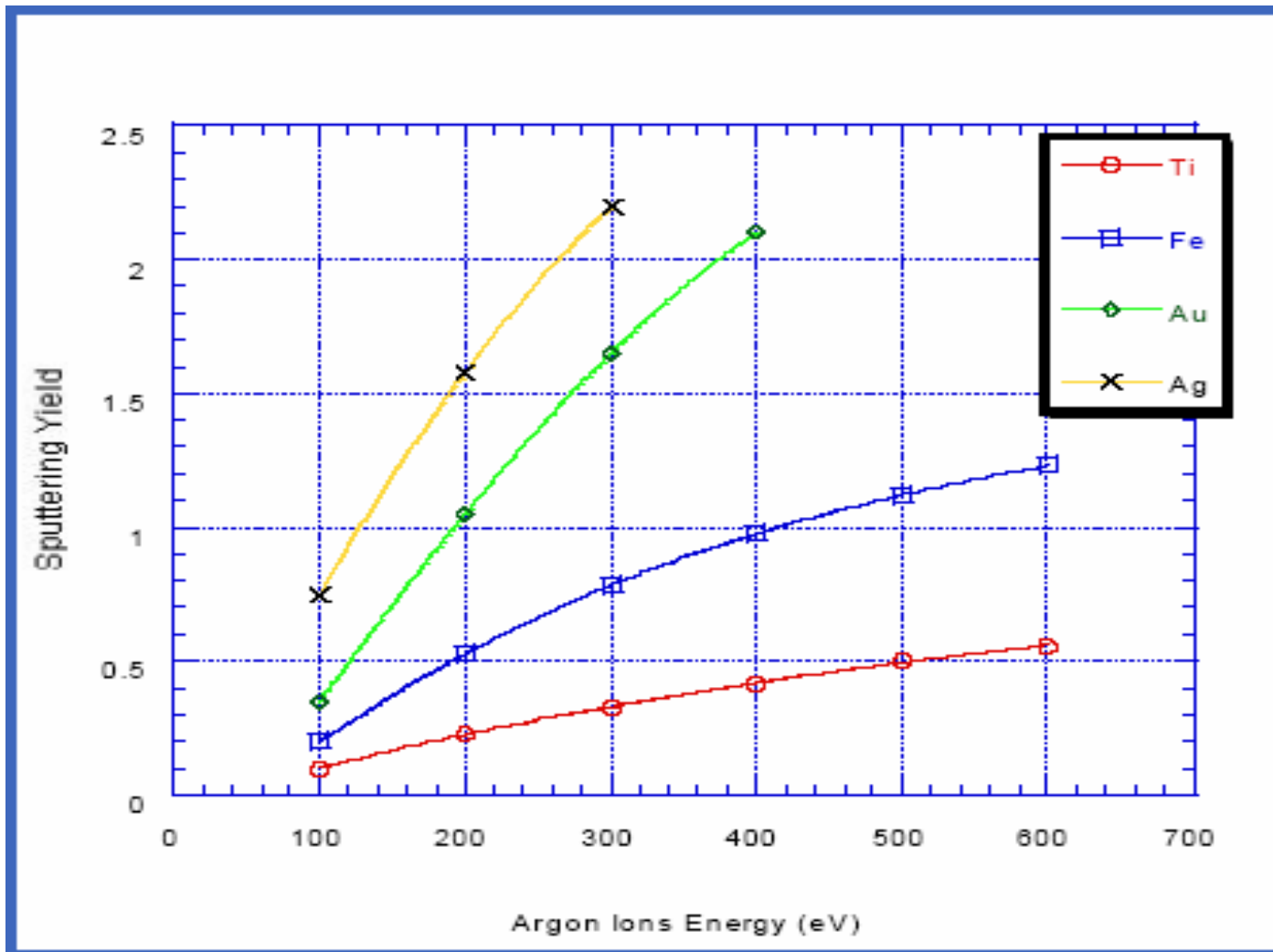
- Năng lượng của những ion.
- Góc tới của ion.
- Khối lượng của ion so với khối lượng của bia.

Nỗi xuyên sâu trung bình của ion khoảng 10 – 40 nm.

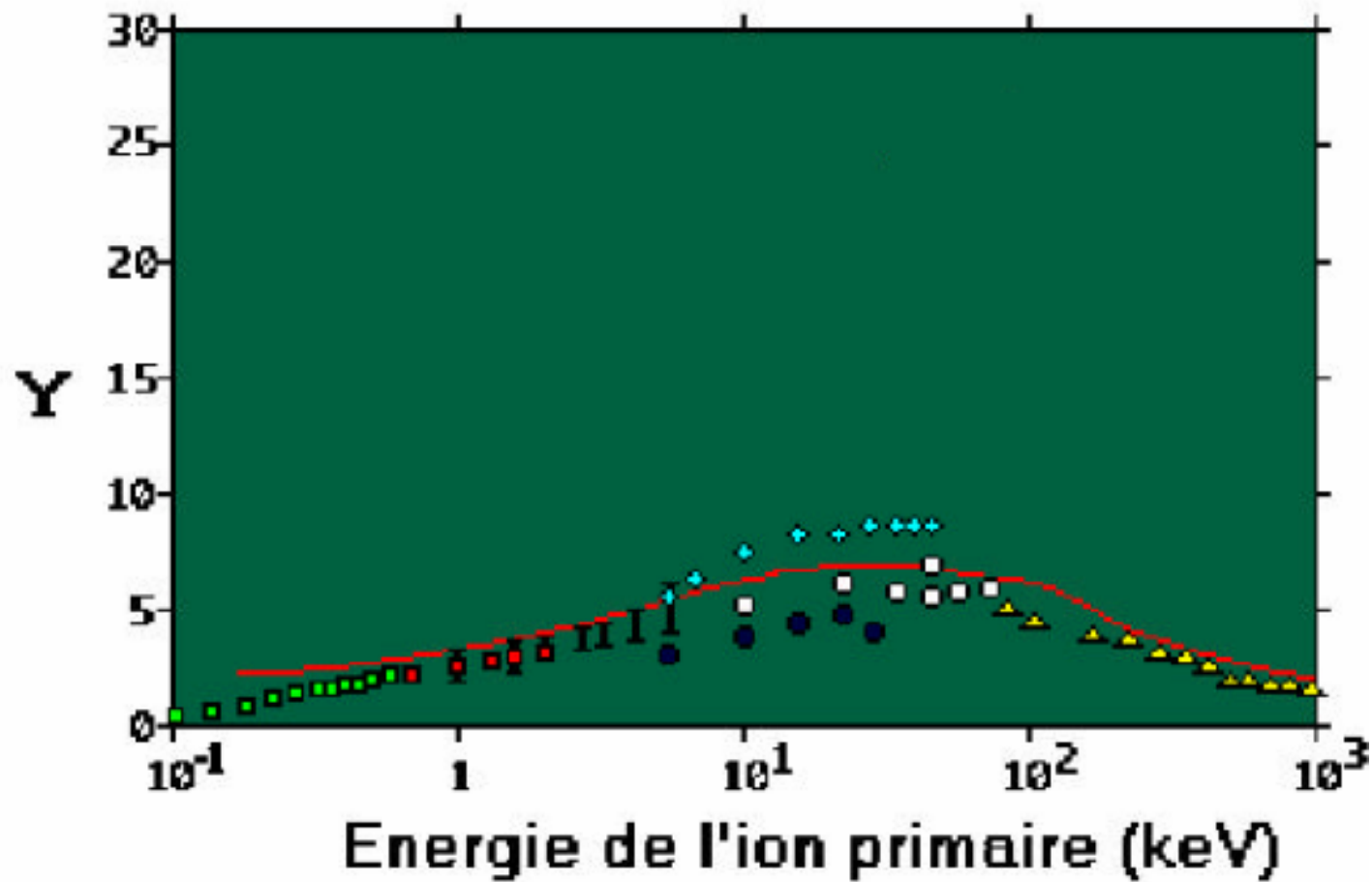
* Hiệu suất phun xạ phụ thuộc vào:

- Bản chất của bia.
- Bản chất của những ion (khí sạch, khí trơ, khí phản ứng).
- Năng lượng tới của những ion.
- Góc tới.

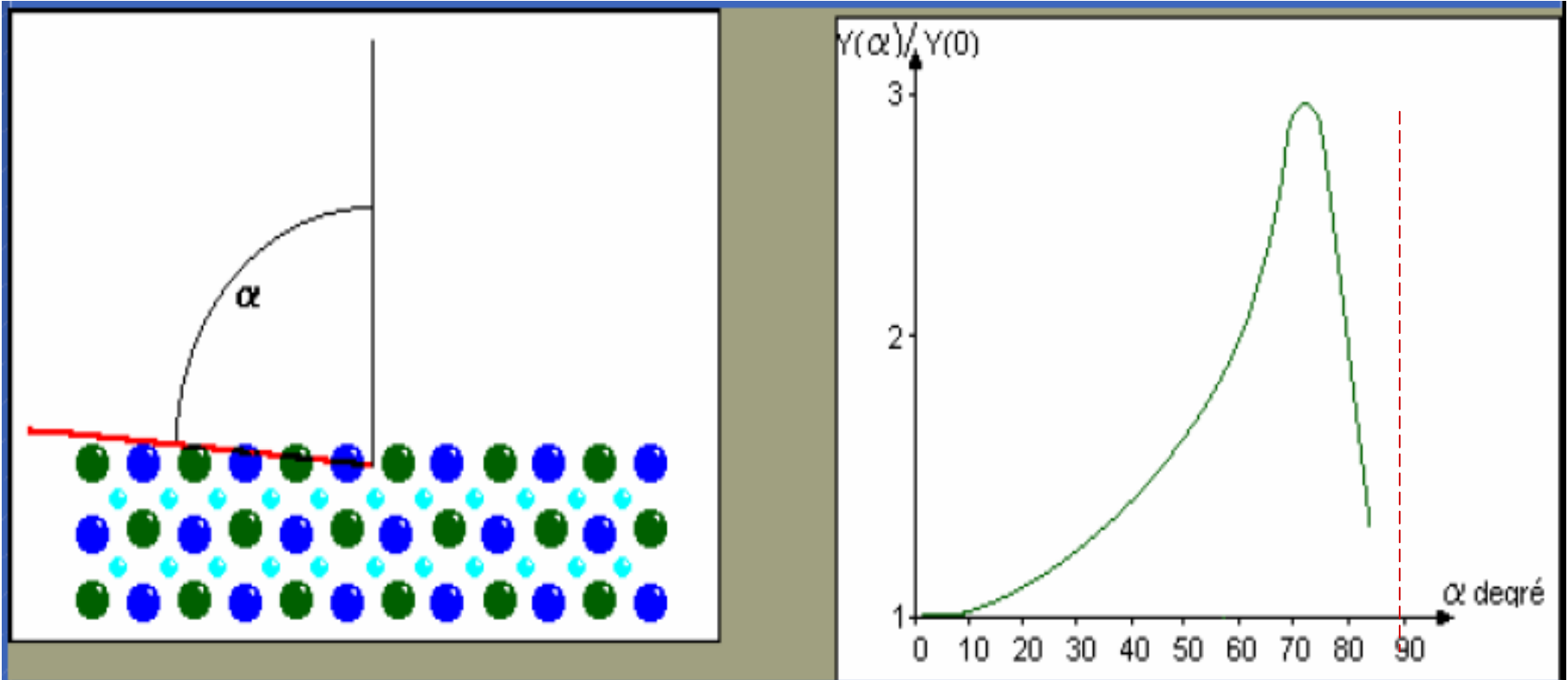
BAI CHAT CUA BIA



NAÏNG LỒIỜNG CỬA ION

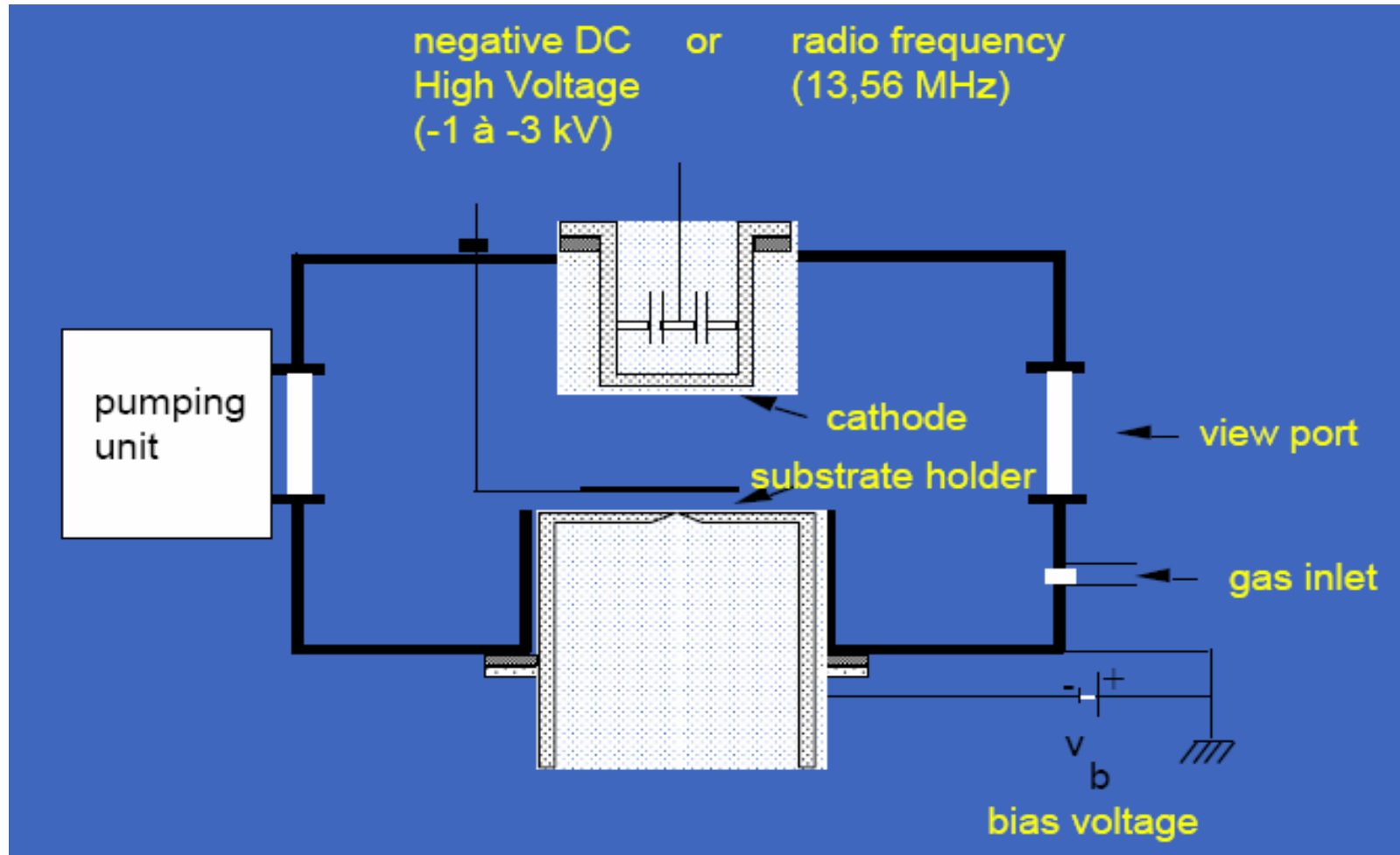


GOÌC TÔI



Tỷ lệ hiệu suất (Y_α/Y_0) cao nhất ở khoảng 72°

CAU TẠO HEÁP HỤN XAI



DC discharge sputtering

Là kỹ thuật phun xạ sử dụng hiệu ứng từ chi u gia tốc cho các ion khí hiếm. Bia vật liệu đặt trên điện cực âm (cathode) trong buồng chân không có hút chân không cao, sau đó nạp khí hiếm (thường là Ar hoặc He...) và áp suất thấp ($c \approx 10^{-2}$ mbar). Ngồi ta sử dụng điện từ chi u cao để gia tốc bia (điện cực âm) và mẫu (điện cực dương). Quá trình này là quá trình phóng điện có kèm theo phát sáng (sự phát quang do ion hóa). Vì dòng điện là dòng điện một chi u nên các điện cực phải duy trì dòng điện, do đó kỹ thuật này thường chỉ dùng cho các bia điện (bia kim loại, hợp kim...).

RF discharge sputtering

Là kỹ thuật sử dụng hiệu ứng quay chiều gia tốc cho ion khí hiếm. Nó vẫn có cấu tạo chung của các hệ phun xạ, tuy nhiên máy phát là một máy phát cao tần sử dụng dòng điện tần số sóng vô tuyến (thường là 13,56 MHz). Vì dòng điện là xoay chiều, nên nó có thể sử dụng cho các bia vật liệu không dẫn điện. Máy phát cao tần sẽ tạo ra các hiệu ứng quay chiều dòng xung vuông. Vì hệ sử dụng dòng điện xoay chiều nên phải đi qua một bộ phận hỗ trợ kháng và hệ thống có tác dụng công suất phóng điện và bộ vi máy phát. Quá trình phun xạ có hai khác so với phun xạ một chiều: chỉ bia vật liệu phân phát các ion có năng lượng cao và chu kỳ âm của hiệu ứng và phân phát các ion tần số chu kỳ dòng.

MAGNETRON

Magnetron bao gồm:

- Bản Cathode: dùng làm nguồn nhiên liệu
- Bản Anode: nối thu nhận nhiên liệu
- Kết hợp của nhiên liệu trong vòng vuông



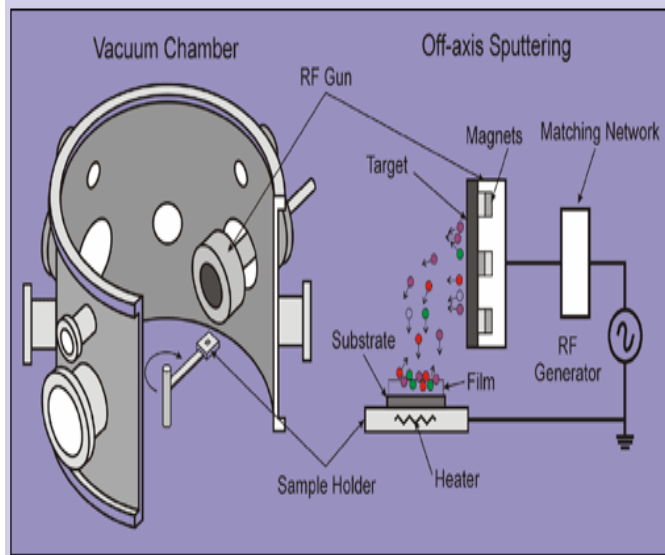
A – K → nhiên liệu E

Từ trường giữa A – K →
B

Sở kết hợp trong
trường nhiên liệu B
vuông góc E

Cấu trúc của một số hệ magnetron thông

đùng

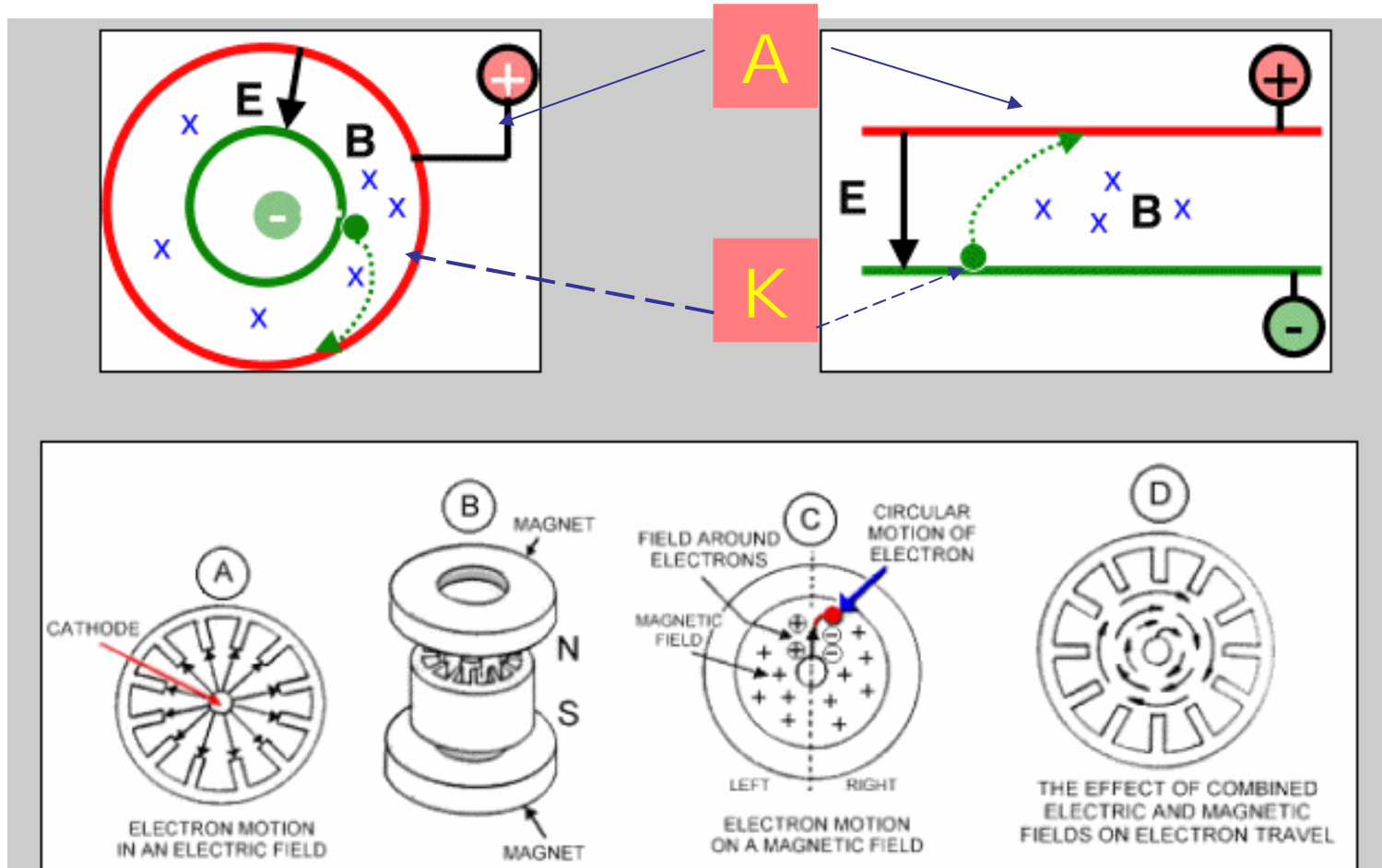


Schematic of the deposition chamber and of the off-axis RF magnetron sputtering technique

Một số dạng thông
dùng la dạng tròn,
chữ nhật và vuông



Niên trường E và từ trường B



Một số loại magnetron thông thường

Các loại này thường có bên trong loa viba

Số đo của phần xạ magnetron

- Vật liệu cathode (bia): dung môi phần xạ nước gắn chặt với một bán dẫn nhiệt (bán dẫn nước áp nhiệt thể rắn). Toàn bộ bia, bán dẫn nhiệt → Cathode nước cách nhiệt với sắt.
- Tổn hao do một vòng nam châm bên ngoài bao quanh và nối với một lõi nam châm ô nhiễm. Chúng nước nối với nhau bằng một tấm sắt (việc nối tổ hợp dùng kẹp kín ống sứ phía dưới).
- Bằng cách bố trí thích hợp vị trí giữa các nam châm → các giá trị khác nhau của công suất tổn hao trên bề mặt bia.
- Vật liệu nước phần xạ (nước): nước nối sắt (áp nhiệt thể rắn).

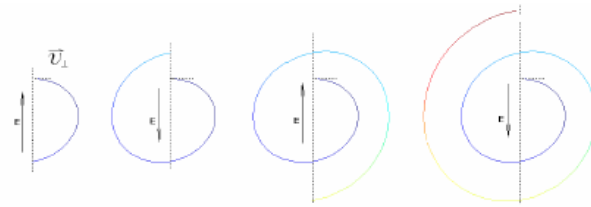


Fig. 3-2 Electron being accelerated clock wisely by periodic electric field

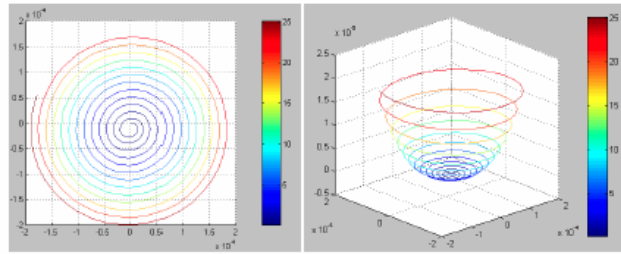
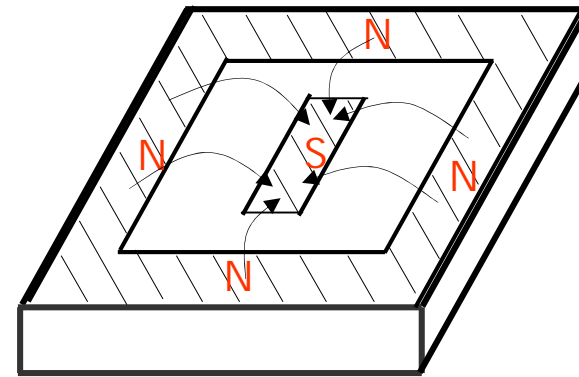
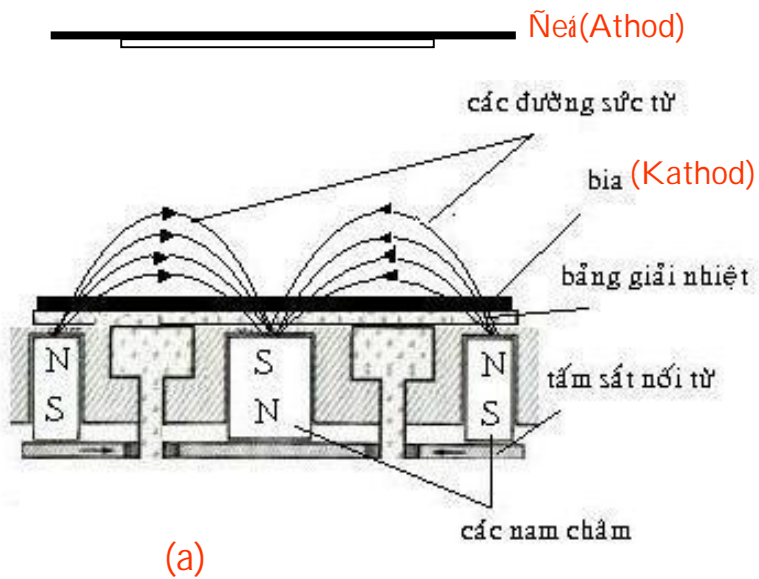
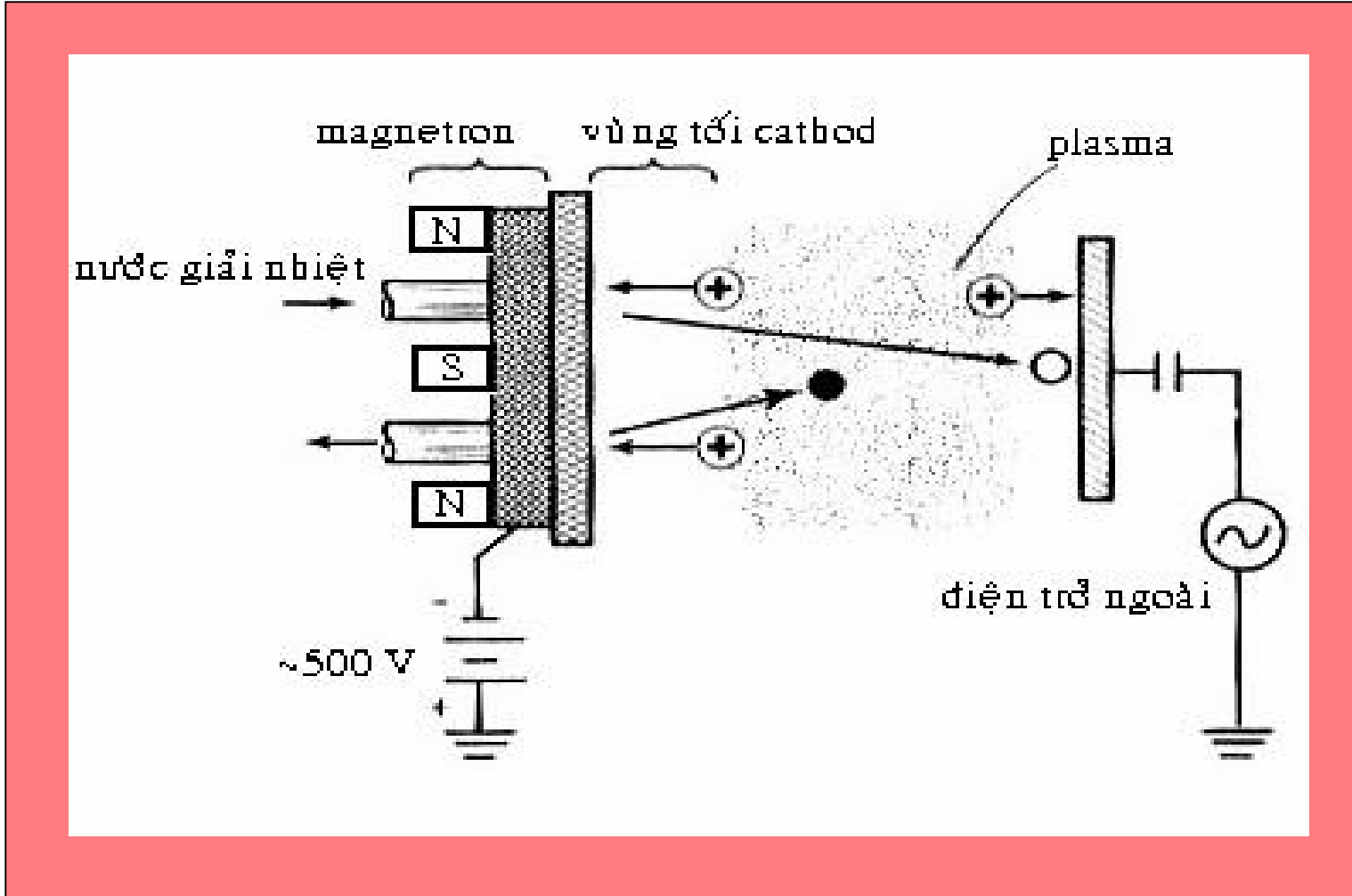


Fig. 3-3 Electron's spiral path in external magnetic field superimposed with perpendicular periodic electric field



Hình 2 Hệ magnetron phẳng và các ñồng sức từ trên bề mặt bia



Nguyên lý hoạt động

Khi thêm nước vào hệ giữa Kathod (bia) và Anod (nến và vật liệu nước phụ) sinh ra một hiện tượng làm nhòe hình ảnh và truyền năng lượng cho các hạt mang điện trong hệ (Tia vũ trụ, tia ngoài... → 1 cm³ khí quyển có gần 10³ ion âm và dương).

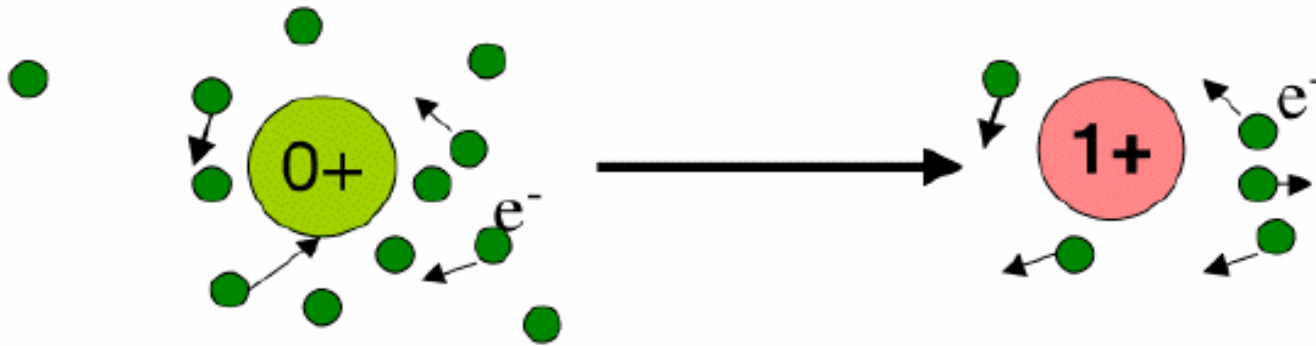
Những hiện tượng ion → thác 1 hiện tượng, những ion nạp vào cathode → hiện tượng cấp, các hiện tượng nước gia tốc trong hiện tượng dòng thời kỳ của dòng ngang, dòng nay sẽ đi về hiện tượng Kathode theo quỹ đạo xoắn tròn ốc. → chiều dài quang học của e sẽ tăng lên nhiều lần trước khi nó đến anode.

- e năng của nien tui e se va chaim voi cac nguyn tui hay phan tui khí → (sui ion hoai). Cac ion nay noi gia toc nen Kathode va lam phat xai ra nhöng nien tui thoi cap.

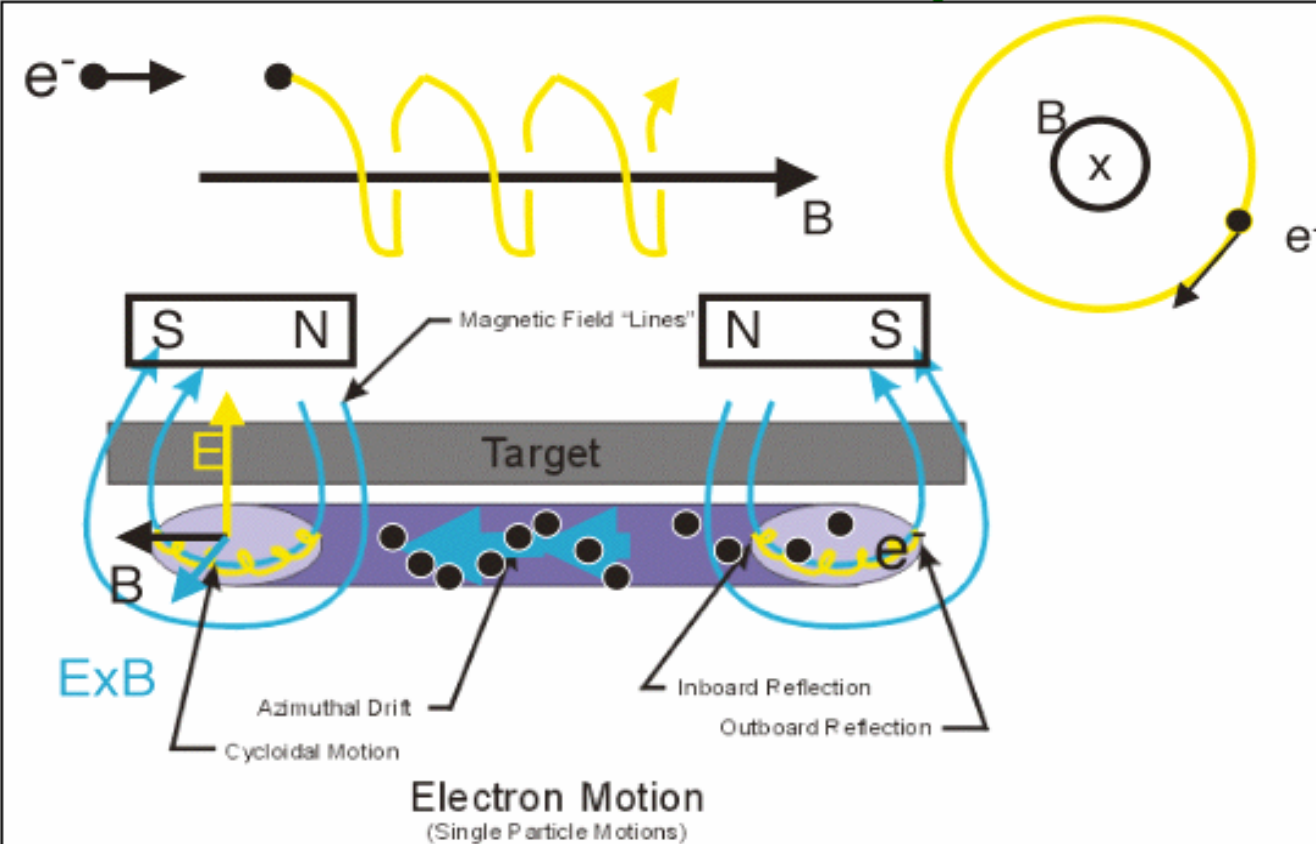
→ luc noi phong nien tui duy tri. Thea phong nien giam va dong tang nhanh. Nhöng nien tui nang lööng cao sinh ra nhieu ion va nhöng ion nang lööng cao nap vao kathod lam phui xai vat lieu bia va boi xai cac nien tui thoi cap ne tiep tuc duy tri phong nien.

→ Nhöng nien tui trong moi troöng plasma coi noi linh nang rat lon. Nieu khi cac nien tui coi noi linh nang lon nay chinh la nhieu khi noi noi plasma.

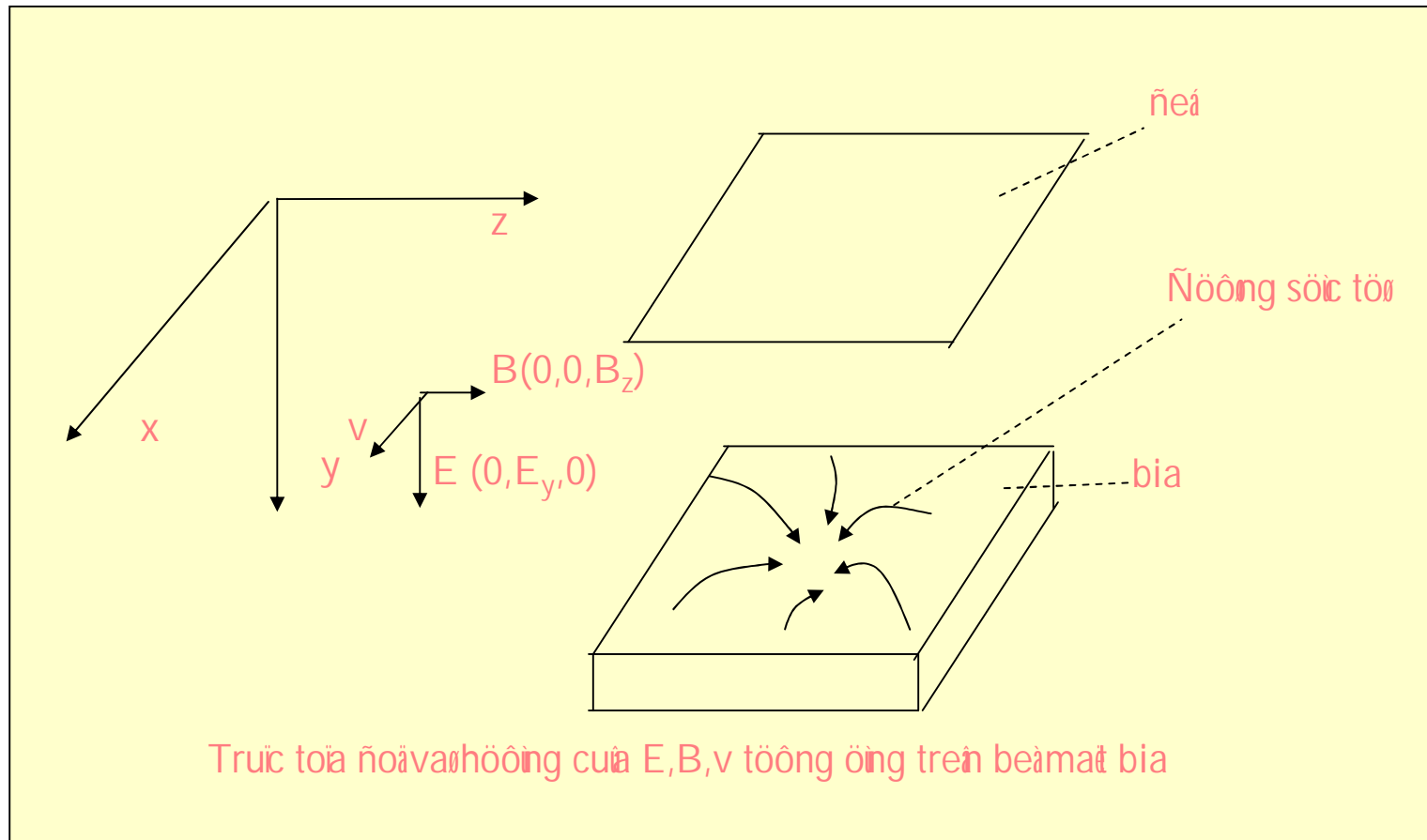
Conversion of a neutral atom into an ion by electron collision in a plasma.



Electron motion in a combined electric & magnetic field



Bài toán tìm phương trình chuyển năng của nien tòi trong nien tòi tröông vuông góc nhau.



Định luật II Newton:

$$\vec{F}_{hl} = \vec{F}_E + \vec{F}_B = m\vec{a}$$

$$(m\dot{\vec{v}}) = e\vec{E} + e[\vec{v} \times \vec{B}]$$

Từ phương trình ta thấy chuyển động của hạt sẽ là tổng hợp của 2 dạng chuyển động: chuyển động tròn và chuyển động tiến dọc theo trục x. Nói cách khác, quỹ đạo của chúng là quỹ đạo cycloid với bán kính Larmor:

$$r_e = \frac{m_e V_{\perp}}{e|B|}, \quad \vec{V}_{\perp} \perp \vec{B}$$

Các e chuyển động theo quỹ đạo xycloid trên bề mặt tia tới dòng Hall J_B và vì vậy có

công thức:

$$\frac{r}{u} = c \cdot \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2}$$

Mật độ dòng phóng điện:

$$J_{\perp} = en_e \mu_{e\perp} + en_i \mu_{i\perp} E_{\perp}$$

Mật độ dòng Hall:

$$J_B = \frac{\omega_B}{\nu_e} en_e \mu_e E_{\perp}$$

Tần số va chạm:

$$\nu_e = \sigma N \nu$$

S phân bố dày của màng trên ph n g

$$D = \frac{mB}{2\pi\rho} \int_A \frac{\cos^2 \gamma + a \cos^4 \gamma}{R^2} dA$$

ây là công th c t ng quát i v i s phân b dày trên ph n g c a h phún x magnetron v i bia có hình d ng khác nhau.

V n t c l ng ng:

$$Q_1 = \text{const} \cdot \frac{Q_0}{p \cdot d}$$

V i d: kho ng cách gi a và bia.

p: áp su t khí làm vi c.

Q_0 : V n t c phún x .

u i m

- Dàng ch t o các màng al p nh t o ra nhi u bia riêngbi t.T t c các lo i v t li u u có th phún x .
- Bia có th t theo nhi u h ng, trong nhi u tr ng h p có th dùng bia di n tích l n, do ó bia là ngu n b c bay l n.
- Trong mangnetron có th t o màng t bia a d ng có th thi t k theo hình d ng c a .
- bám dính c a màng trên r t cao do các nguyên t n l ng ng trên màng có ng n ng khá cao so v i ph ng pháp bay b c nhi t.
- Màng t o ra có m p mô b m t th p và có h p th c g n v i c a bia, có dày chính xác h n nhi u so v i ph ng pháp bay b c nhi t trong chân không.
- Do các ch t có hi u su t phún x khác nhau nên vi c kh ng ch thành ph n v i bia t h p tr nên ph c t p. Kh n ng t o ra các màng r t m ng v i chính xác cao c a ph ng pháp phún x là không cao.

Nhắc lại:

- Năng lượng trung làm nóng bia.
- Tác dụng phân tử.
- Hiệu suất năng lượng thấp.
- Bia khó chế tạo và tinh.
- Hiệu suất bia thấp.
- Các tạp chất hữu cơ thành chuồng, trong chuồng hay tế bào có thể bị nhiễm vào màng.

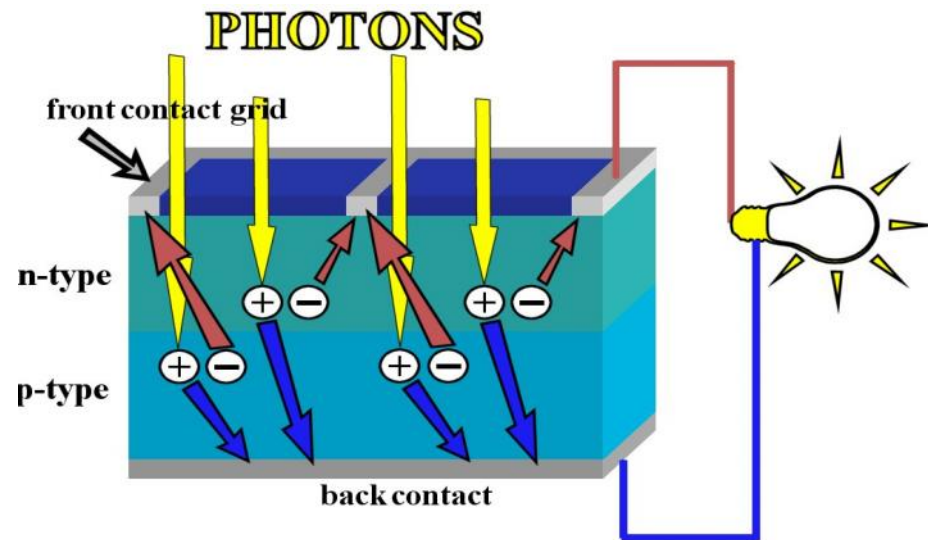
II.1 T o màng ZnO-Ga b ng ph ng pháp phún x :

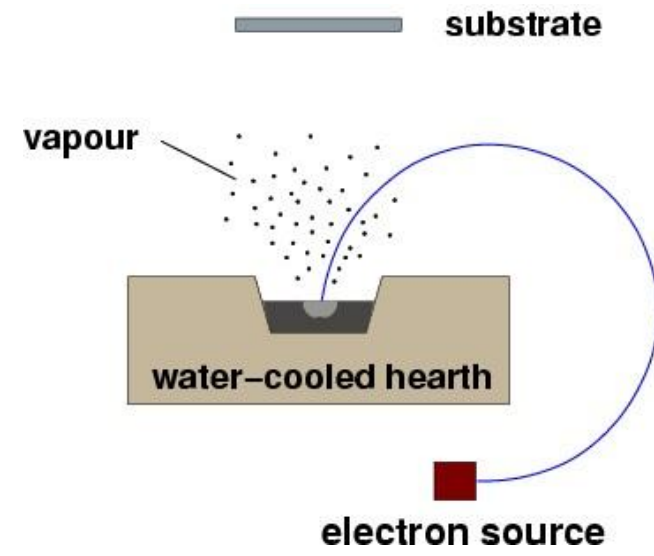
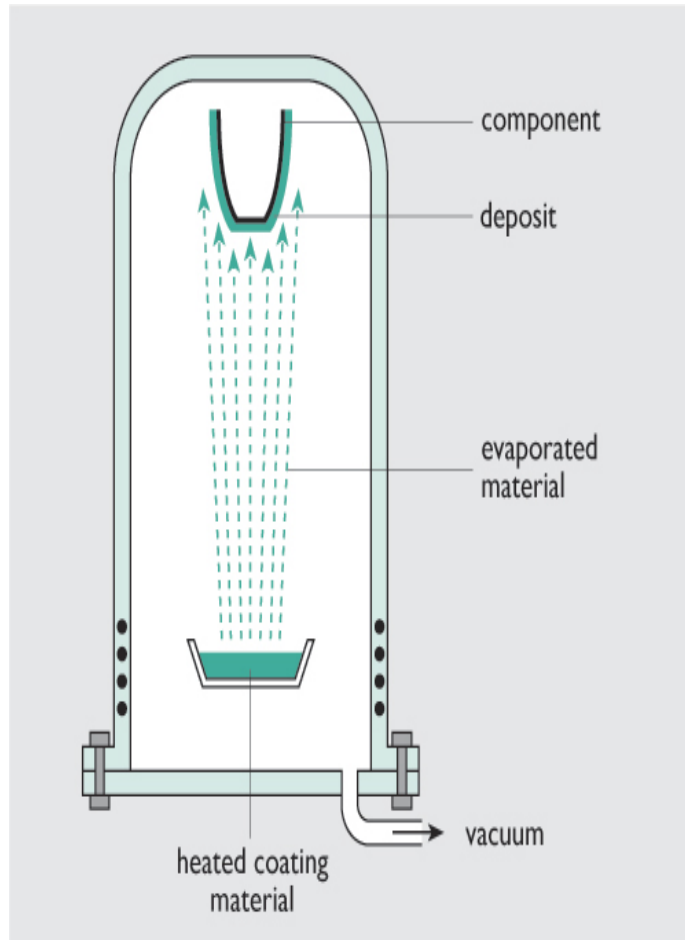
- Màng ZnO-Ga c phún x trên thu tinh t bia thiêu k t (ZnO + 4.4% Ga) nhi t 1500°C trong không khí. D= 7.6 cm, dày 2.5 mm,. H t o màng là h chân không UNIVEX 450 (c), $p_{\text{nen}} = 3 \times 10^{-6}$ torr, $p_{\text{lv}} = 3 \times 10^{-3}$ torr, T=20-300°C, công su t phún x RF 200W.

- th y tinh c t y r a b ng phóng i n plasma trong chân không v i dòng 15mA, th 2000V trong th i gian kho ng 10 phút. Bia và c b trí song song nhau v i kho ng cách 4.5 cm . Tính ch t i n c xác nh b ng ph ng pháp 4 m i dò, tính ch t quang c xác nh b ng ph truy n qua UV-Vis, c u trúc màng c phân tích b ng ph nhi u x tia X (XRD). Màng ZnO-Ga có i n tr su t kho ng $4-5 \times 10^{-4}$ cm , v i vùng kh ki n T ~ 85%. **Màng ZnO-Ga màng bán d n lo i n.**

II.2 Màng ZnO:Al(bán dẫn loại n) và màng kim loại (Al) sử dụng trong tế bào mặt trời:

Tế bào mặt trời tiếp xúc dị thể (ZnO:Al)/p-Si chế tạo trên Si loại p bằng phương pháp phún xạ magnetron DC tia bám (ZnO:Al). Với độ dày màng (ZnO:Al) là $1\ \mu\text{m}$ chế tạo nhiệt 1600C , áp suất 10^{-3} torr trong khí Argon, độ nhớt của màng là $4,5 \cdot 10^{-4}$ m, và truyền qua trung bình là 86 – 87% trong vùng khả kiến. Tiếp xúc ohmic phía sau pin và tiếp xúc mặt trời là kim loại Al chế tạo bằng phương pháp bốc bay. Tế bào mặt trời thu được có thể hình thành $V_{oc} = 513\ \text{mV}$, mật độ dòng ngắn mạch $J_{sc} = 37,6\ \text{mA/cm}^2$, hệ số lấp đầy $FF = 0,4$, hiệu suất chuyển đổi $\eta = 8\%$.





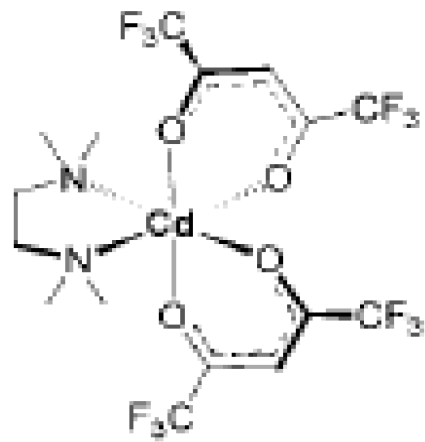
Phương pháp bốc bay chấ t o màng kim lo i Al dùng nhi t và chùm i n t .

II.3 Màng Indium-cadmium-oxide $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$:

Màng $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ ($x < 0,12$) trong suốt d n i n t t ch t o b ng ph ng pháp **MOCVD** (metal-organic chemical vapor deposition) c s d ng trong các l nh v c quang i n t , màn hình hi n th , t bào m t tr i, c a s thông minh ...Màng $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ kh n ng d n i n g p 2-5 l n so v i ITO.

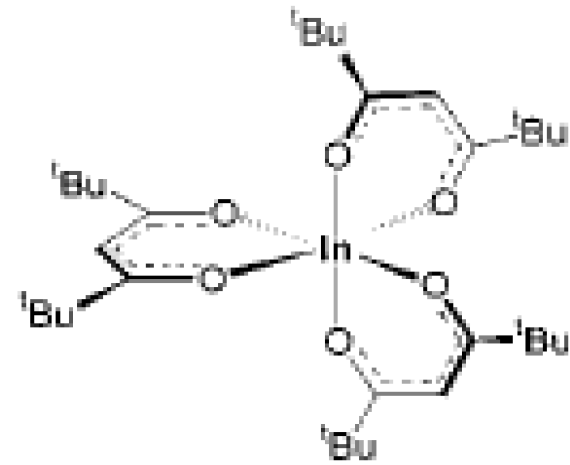
H n h p khí **Cd(hfa)_2** (TMEDA)(hexafluoroacetylacetonato) (tetramethylethylenediamine) cadmium(II) và **In(dpm)_3** (dipivaloylmethanato) indium th i vào bu ng , t i (1,25cm x 0.5cm) các ch t khí này s h p th và ph n ng t o thành $\text{In}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ i u ki n $T = 360^\circ\text{C}$ (t i) $P = 2\text{torr}$. T c phát tri n c a màng $\sim 2.5\text{nm/phút}$ dày màng $0.15\mu\text{m}$.

A.



$\text{Cd}(\text{hfa})_2(\text{TMEDA})$

B.



$\text{In}(\text{dpm})_3$

