

Th c m c xin liên h : thanhnam1910_2006@yahoo.com

www.mientayvn.com

MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	1
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	3
DANH MỤC HÌNH VẼ.....	4
PHẦN 1 : LÝ THUYẾT TỔNG QUAN	7
CHƯƠNG 1 : TỔNG QUAN VỀ MÀNG MỎNG ĐIỆN SẮC V_2O_5	7
1.1 VẬT LIỆU ĐIỆN SẮC	7
1.2 MÀNG ĐIỆN SẮC V_2O_5	8
1.2.1 Phân loại các hợp chất của vanadium oxit.....	8
1.2.2 Cấu trúc V_2O_5	8
1.2.2.1 Giới thiệu chung	9
1.2.2.2 Cấu trúc tinh thể của V_2O_5	9
1.2.3 Hiệu ứng điện sắc của màng mỏng V_2O_5 [3].....	14
1.3 ỨNG DỤNG CỦA MÀNG MỎNG V_2O_5	16
1.3.1 Cửa sổ thông minh (Smart window).....	17
1.3.2 Pin nạp lại (Rechargeable battery).....	17
1.3.3 Linh kiện hiển thị.....	18
1.3.4 Kính chống lóa, chống phản xạ.....	18
CHƯƠNG 2 : TỔNG QUAN VỀ MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT	19
2.1 CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT..	19
2.2 TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT.....	20
CHƯƠNG 3 : CHẾ TẠO MÀNG MỎNG V_2O_5 VÀ CÁC MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC	21
3.1 KHÁI NIỆM VỀ PHÚN XẠ	21
3.2 PHÚN XẠ MAGNETRON PHẪNG.....	21
3.2.1 Ưu điểm của phương pháp phún xạ magnetron phẳng.....	21

3.2.2	Cấu tạo hệ Magnetron phẳng.....	22
3.2.3	Nguyên tắc hoạt động	23
3.2.4	Phún xạ magnetron DC từ bia kim loại Vanadium.....	24
CHƯƠNG 4 : EPITAXY VÀ SỰ PHÁT TRIỂN TEXTURE		26
4.1	EPITAXY	26
4.2	SỰ PHÁT TRIỂN TEXTURE [1]	28
PHẦN 2 : THỰC NGHIỆM.....		31
CHƯƠNG 5: TIẾN TRÌNH CHẾ TẠO MÀNG		31
5.1	CHUẨN BỊ MẪU	32
5.2	XỬ LÝ BỀ MẶT BIA.....	32
5.3	KHỞI ĐỘNG MÁY: (Tạo áp suất thấp trong buồng chân không)	32
5.4	CÁC THÔNG SỐ TẠO MÀNG:.....	33
CHƯƠNG 6: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN.....		36
6.1	CẤU TRÚC TINH THỂ V_2O_5	36
6.2	KHẢO SÁT ỨNG SUẤT MÀNG	42
6.3	KHẢO SÁT PHỔ TRUYỀN QUA.....	45
CHƯƠNG 7: KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN.....		49
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....		50
PHỤ LỤC.....		52

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1: Thông số tạo màng V_2O_5 trên đế thủy tinh:	33
Bảng 2: Thông số tạo màng V_2O_5 trên $ZnO:Al$	34
Bảng 3: Thông số tạo màng V_2O_5 trên các đế $SnO_2:Sb$ và trên đế ITO	35
Bảng 4: Kết quả tính góc nhiễu xạ và bán kính hạt của đế dẫn điện	37
Bảng 5: Kết quả tính góc nhiễu xạ và bán kính hạt của V_2O_5 trên đế	38
Bảng 6: Ứng suất của màng mỏng V_2O_5	44

DANH MỤC HÌNH VẼ**CHƯƠNG 1:**

Hình 1.1: Mô hình linh kiện điện sắc	7
Hình 1. 2: Giảm đồ pha của hệ thống V-O. Áp suất oxy cân bằng trên 2 pha oxide là hàm theo nhiệt độ.	1
Hình 1. 3: Hình phối cảnh các lực liên kết trong mạng V_2O_5 . (a): hình chóp tứ giác VO_5 , (b): Hình tám mặt VO_6 . Đơn vị tính Å	1
Hình 1. 4 Sơ đồ sắp xếp các lớp của Vanadium pentoxit.....	1
Hình 1. 5: Cấu trúc của V_2O_5 . Vòng tròn nhỏ là V, vòng tròn lớn là O.	1
Hình 1. 6: Orbital d của Vanadium trong VO_6	12
Hình 1. 7: Minh họa sự sắp xếp các khối bát diện chung quanh và đỉnh của cấu trúc perovkite	1
Hình 1. 8: Hình chụp ứng dụng cửa sổ thông minh	1
Hình 1. 9: Nguyên lý vật liệu hiển thị (các mũi tên chỉ chiều vào ra của bức xạ điện từ).....	1
Hình 1. 10: Nguyên lý kính chống lóa, chống phản xạ (các mũi tên chỉ chiều vào và ra của bức xạ điện từ).....	1

CHƯƠNG 2:

Hình 2. 1 Phổ truyền qua của màng mỏng ZnO:Al được chế tạo bằng phương pháp sol-gel	
---	--

CHƯƠNG 3:

Hình 3. 1: Hệ magnetron phẳng	22
Hình 3. 2: Nguyên tắc hoạt động phún xạ magnetron.....	23

CHƯƠNG 4:

Hình 4. 1: Mạng lớp epi (đen) trên mạng đế (trắng).....	1
---	---

CHƯƠNG 5:

Hình 5. 1: Sơ đồ hệ phún xạ magnetron DC.....	31
---	----

Hình 5. 2: Hệ phun xạ magnetron tại phòng thí nghiệm Quang – Quang phổ, Bộ môn Vật Lý Ứng Dụng, Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM..... 1

CHƯƠNG 6:

Hình 6. 1: Sự nhiễu xạ tia X trên các mặt nguyên tử.....	36
Hình 6. 2: Phổ nhiễu xạ tia X của V_2O_5 phủ trên ZnO:Al được tổng hợp ở áp suất 3.10^{-3} torr, nhiệt độ để 30^0C , thời gian phun 20 phút.....	40
Hình 6. 3: Phổ nhiễu xạ tia X của V_2O_5 phủ trên $SnO_2:Sb$ được tổng hợp ở áp suất 3.10^{-3} torr, nhiệt độ để 30^0C , thời gian phun 20 phút.....	40
Hình 6. 4: Phổ nhiễu xạ tia X của V_2O_5 phủ trên ITO được tổng hợp ở áp suất 3.10^{-3} torr, nhiệt độ để 30^0C , thời gian phun 20 phút.....	41
Hình 6. 5: Phổ truyền qua của các mẫu ZnO:Al; $SnO_2:Sb$; và của ITO ở điều kiện thông số tối ưu cho mỗi loại màng.....	45
Hình 6. 6: Phổ truyền qua của màng mỏng V_2O_5 được phủ trên các điện cực ZnO:Al; $SnO_2:Sb$ và ITO ở cùng một điều kiện ($I = 0.2A$, $P = 3.10^{-3}$ torr, khoảng cách bia – đế : 5cm, $t = 20$ phút, $T_s = 30^0C$).....	47

MỞ ĐẦU

Công nghệ màng mỏng ngày càng phát triển cả về số lượng các loại vật liệu (vật liệu trong suốt dẫn điện, màng quang xúc tác, màng phản xạ,...) và kỹ thuật chế tạo (phương pháp vật lý, hóa học, dung dịch,...). Trong đó, màng mỏng điện sắc V_2O_5 là vật liệu có nhiều ứng dụng quan trọng trong đời sống và khoa học kỹ thuật hiện đại như: pin nạp lại, cửa sổ thông minh, sensor nhạy khí, v.v.. Vì thế, việc tìm hiểu và nghiên cứu cấu trúc của màng, tính điện sắc là một trong những việc làm cần thiết và hết sức quan trọng.

Trong những năm qua, tại trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM đã có nhiều đề tài liên quan đến lĩnh vực này như: chế tạo bia gốm V_2O_5 ; chế tạo màng điện sắc V_2O_5 bằng phương pháp bốc bay nhiệt cũng như bằng phương pháp phun xạ và đã có một số kết quả quan trọng.

Việc chế tạo và khảo sát cấu trúc màng, tính điện sắc của màng mỏng V_2O_5 được phủ trên các điện cực trong suốt dẫn điện khác nhau là một phần trong quy trình chế tạo và đem ra ứng dụng các sản phẩm từ màng điện sắc này.

Nội dung khóa luận chia thành 2 phần với 7 chương:

Phần 1 : Lý thuyết tổng quan

Chương 1: Tổng quan về màng mỏng điện sắc V_2O_5

Chương 2: Tổng quan về màng mỏng trong suốt dẫn điện

Chương 3: Chế tạo màng mỏng V_2O_5 và các màng mỏng dẫn điện trong suốt bằng phương pháp phun xạ magnetron DC

Chương 4: Epitaxy và sự phát triển texture

Phần 2: Thực nghiệm

Chương 5: Tiến trình thực nghiệm

Chương 6: Kết quả và bàn luận

Chương 7: Kết luận và hướng phát triển

PHẦN 1 : LÝ THUYẾT TỔNG QUAN

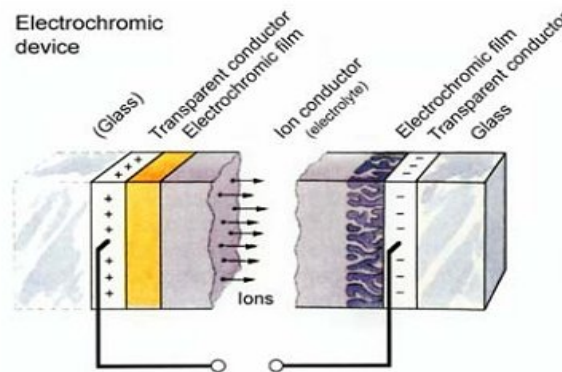
CHƯƠNG 1 : TỔNG QUAN VỀ MÀNG MỎNG ĐIỆN SẮC V_2O_5

1.1 VẬT LIỆU ĐIỆN SẮC

Hiệu ứng điện sắc là hiện tượng vật lý biểu hiện sự biến đổi thuận nghịch tính chất quang của vật liệu dưới tác động của điện trường phân cực tương ứng áp đặt vào vật liệu, khi vật liệu nằm trong môi trường chất điện li. Một biểu hiện cơ bản của hiệu ứng này là sự thay đổi màu của vật liệu khi có áp đặt điện trường.

Các vật liệu có tính điện sắc như trên được gọi là vật liệu điện sắc. Hiện tượng điện sắc đã được quan sát thấy trên rất nhiều vật liệu khác nhau kể các chất vô cơ cũng như hữu cơ.. Trong đó, không nhỏ là các ôxit của kim loại có tính điện sắc rất tốt. Chúng là đối tượng nghiên cứu lý thú của rất nhiều tập thể các nhà khoa học trên thế giới.

Vật liệu điện sắc, do đặc trưng cơ bản là sự thay đổi tính chất quang nên thông thường vật liệu được chế tạo dưới dạng màng mỏng. Khi áp điện trường phân cực vào vật liệu điện sắc, tùy thuộc vật liệu có chiều phân cực của điện trường mà ta có thể quan sát thấy trên vật liệu có quá trình thay đổi màu sắc một cách rõ ràng .



Hình 1.1: Mô hình linh kiện điện sắc

Vật liệu điện sắc có thể chia làm hai loại:

- **Vật liệu điện sắc cathode:** là loại vật liệu vật liệu điện cực làm việc phân cực âm, quá trình nhuộm màu xảy ra. Quá trình này tương ứng với việc khuếch tán của các cation từ chất điện ly vào trong vật liệu cùng với việc tiêm điện tử để cân bằng điện tích. Khi điện cực làm việc phân cực dương, quá trình tẩy màu xảy ra. Quá trình tương ứng với việc cation và điện tử đã xâm nhập vào vật liệu trong quá trình nhuộm bị đẩy ra khỏi vật liệu.
- **Vật liệu điện sắc anode:** là loại vật liệu mà quá trình nhuộm màu xảy ra khi điện cực làm việc được phân cực dương- tương ứng với việc thoát ra của các cation kèm theo các điện tử. Quá trình tẩy màu xảy ra khi đổi chiều phân cực của điện trường- tương ứng với việc xâm nhập ngược lại đồng thời của các cation và các điện tử vào trong vật liệu.

1.2 MÀNG ĐIỆN SẮC V_2O_5

1.2.1 Phân loại các hợp chất của vanadium oxit

Vanadi oxit có rất nhiều hợp chất như VO, VO₂, V₂O₃, V₂O₄, V₂O₅ ngoài ra còn có công thức tổng quát như sau V_nO_{2n-1}, với n thay đổi từ 3 đến 8. Cụ thể từng hợp chất như sau :

- a. Vanadi đioxit (A. vanadium dioxide), VO₂. Tinh thể màu xám nhạt; không tan trong nước; tan trong axit và kiềm tạo thành dung dịch màu xanh, có tính khử mạnh.
- b. Vanadi trioxit (A. vanadium trioxide), V₂O₃. Tinh thể màu đen; ít tan trong nước; tan trong kiềm và halogen axit; trong không khí, chuyển dần thành V₂O₄. Dùng trong luyện thép; điều chế Ag₂VO₄ làm chất cảm máu.
- c. Vanadi tetraoxit (A. vanadium tetroxide), V₂O₄. Tinh thể màu xanh chàm; nhiệt độ nóng chảy ở 680 °C; tan trong axit và kiềm; ít tan trong nước.
- d. Vanadi pentoxit (A. vanadium pentoxide), V₂O₅. Tinh thể màu vàng hay đỏ; tan trong axit đặc, nóng. Là tác nhân oxi hoá mạnh. Dùng làm chất xúc tác để oxi hoá SO₂ thành SO₃ trong sản xuất axit sunfuric; dùng trong ngành đồ gốm, nhuộm sợi, y tế, công nghiệp thủy tinh (ngăn tia cực tím) và lò phản ứng hạt nhân

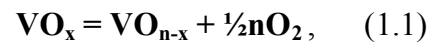
1.2.2 Cấu trúc V₂O₅

1.2.2.1 Giới thiệu chung

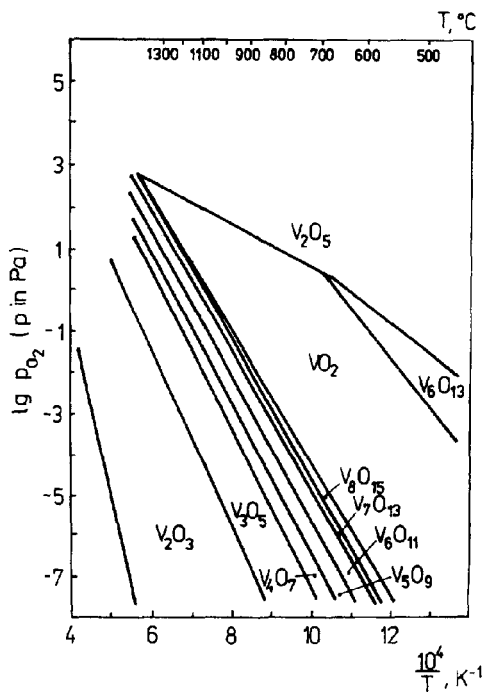
Đến nay người ta đã biết hơn 40 hợp chất kim loại chuyển tiếp và đất hiếm có chuyển pha bán dẫn - kim loại. Trong đó, người ta quan sát được tính chất biến đổi thuận nghịch từ pha bán dẫn sang pha kim loại tại một nhiệt độ nhất định [2,3]. Trong số đó các ôxit vanadi thể hiện rõ nhất quá trình chuyển pha này với những đặc trưng tiêu biểu như đường cong từ trở nhiệt điện trở. Sự thay đổi quan trọng trong tính chất điện và quang như bước nhảy về độ dẫn và độ phản xạ gắn liền với sự thay đổi về cấu trúc mạng tinh thể.

Vanadium có thể liên kết với nhiều nguyên tử ôxy hình thành nhiều dạng ôxit có

công thức hóa học khác nhau như: VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , tương ứng với hoá trị vanadium lần lượt là: 2,3,4,5. Theo quy tắc pha, sự hình thành ôxit vanadium là hệ thống cân bằng của 2 pha rắn và 1 pha khí.



Hình 1.2 bên cạnh là giản đồ thực nghiệm cho thấy áp suất cân bằng của oxy trên 2 pha ôxit vanadium khác nhau được vẽ như là hàm theo nhiệt độ. Ở nhiệt độ và áp suất bình thường trạng thái nhiệt động V_2O_5 bền nhất.

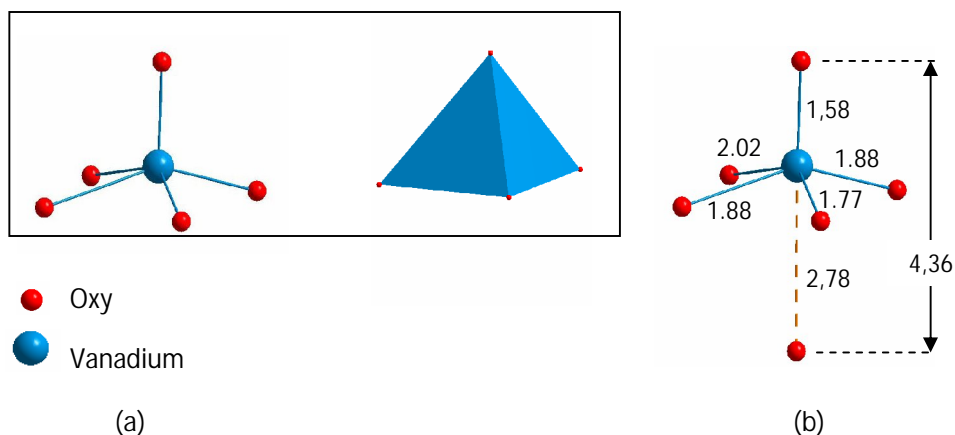


Hình 1. 2: Giản đồ pha của hệ thống V-O. Áp suất oxy cân bằng trên 2 pha oxide là hàm theo nhiệt độ.

1.2.2.2 Cấu trúc tinh thể của V_2O_5

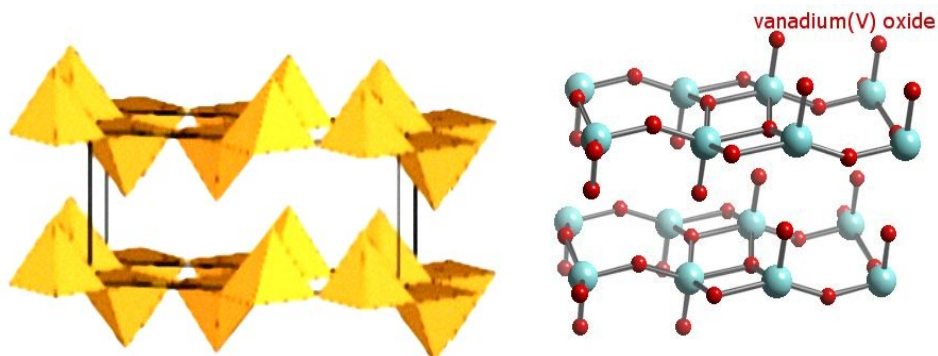
Mô hình lập thể của những ion vanadium trong V_2O_5 có thể xem như được xây dựng từ những cặp hình chóp tam giác biến dạng (chiều dài năm liên kết V-O từ

1,59 - 2,02Å), từ hình chóp tứ giác không đều VO₅ hay hình tám mặt biến dạng VO₆ (chiều dài liên kết thứ 6 là 2,79Å) (hình 1.3).



Hình 1. 3: Hình phối cảnh các lực liên kết trong mạng V₂O₅. (a): hình chóp tứ giác VO₅, (b): Hình tám mặt VO₆. Đơn vị tính Å

Hình 1.4 trình bày mô hình tinh thể được hình thành từ 2 dòng hình chóp tứ giác có cạnh chung tạo thành một dãy zig-zag và những dãy zig-zag kế cận nhau có chung một đỉnh, cứ thế nối tạo thành một lớp. Nếu dòng thứ nhất có đỉnh hình chóp hướng lên thì dòng thứ 2 có đỉnh hướng xuống. Các lớp tạo thành mạng 3 chiều bằng cách xếp chồng lên nhau sao cho đỉnh của hình chóp của lớp thứ nhất đặt phía trên ion vanadium, là tâm của hình chóp trong mặt phẳng cơ sở của lớp thứ hai kế tiếp. Như thế, cấu trúc tinh thể V₂O₅ là cấu trúc lớp, các lớp liên kết với nhau bằng lực liên kết yếu Van der Waals, dễ dàng bóc tách ra theo mặt (001).

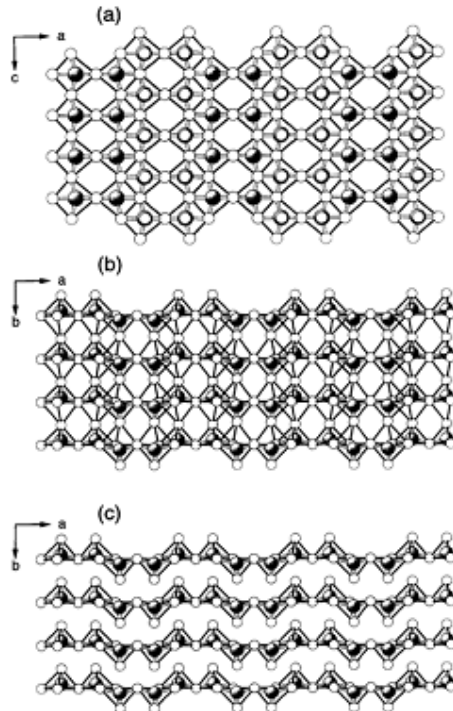


Hình 1. 4 Sơ đồ sắp xếp các lớp của Vanadium pentoxit

Tinh thể V_2O_5 có cấu trúc lớp, được kết tinh từ những đơn vị khối trực thoi thuộc nhóm không gian $D_{2h}-P_{mmm}$ với tham số mạng $a=11.519\text{Å}$, $b=3.564\text{Å}$, $c=4.373\text{Å}$. Hướng b được xem là hướng có lực cố kết yếu giữa những lớp song song với mặt (010) của tinh thể, và trải dài dài theo trục c . Như hình 1.5 tinh thể V_2O_5 tồn tại những khe rãnh kéo dài theo hướng $[001]$ và $[010]$, có đường kính hiệu dụng khoảng 2Å .

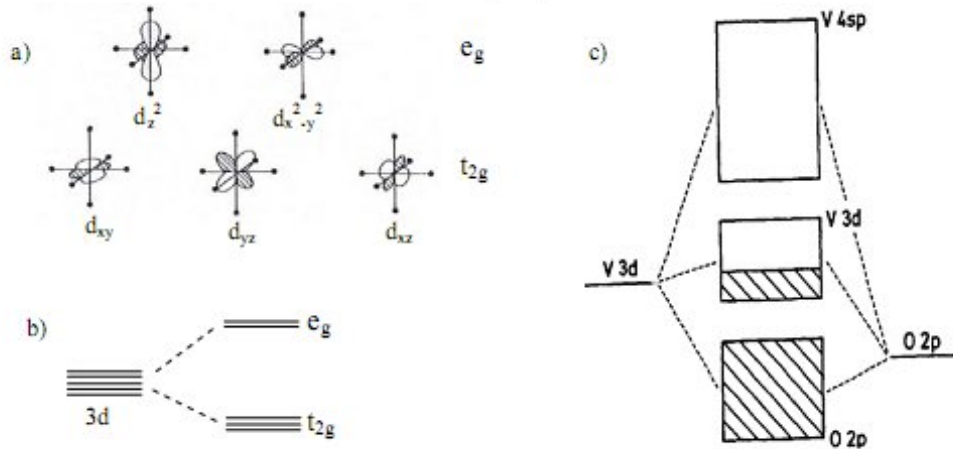
Trong cấu trúc được trình bày trong hình 1.5a, những nguyên tử vanadium thành lập 5 liên kết với những nguyên tử oxygen, vị trí của chúng được đặt trong tâm của hình chóp vuông nằm trong mặt phẳng (010) . Có 3 dạng nguyên tử oxygen trong cấu trúc. Nhóm nguyên tử vanadyl oxy $O^{(1)}$ hướng theo trục c có duy nhất một liên kết mạnh (chiều dài liên kết $V-O$: $1,58\text{Å}$), nhóm cầu nối oxy nằm trong mặt phẳng cơ sở, gồm: nhóm $O^{(2)}$ có 1 liên kết ($V-O-V$: $1,77\text{Å}$) với góc $V-O^{(2)}-V$ là 125° , nhóm cầu nối $O^{(3)}$ thành lập 3 liên kết, 2 dài $1,88\text{Å}$ và 1 dài $2,02\text{Å}$. Do khoảng cách giữa 2 nguyên tử $O^{(3)}-O^{(3)}$ rất bé nên 2 nguyên tử này đẩy nhau rất mạnh, dẫn đến liên kết $2,02\text{Å}$ dễ bị gãy nhất giữa những liên kết $V-O$ và sự tách dọc theo mặt (100) để nhận ra hơn mặt (001) , điều này đã được quan sát thấy trong

thực nghiệm. Với cấu trúc như thế có thể xem V_2O_5 là một chuỗi liên kết các hình chóp vuông, hình chóp này bao gồm 4 liên kết chiều dài xấp xỉ 2Å nằm trong mặt (010) và một liên kết có chiều dài $1,58\text{Å}$ (hình 1.5a).



Hình 1. 5: Cấu trúc của V_2O_5 . Vòng tròn nhỏ là V, vòng tròn lớn là O.
 (a) mặt (010) hình chiếu của những hình chóp vuông,
 (b) mặt (001) hình chiếu của cặp hình chóp vuông,
 (c) mặt (001) hình chiếu của cặp hình chóp tam giác.

V_2O_5 là bán dẫn loại n, khi ở dạng tinh thể có cấu trúc perovkite. Sơ đồ sắp xếp các mức năng lượng được chỉ ra trên hình 1.6



Hình 1. 6: Orbital d của Vanadium trong VO_6

a) tập hợp các định hướng của e_g và t_{2g} ; b) tách lớp năng lượng trong mạng tinh thể ; c) cấu trúc điện của V_2O_5 .

Xét các nguyên tử một cách độc lập, các lớp vỏ ngoài cùng của vanadium là $3d^3, 2s^2$ và của nguyên tử oxy là $2s, 2p$. Các quỹ đạo hình thành nên các mức năng lượng tương ứng của nguyên tử vanadium và oxy. Trong mạng tinh thể tương tác giữa các điện tử ở lớp ngoài này với các ion và các điện tử khác trong mạng dẫn đến các mức nói trên được mở rộng ra thành các dãy năng lượng. Cấu trúc perovkite lý tưởng được chỉ ra trên hình 1.7, cho thấy mỗi nguyên tử V được bao bọc bởi 6 ion oxy, tạo thành khối bát diện VO_6 , đồng thời mỗi ion oxy bị kẹp giữa 2 ion V. Việc sắp xếp này dẫn đến việc mức d bị tách thành 2 mức e_g và t_{2g} , trong đó mức e_g bị suy biến bậc hai và mức t_{2g} bị suy biến bậc ba [3].

Lớp vỏ ngoài cùng (3d) ứng với các số lượng tử $n = 3, l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$. Nếu không tính đến spin của điện tử thì mức này suy biến bậc 5. Chọn hệ trục tọa độ Oxyz với O trùng với nguyên tử vanadium, có thể chia các orbital làm 2 nhóm: 2 orbital hướng đến oxy lân cận gần nhất, 2 orbital còn lại nằm trong 3 mặt phẳng cơ sở của hệ tọa độ. Quỹ đạo tương ứng của các điện tử được ký hiệu là: $d_z^2, d_{x^2-y^2}^2, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$. (hình 1.6). Các điện tử nằm trên các quỹ đạo hướng thẳng vào các ion

oxy chịu tương tác Coulomb từ các nguyên tử oxy mạnh hơn so với các điện tử nằm trên quỹ đạo hướng vào các khoảng không giữa các trục. Như vậy trong trường tinh thể mức 3d bị tách ra làm 2 mức suy biến kí hiệu là e_g và t_{2g} là các orbital đặc trưng đối xứng O_h của hình tám mặt lý tưởng. Xét một cách chi tiết hơn, mức e_g bị suy biến bậc hai, có năng lượng lớn hơn mức t_{2g} với hai quỹ đạo là $d_z^2, d_{x^2-y^2}$. Mức t_{2g} suy biến bậc ba với ba quỹ đạo là d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} .

Tương tự, quỹ đạo O2p cũng bị tách ra thành hai quỹ đạo $2p_\pi$ và $2p_\sigma$. Quỹ đạo $2p_\sigma$ hướng thẳng vào ion vanadium mang điện tích dương gần nhất trong khi đó quỹ đạo $2p_\pi$ hướng vào khoảng trống.

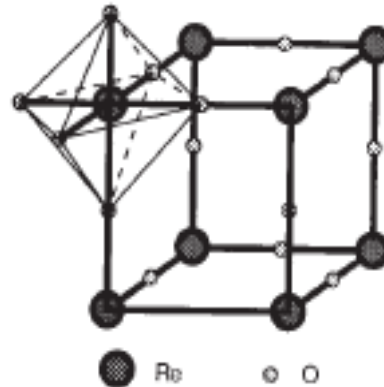
Trong V_2O_5 , vùng O2p hoàn toàn được đổ đầy. Vùng hoá trị và vùng $V3d_{t_g}$ ở phía dưới của vùng dẫn trống rỗng. Cho thấy V_2O_5 vừa có tính bán dẫn vừa có tính không dẫn điện, phụ thuộc vào khe năng lượng O2p-V3p. Vùng cấm quang đối với V_2O_5 ứng với khoảng năng lượng đỉnh của vùng O2p và đáy phân tách ra của vùng $V3d$. [3]

Theo các tác giả nước ngoài giá trị gần đúng của vùng cấm quang E_g có thể xác định từ thực nghiệm thông qua phổ truyền qua và phản xạ áp dụng biểu thức liên hệ giữa năng lượng photon và E_g theo công thức

$$h\omega \sim (h\omega - E_g) \eta \quad (1.2)$$

trong đó $h\omega$ là năng lượng photon, h là hằng số Plank rút gọn, η là hệ số mũ phụ thuộc vào cơ chế chuyển dời dãn năng lượng là trực tiếp ($\eta=1/2$) hay gián tiếp ($\eta=2$). Bằng cách đó các tác giả đã tính được độ rộng vùng cấm E_g của V_2O_5 trong khoảng 2,25 - 2,4.

Khi màng mỏng V_2O_5 trải qua hiệu ứng điện sắc các giá trị hằng số điện môi và E_g đều thay đổi phụ thuộc vào mức độ xâm nhập của các ion từ chất điện ly vào điện cực (mức độ nhuộm màu). Để xác định các đặc trưng này trong hiệu ứng điện



Hình 1. 7: Minh họa sự sắp xếp các khối bát diện chung quanh và đỉnh của cấu trúc perovkite

sắc các tác giả thường tiến hành các phép đo quang phổ in-situ – phép đo tại chỗ hiệu ứng điện sắc.

1.2.3 Hiệu ứng điện sắc của màng mỏng V_2O_5 [3]

Chúng ta biết rằng một số hợp chất vô cơ ở dạng lớp mỏng có thể chịu sự đan xen của các ion alkali (Li^+ , Na^+ ,...), các nguyên tử và phân tử khác. Chúng có các ứng dụng như vật liệu làm cathode của pin lithium và các dụng cụ điện sắc, là các dụng cụ có thể thay đổi độ truyền quang dưới tác dụng của điện trường trong dung môi thích hợp.

Vanadium oxide trong dung dịch khô (xerogel) là một trong các hợp chất có tính điện sắc bởi nó có thể giữ nguyên được hình thái màng khi dung nạp cũng như giải phóng các ion nói trên. Để tạo sản phẩm điện sắc, màng nano poly(ethylene oxide) (PEO)/ V_2O_5 đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

Để xác định hiệu ứng điện sắc, dung dịch điện phân được dùng là 1M $LiClO_4$ hòa tan trong propylene carbonate (PC) để tạo ra ion Li^+ . Chúng được tiêm vào bên trong màng bằng điện trường có chiều và điện áp thích hợp. Tiến hành đo dòng, áp của bình điện phân song song với đo phổ truyền qua của màng V_2O_5 cho thấy khi tiêm ion vào, độ truyền quang của màng giảm dần và ngược lại.

Có thể thực hiện màng Vanadium pentoxide theo phương pháp sol-gel bằng cách hòa tan V_2O_5 (99.5% purity) dạng rắn vào nước H_2O_2 . Dung dịch sau đó được spin-coating lên các đế thủy tinh để đo truyền qua (UV-VIS-NIR), và lên đế ITO để khảo sát tính chất điện sắc. Mẫu được ủ ở 150 °C trong 1 giờ. Màng bây giờ có màu vàng cam là màu của V_2O_5 đa tinh thể. Tính chất điện sắc được nghiên cứu bằng cách sử dụng dung dịch điện phân 1 mol/l $LiClO_4$. Màng sẽ đổi màu vàng nhạt-xanh lá cây-xanh sẫm khi ion Li^+ được tiêm vào hoặc lấy ra. Độ hấp thụ của các màng sau khi nhuộm màu ở các mức thế khác nhau được đo trong dãy bước sóng UV-VIS, cho thấy rằng độ hấp thụ quang phụ thuộc vào sự đổi màu của màng.

Khi chế tạo vật liệu dưới dạng màng mỏng, dù tiến hành theo bất kỳ phương pháp nào thì màng sau khi chế tạo rất khó hình thành được trật tự xa, các trật tự gần được hình thành cùng với việc bao xung quanh nó là các sai hỏng về mặt cấu trúc.

Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra có sự tồn tại các kênh khuyết tật trải dài trong mạng. Các kênh khuyết tật với kích thước nhỏ này làm màng V_2O_5 trở thành môi trường dẫn hoặc định xứ tốt cho các ion kích thước nhỏ như H^+ , Li^+ , Na^+ , ... khi chúng xâm nhập vào màng.

Tuy nhiên, cấu trúc lớp của từng loại ôxít lại rất khác nhau, như cấu trúc lớp V_6O_{13} đồng nhất hơn cấu trúc lớp V_2O_5 . Bởi vì V_6O_{13} được hình thành duy nhất từ bát diện cơ sở VO_6 có 6 khoảng cách V-O trong phạm vi $0,164 \div 0,228$ Å. Trong khi đó, cấu trúc lớp của V_2O_5 được hình thành từ bát diện cơ sở VO_6 không bình thường: 5 khoảng cách liên kết V-O nằm trong khoảng $0,159 \div 0,202$ Å và khoảng cách thứ 6 lớn đến $0,279$ Å. Trong trường hợp này có thể thấy nguyên tử Vanadi nằm gọn trong hình chóp đáy vuông, mà đỉnh của nó chính là nguyên tử oxy. Giữa các lớp VO_5 dày khoảng $0,44$ Å là khoảng rỗng có thể tích trữ một lượng khá lớn các ion có kích thước nhỏ, một khi có điện trường phân cực trên màng thì các ion này rất dễ dàng chuyển động qua lại. Với khả năng tích thoát ion như vậy V_2O_5 được xem như là vật liệu “trữ” ion trong linh kiện hiển thị điện sắc (ECD). Cùng với các chất điện li rắn chứa Li^+ , lớp màng V_2O_5 có tác dụng như nguồn cung cấp ion cho quá trình hoạt động của linh kiện ECD. Do đó hiệu suất điện sắc sẽ được nâng cao.

Khi đặt điện trường lên màng các ion A^+ kích thước nhỏ như Li^+ , Na^+ , H^+ có thể xâm nhập vào mạng tinh thể V_2O_5 trong suốt tạo ra cấu trúc giả bền $A_xV_2O_5$, cấu trúc này hấp thụ mạnh ánh sáng vùng khả kiến, khi đổi chiều phân cực của điện trường các ion A^+ bị hút ra và màng lại trở về cấu trúc ban đầu là V_2O_5 . [3] Đối với màng mỏng V_2O_5 hiệu ứng điện sắc có thể thực hiện bằng cách nhúng màng trong dung dịch muối lithium. Khi có điện áp màu của màng thay đổi từ vàng nhạt \rightarrow xanh lá cây \rightarrow xanh sẫm và màu chuyển ngược lại ngược lại khi đổi chiều phân cực

của điện áp. Như vậy, màng mỏng V_2O_5 có khả năng nhận được những trạng thái màu khác nhau, đó là một đặc điểm trong hiển thị điện sắc.

Đối với vật liệu điện sắc sự tích thoát ion được nghiên cứu bằng phổ quét điện thế vòng (Cyclic Voltmetry). Dây điện thế quét được lựa chọn đủ hẹp để tránh hiện tượng sinh bọt khí và các tác hại điện hóa khác. Thường các tác giả chọn dây điện thế quét nằm trong khoảng 1,0V/SCE đến -1,0V/SCE, tốc độ quét từ 2-100mV/s. Phản ứng trên điện cực làm việc mô tả quá trình xâm nhập và thoát ra của Li^+ được biểu diễn như sau:



Các phản ứng oxy hóa khử như là phản ứng thuận nghịch và hầu như không làm thay đổi cấu trúc tinh thể. Quá trình tiêm vào và rút ra của ion khỏi màng là quá trình thuận nghịch nhưng không hoàn toàn đối xứng [2,3], do sự hình thành lớp lưỡng cực điện trên mặt phân giới giữa dung dịch chất điện phân và màng.

Đối với quá trình tiêm, mật độ dòng tiêm J_i theo Butler-Volmer có dạng:

$$J_i(t) \propto t^{-1/2} \exp \{V_i/R_g T\} \quad (1.4)$$

trong đó, V_i là điện áp đặt vào vật liệu trong quá trình tiêm ion, R_g là hằng số khí.

Đối với quá trình thoát ra khỏi màng của các ion, lớp Helmholtz không làm ảnh hưởng tới sự dịch chuyển của các ion từ trong màng vào dung dịch chất điện ly. Mật độ dòng thoát được Fraughnan chỉ ra là giảm theo tốc độ $t^{-3/4}$

$$J_d(t) = (p^3 \kappa \epsilon_0 \mu_p)^{1/4} \cdot V_d^{1/2} \cdot (4t)^{-3/4} \quad (1.5)$$

với p là mật độ điện tích khối của các proton, κ là hằng số điện môi tương đối, ϵ_0 là hằng số điện môi của không gian tự do, μ_p là độ linh động của proton, V_d là điện thế áp từ bên ngoài trong quá trình thoát ra của ion.

1.3 ỨNG DỤNG CỦA MÀNG MỎNG V_2O_5

Ôxít kim loại chuyển tiếp V_2O_5 là vật liệu điện sắc vô cơ, khi ở dạng màng mỏng vật liệu này rất thích hợp để chế tạo thành thiết bị điện sắc. Vật liệu điện sắc đã được nghiên cứu một cách chi tiết, các kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy vật liệu

điện sắc có tiềm năng ứng dụng rất lớn như chế tạo linh kiện hiển thị điện sắc, cửa sổ thông minh, pin nạp lại...

1.3.1 Cửa sổ thông minh (Smart window)

Đây là một ứng dụng khá phổ biến, người ta dùng kính phủ màng điện sắc gắn bên ngoài các toà nhà để lọc ánh sáng đồng thời giảm sức nóng vào bên trong. Ưu điểm cơ bản của màng là khả năng điều khiển độ truyền qua của kính. Trong mùa hè, kính có thể loại bỏ bức xạ hồng ngoại (IR) đến mức thấp hơn và mùa đông kính cho truyền qua bức xạ IR để làm ấm bên trong căn phòng. Một ưu điểm khác của màng là điều khiển được màu sắc của kính, làm giảm độ chói cũng như tạo độ tối và riêng tư cần thiết bên trong căn phòng về đêm.



Hình 1. 8: Hình chụp ứng dụng cửa sổ thông minh

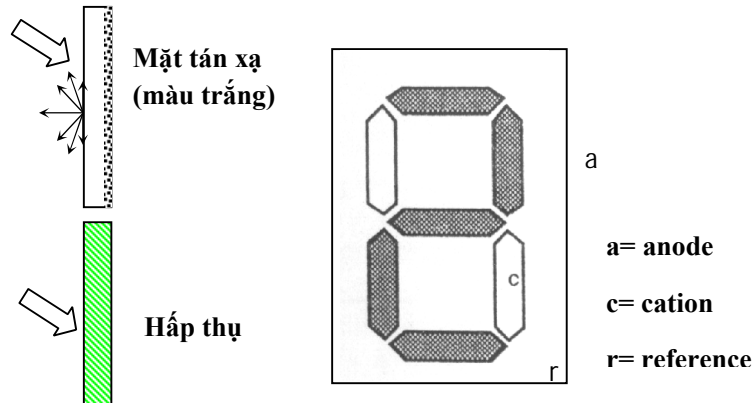
1.3.2 Pin nạp lại (Rechargeable battery)

Pin nạp lại là thiết bị biến đổi năng lượng giải phóng trong phản ứng hoá học trực tiếp thành năng lượng điện. Từ những năm 1970, người ta đã khám phá pin nạp lại bằng cách đưa những hợp chất xen vào giữa những điện cực của pin như là điện cực mới. Những ưu điểm này có được là cơ chế xen ion Li vào điện cực. Ở những chu kỳ giống nhau, phần đông hợp chất vô cơ cho thấy phản ứng với kim loại kiềm theo phản ứng thuận nghịch. Trong pin ion Li, ion Li^+ qua lại giữa anốt, nơi Li có

thế hoá học cao, và catốt nơi Li có thế hóa học thấp. Dung lượng của pin phụ thuộc trực tiếp vào số lượng của Li xen vào vào và thoát ra từ điện cực của pin.

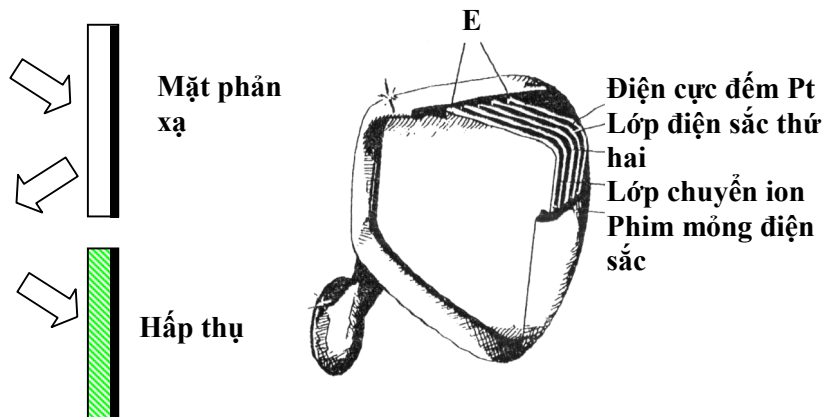
1.3.3 Linh kiện hiển thị

Nếu kết hợp vật liệu điện sắc với chất nền trắng ta có thể chế tạo linh kiện hiển thị có độ tương phản rất tốt được dùng trong các loại biển báo hiệu...



Hình 1. 9: Nguyên lý vật liệu hiển thị (các mũi tên chỉ chiều vào ra của bức xạ điện từ)

1.3.4 Kính chống lóa, chống phản xạ



Hình 1. 10: Nguyên lý kính chống lóa, chống phản xạ (các mũi tên chỉ chiều vào và ra của bức xạ điện từ)

Khi thay thế một trong hai điện cực trong suốt của cửa sổ điện sắc bằng mặt phản xạ hay mặt kim loại ta dễ dàng điều chỉnh được độ phản xạ của vật liệu. Được dùng chế tạo kính ô tô...

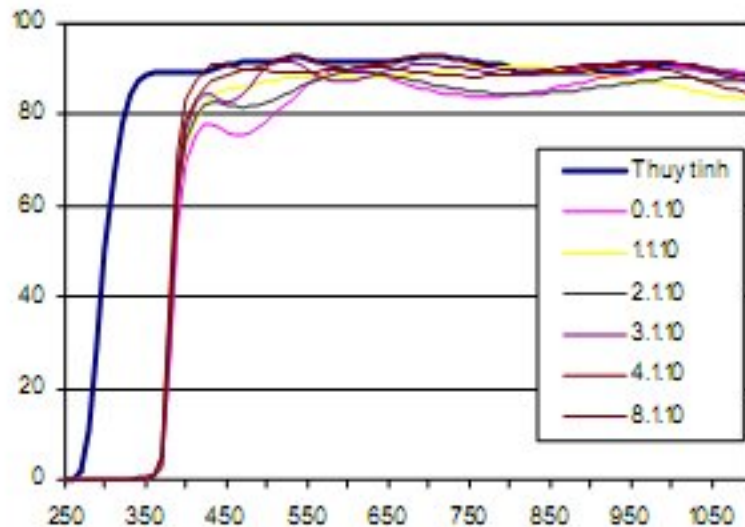
CHƯƠNG 2 : TỔNG QUAN VỀ MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT

2.1 CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT

Vào năm 1907 khi những báo cáo về màng oxit cadmium (CdO) trong suốt dẫn điện lần đầu tiên xuất hiện. Kể từ đó đã có sự phát triển không ngừng về kỹ thuật nghiên cứu cũng như chế tạo vật liệu có những tính chất độc đáo này. Sự gia tăng về số lượng và sự biến đổi to lớn của kỹ thuật chế tạo màng bằng nhiều phương pháp khác nhau là một minh chứng cho sự phát triển màng vật liệu màng mỏng dẫn điện trong suốt. Trong thời gian đó và mãi đến nay, màng mỏng trong suốt dẫn điện vẫn đang là đối tượng nghiên cứu đầy thú vị và thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các phòng thí nghiệm trên thế giới. Tính chất đặc biệt của vật liệu này là khả năng dẫn điện như kim loại nhưng lại trong suốt trong vùng khả kiến tương tự như các chất điện môi. Do đặc điểm này mà vật liệu trong suốt dẫn điện xuất hiện trong hầu hết các ứng dụng, ở đó tính dẫn điện và trong suốt cao được đồng thời yêu cầu. Rất nhiều ứng dụng điện tử, quang điện tử dựa trên vật liệu dẫn điện trong suốt đã được phát triển. Những thiết bị dạng màng mỏng có thể kể đến như: cảm biến khí, nhiệt điện trở trong suốt cho cửa sổ máy bay, phương tiện cơ giới; màng chắn tĩnh điện, màng chắn nhiễu điện từ, gương phản xạ nhiệt cho cửa sổ và bóng đèn nhiệt; các thành phần hấp thụ lọc lựa cho trong hệ thu nhiệt mặt trời; điện cực trong suốt cho màn hình hiển thị tinh thể lỏng (LCD), LED hữu cơ (OLED), màn hình plasma; pin mặt trời dựa trên Si vô định hình; các tiếp xúc bán dẫn cho những ứng dụng điện tử trong suốt. Đặc biệt các công nghệ đang phát triển hiện nay có ứng dụng màng mỏng trong suốt dẫn điện là: tivi màn hình phẳng định vị cao (High Density TV), màn hình lớn với độ phân giải cao hơn cho máy tính để bàn, cửa sổ phát xạ thấp (Low Emission), màng mỏng photovoltaic (PV), thiết bị cảm tay thông minh, màn hình cảm ứng, các thiết bị phát quang. Và trong luận văn này có sử dụng màng mỏng trong suốt dẫn điện để làm một điện cực cho linh kiện điện sắc mà xa hơn là cửa sổ điện sắc.[1,4]

2.2 TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT

Sở dĩ vật liệu dẫn điện trong suốt có được đồng thời độ truyền qua cao (>80%) trong vùng khả kiến và độ dẫn điện cao ($>10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) không thể tìm được trong các vật liệu thông thường là do có sự suy biến trong vùng cấm rộng của các oxit bởi việc tạo ra sự không hợp thức có kiểm soát trong cấu trúc tinh thể hoặc đưa vào các tạp chất thích hợp. Những cách này có thể dễ dàng đạt được với các oxit ở dạng màng mỏng được chế tạo bằng nhiều kỹ thuật khác nhau. Do đó vật liệu dẫn điện trong suốt dựa trên các oxit đã được tập trung nghiên cứu rất nhiều.



Hình 2.1: Phổ truyền qua của màng mỏng ZnO:Al được chế tạo bằng phương pháp sol-gel (trên 80%)

CHƯƠNG 3 : CHẾ TẠO MÀNG MỎNG V_2O_5 VÀ CÁC MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC

Có nhiều phương pháp tạo màng mỏng trên đế rắn. Tuy nhiên, người ta chú ý nhiều đến phương pháp ngưng tụ hoá học CVD (chemical vapour deposition) và phương pháp ngưng tụ vật lý PVD (physical vapour deposition). Mỗi phương pháp có những ưu điểm và hạn chế riêng. Trong phương pháp ngưng tụ vật lý PVD thì phương pháp phún xạ magnetron DC và RF là hai phương pháp được các nhà khoa học sử dụng khá phổ biến trong các phòng thí nghiệm trên thế giới cũng như ở nước ta hiện nay.

3.1 KHÁI NIỆM VỀ PHÚN XẠ

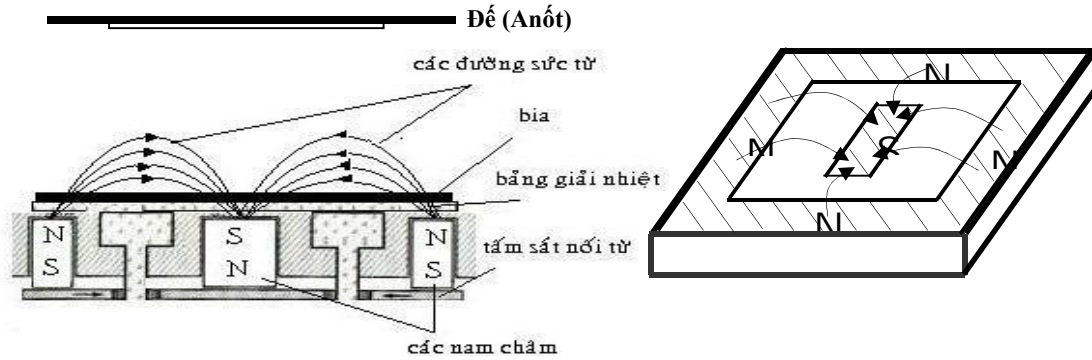
Phún xạ là hiện tượng những nguyên tử trên bề mặt vật liệu bị bứt ra khi bị bắn phá bởi ion có năng lượng cao. Phương pháp phún xạ magnetron là phương pháp phún xạ có sự tham gia và kết hợp của từ trường và điện trường.

Chúng ta biết rằng, trong phóng điện khí thường chỉ vài phần trăm các hạt khí bị ion hoá, nhưng phún xạ magnetron đạt được hiệu suất cao do hạn chế được sự mất mát điện tử thứ cấp bằng cách đặt một từ trường trực giao với điện trường và thích hợp với bề mặt bia để tạo bẫy điện tử. Bẫy có dạng để dòng cuộn điện tử $\vec{E} \times \vec{B}$ tự khép kín mình, khi đó dòng cao, vận tốc phún xạ cao có thể đạt được.

3.2 PHÚN XẠ MAGNETRON PHẪNG

3.2.1 Ưu điểm của phương pháp phún xạ magnetron phẳng

- + Phóng điện trong từ trường và điện trường vuông góc nhau.
- + Hoạt động ở áp suất thấp dẫn đến vận tốc lắng đọng màng cao.
- + Tạo màng với độ bám dính tốt

**Hình 3. 1: Hệ magnetron phẳng.**

Trong thực nghiệm thì mô hình phun xạ DC được sử dụng nhiều nhất là mô hình 3.1

3.2.2 Cấu tạo hệ Magnetron phẳng

Hệ gồm một cathode và một anode đặt trong buồng chân không, khí làm việc là Ar áp suất thấp, để được đặt ở anode, vật liệu tạo màng được đặt ở cathode (thường gọi là bia)

Bộ phận chính của một hệ phun xạ magnetron phẳng bao gồm một hệ nam châm được xếp theo một trật tự sao cho từ trường luôn trải ngang qua vùng điện tích làm việc theo một cách nhất định (từ trường hướng từ ngoài vào trong). Vùng điện tích làm việc (vùng có từ trường) được thiết kế khép kín để làm “bẫy từ” “nhốt” các điện tử bên trong nó và quá trình ion hoá xảy ra. Bia được đặt sát hệ thống nam châm, và trong quá trình làm việc cần được giải nhiệt liên tục. Cả hệ thống nam châm và bia được cách điện với lớp áo bao bọc bên ngoài chúng. Lớp áo này được làm bằng kim loại và được nối đất. Khoảng cách từ lớp áo đến hệ thống nam châm – bia cũng được thiết kế thích hợp để chống sự phóng điện giữa chúng cũng như giữa bia (cathode) với thành buồng chân không. Trong phun xạ dùng dòng một chiều, bia đóng vai trò là một cathode, lớp áo kim loại bọc bên ngoài được nối đất cùng với bản cathode. Để được đặt cách điện với cả hệ thống đối diện với cả bề mặt bia. Một hiệu điện thế được áp vào giữa đế với cathode. Tùy thuộc

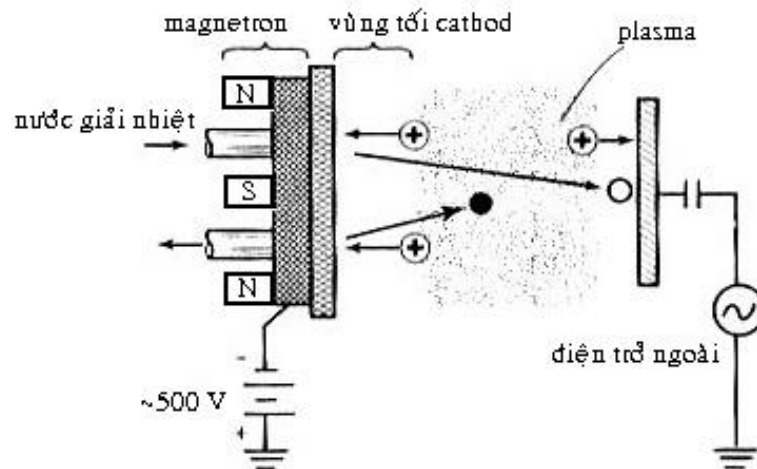
vào yêu cầu đặc trưng của công việc tạo màng, đôi khi người ta lắp đặt một hệ thống cấp nhiệt bằng điện trở đốt nóng hoặc hệ thống giải nhiệt bằng nước cho đế.

Các hạt vật liệu được bật ra từ bia do sự bắn phá của các ion Ar^+ dưới tác dụng của điện trường đặt vào. Vật liệu bị bật ra khỏi bia, đi đến đế và ngưng tụ trên bề mặt đế tạo thành màng.

Phún xạ magnetron DC là phún xạ đối với bia là vật liệu dẫn điện (kim loại), Phún xạ magnetron DC với điện thế áp vào cathode (nơi đặt bia) là nguồn điện một chiều.

Như vậy sử dụng phún xạ DC sẽ tăng sự ion hóa của Ar, việc tăng chiều dài quãng đường tự do của electron, và sử dụng điện trường và từ trường trên sẽ tăng xác suất va chạm của điện tử. Ngoài ra, bắt electron gần cathode sẽ tăng khả năng ion hóa gần cathode lên 10 lần và có ít electron đến đế hơn.

3.2.3 Nguyên tắc hoạt động



Hình 3. 2: Nguyên tắc hoạt động phún xạ magnetron.

Khi thế âm được áp vào hệ giữa bia (catốt) và đế vật liệu được phủ (anốt) sẽ sinh ra một điện trường \vec{E} làm định hướng và truyền năng lượng cho các hạt mang điện có trong hệ. Những điện tử và ion tạo thành thác lũ điện tử, những ion đập vào

catốt (bia) và giải phóng các điện tử thứ cấp, các điện tử này được gia tốc trong trong điện trường \vec{E} đồng thời bị tác động của từ trường ngang \vec{B} , từ trường này sẽ giữ điện tử ở gần catốt theo quỹ đạo xoắn tròn ốc, do đó chiều dài quãng đường đi của điện tử được tăng lên nhiều lần trước khi đến anod (đế).

Trong quá trình chuyển động, điện tử sẽ va chạm với các nguyên tử hay phân tử khí và tạo ra những ion (sự ion hóa), các ion này được gia tốc đến bia và làm phát xạ những điện tử thứ cấp dẫn làm cho nồng độ điện tử được tăng lên. Khi số điện tử sản sinh bằng số điện tử mất đi do quá trình tái hợp lúc đó sự phóng điện là tự duy trì. Lúc này, khí phát sáng trên bề mặt bia, thế phóng điện giảm và dòng tăng nhanh. Những điện tử năng lượng cao sinh ra nhiều ion và những ion năng lượng cao này đập vào bia làm phun xạ vật liệu bia và bức xạ các điện tử thứ cấp để tiếp tục duy trì phóng điện. Lúc này khi tăng thế rất nhỏ dòng sẽ tăng đáng kể.

Chuyển động của điện tử trong trường hợp trên được mô tả bằng bài toán tìm quỹ đạo chuyển động của điện tử trong điện từ trường vuông góc.

3.2.4 Phún xạ magnetron DC từ bia kim loại Vanadium

Đây là phương pháp được sử dụng từ lâu ở nước ngoài, nên chúng tôi đã áp dụng phương pháp này để chế tạo thành công màng V_2O_5 trên đế thủy tinh, với đề tài này màng V_2O_5 đã được tạo thành từ phương pháp phún xạ magnetron d.c từ bia kim loại Vanadium, bia hình tròn đường kính 7.5cm

Ưu điểm của phương pháp này là: dễ lắng đọng màng từ vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao; thành phần hóa học của màng có thể phù hợp với thành phần của bia và đồng nhất trên diện tích rộng; bằng việc thay đổi nhiệt độ đế và chọn áp suất khí làm việc thích hợp có thể điều khiển cấu trúc vi mô của lớp. Tuy nhiên phương pháp phún xạ còn nhiều hạn chế do tốc độ lắng đọng thấp và dễ dễ bị đốt nóng không mong muốn. Khi áp suất trong hệ tương đối cao, bề mặt của đế bị bắn phá (hiệu ứng phún xạ ngược) là nguyên nhân sinh ra các tụ đám, khuyết tật trong màng. Đối với Vanadium do bản chất đa dạng về hóa trị và sự phức tạp về thành phần hóa học nên khả năng nhận màng ôxít vanadium như mong muốn là rất khó

khăn. Do đó chúng tôi đã thay đổi một số điều kiện như: tỉ lệ khí $O_2/(O_2+Ar)$, nhiệt độ, áp suất, khoảng cách bia để... để có thể tạo ra được màng V_2O_5 tinh khiết nhất

CHƯƠNG 4 : EPITAXY VÀ SỰ PHÁT TRIỂN TEXTURE

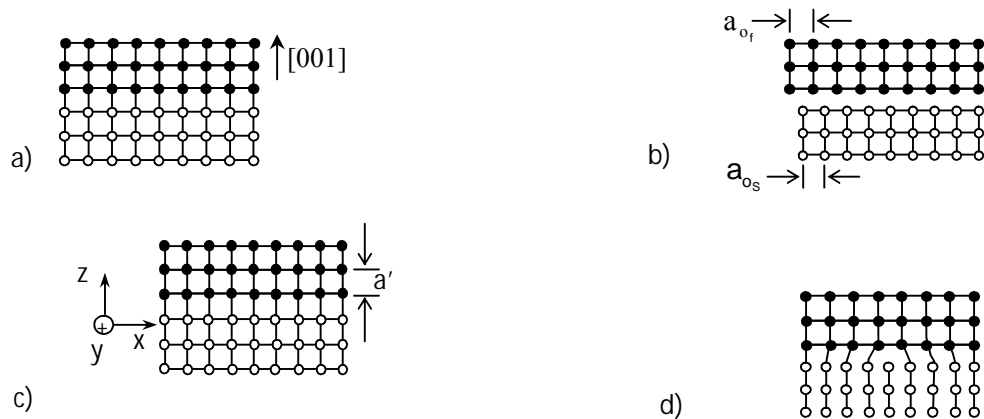
4.1 EPITAXY

Epitaxy là sự thành lập màng đơn tinh thể trên mặt của đế tinh thể. Epitaxy là hiện tượng rất quan trọng trong công nghệ chế tạo linh kiện màng mỏng bán dẫn, nhưng lại ít liên quan đến các lĩnh vực ứng dụng khác: màng quang, màng cơ, màng ghi âm, màng nhớ, màng hiển thị khác.

Các hiệu ứng epitaxy được cập nhật và trên thực tế nổi trội hơn hết là màng và đế có sự khác nhau lớn về cấu trúc tinh thể và cấu trúc điện tử. Có 2 dạng epitaxy và mỗi dạng đều có tầm quan trọng trong khoa học và công nghệ ứng dụng. Hai dạng đó là:

- **Epitaxy đồng thể (Homoepitaxy)** : là trường hợp khi màng và đế có cùng một vật liệu. Epitaxy Si được phủ trên đế Si là một ví dụ cụ thể và rõ ràng nhất cho epitaxy đồng thể. Một trong những bước đầu tiên của công nghệ chế tạo transistor mạch tích phân là CVD lớp epitaxy Si trên đế Si. Câu hỏi đặt ra ở đây là tại sao mẫu Si nằm ở dưới chưa đủ mà phải phủ một lớp màng Si lên trên dưới dạng epitaxy. Lý do đơn giản là lớp epi nói chung không có sai hỏng, thuần khiết hơn đế, có thể pha tạp mà không phụ thuộc vào nó.
- **Epitaxy dị thể (Heteroepitaxy)**: là trường hợp khi màng và đế là hợp chất của các vật liệu khác nhau. Ví dụ như AlAs phủ trên đế GaAs là một epitaxy dị thể. Trong thực tế, loại này thường gặp hơn. Các linh kiện quang điện tử như diode phát quang (LEDs) và laser là những hợp chất bán dẫn trên cơ sở cấu trúc màng epitaxy dị thể.

Hình 4.1 dưới đây sẽ trình bày sự khác nhau giữa 2 dạng epitaxy này:



Hình 4. 1: Mạng lớp epi (đen) trên mạng đế (trắng).

- a) Hợp mạng không biến dạng.
- b) Không hợp mạng (liên kết Van der Waals)
- c) Hợp mạng với biến dạng: Epitaxy biến dạng; Epitaxy kết hợp.
- d) Không hợp mạng (lệch mạng): Epitaxy hồi phục

Khi tinh thể đế và lớp – epi là đồng thể thì các thông số mạng khớp lý tưởng và không có biến dạng liên kết – tiếp giáp. Trong epitaxy dị thể, các thông số mạng chắc chắn không khớp nhau, và tùy thuộc vào độ lớn của sự không khớp đó mà có thể phân biệt theo 3 chế độ epitaxy khác nhau.

Nếu sự không khớp mạng rất nhỏ, khi đó cấu trúc tiếp giáp dị thể cơ bản tương tự cấu trúc tiếp giáp của epitaxy đồng thể. Tuy nhiên sự khác nhau về hóa học và hệ số nhiệt giãn nở sẽ ảnh hưởng mạnh lên tính chất điện và độ hoàn hảo của mặt tiếp giáp.

Khi thông số mạng của màng và đế khác nhau nhiều hơn, ví dụ lớp epi có hằng số mạng lớn hơn và dễ co giãn, thì nó sẽ bị nén trong mặt phẳng tăng trưởng để làm trùng khớp với khoảng cách mạng của đế. Khi đó, lực đàn hồi cưỡng bức nó phồng lên theo hướng trục giao với mặt tiếp giáp. Dạng cấu trúc này được gọi là lớp epitaxy biến dạng (hình 4.1c).

Khi độ dày lớp epitaxy biến dạng tăng, thì số nguyên tử biến dạng tăng, hoặc các mối liên kết nguyên tử bị xoắn phát triển, và tại một độ dày nào đó lệch mạng được thành lập để giảm nhẹ bớt năng lượng biến dạng. Độ dày đó gọi là độ dày tới hạn của hệ. Hình 4.1d trình bày trường hợp này, ở đó lệch mạng biên được thành lập trên mặt tiếp giáp (epitaxy được phục hồi).

Trong lý thuyết về epitaxy, một đại lượng quan trọng đặc trưng cho epitaxy là sự không trùng mạng f :

$$f = \frac{[a_0(s) - a_0(f)]}{a_0(f)} \quad (4.1)$$

trong đó, $a_0(f)$ và $a_0(s)$ là thông số không biến dạng của màng và đế. Epitaxy thường là vấn đề của sự điều tiết, ở đó khử những sai hỏng bằng cách kéo căng một vài liên kết của nguyên tử màng và đế trên mặt tiếp giáp. Ở đây có sự thỏa hiệp để sản sinh thông số mạng chung của tiếp giáp. Như vậy, f là dương khi các lớp đầu tiên của màng epitaxy nở căng và đế là nén. Tương tự, f âm là khi màng nén và đế căng.

Và chính lý thuyết về epitaxy cho phép ta chọn được vật liệu thích hợp cho việc phủ màng đa lớp.

4.2 SỰ PHÁT TRIỂN TEXTURE [1]

Texture là cấu trúc của đa tinh thể trong đó các hạt định hướng ưu tiên theo một phương nào đó của không gian.

Texture là kết quả của sự sắp xếp lại các hạt tinh thể theo hướng ưu tiên. Ta gọi đó là trục định hướng hay trục texture. Khi đó, có thể ở giới hạn này là định hướng hỗn độn (không texture) nhưng trong giới hạn khác lại là đơn tinh thể. Texture được xác định bằng kỹ thuật tia X. Nếu cường độ vạch nhiễu xạ của mặt (hkl) cho trước không khớp với cường độ của nó trong mẫu chuẩn bột hướng hạt hỗn độn, thì sẽ tồn tại texture ưu tiên mặt (hkl). Texture có thể xảy ra trên một, hai hoặc ba chiều.

Epitaxy là phương pháp tốt nhất để có được texture ba chiều. Epitaxy xảy ra khi lực liên kết của màng tinh thể định hướng cùng phương với lực liên kết của bề mặt để làm cho năng lượng bề mặt tiếp giáp σ_i rất nhỏ, bằng không trong trường hợp epitaxy đồng thể. Trong trường hợp khác, khi không có định hướng cùng phương như vậy, thường màng mỏng được texture hai chiều. Ở đó mặt phẳng tăng trưởng của nó ưu tiên phát triển song song với mặt phẳng đế, nhưng vẫn có hướng hỗn độn tương ứng với trục quay trục giao với mặt phẳng đế.

Cũng có khả năng tạo màng trên đế nhưng không texture. Ví dụ khi tạo màng trên đế vô định hình (như thủy tinh) hoặc trên đế là tinh thể đối xứng, hoặc kích thước mạng của đế rất khác kích thước của màng.

Đa tinh thể có texture sẽ mất tính đẳng hướng. Ví dụ ZnO xuất hiện hiệu ứng áp điện lớn nhất dọc trục [0001]. Trục này tương ứng với bậc texture lớn nhất. Nhiệt động lực học mô tả sự định hướng của texture trong trạng thái không epitaxy bằng hai điều kiện:

- 1) Năng lượng bề mặt là bất đẳng hướng, để có mặt ưu tiên.
- 2) Độ linh động của nguyên tử adatom đủ lớn để có thể sắp xếp chúng vào bề mặt có năng lượng cực tiểu.

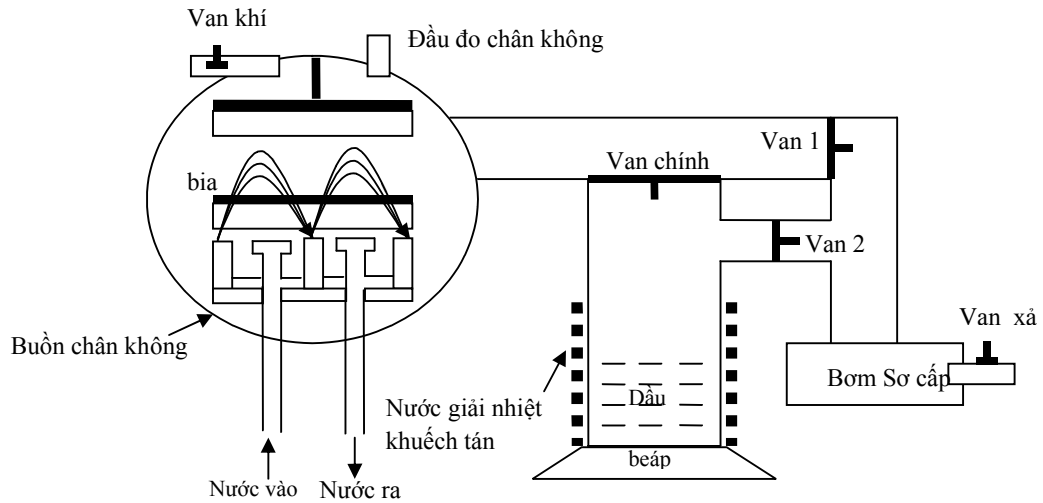
Vì những điều kiện trên được thỏa mãn, ta sẽ quan sát được texture nhưng bậc của nó thường biến đổi lớn với loại vật liệu và điều kiện phủ màng.

Khi màng phủ ở nhiệt độ thấp, ở đó không hiệu dụng về mặt linh động của adatom hoặc sự di chuyển của biên hạt nên màng phát triển hỗn độn. Khi nhiệt độ tăng đồng đều, nguyên tử sẽ chuyển động để phát triển texture. Thịnh thoảng texture phát triển từ hỗn độn trong giai đoạn đầu tiên đến định hướng mạnh theo mặt năng lượng thấp song song với bề mặt màng. Cuối cùng là sự thay đổi texture ưu tiên khi màng dày tiếp theo. Ví dụ như màng Ag thay đổi định hướng từ (111) sang (100) khi chúng đạt được độ dày $2\mu\text{m}$. Tương tự màng Ag có độ dày $6\mu\text{m}$ được phủ ở 80K sẽ biến đổi texture từ (111) sang (110) khi đốt nóng trên 300K.

Tinh thể học sinh đôi trong quá trình tăng trưởng màng cùng với sự biến đổi cạnh tranh giữa năng lượng bề mặt mạng và năng lượng biến dạng. Tất cả các điều đó đã được biểu hiện trong quá trình quan sát texture và sự biến đổi nó trong màng.

PHẦN 2 : THỰC NGHIỆM

CHƯƠNG 5: TIẾN TRÌNH CHẾ TẠO MÀNG



Hình 5. 1: Sơ đồ hệ phún xạ magnetron DC.



Hình 5. 2: Hệ phún xạ magnetron tại phòng thí nghiệm Quang – Quang phổ, Bộ môn Vật Lý Ứng Dụng, Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM

5.1 CHUẨN BỊ MẪU

Mẫu được chọn để phủ màng phải có bề mặt bằng phẳng, không trầy xước, không chứa tạp chất. Mẫu được sử dụng trong quá trình tạo màng này là lam thủy tinh Đức

Mẫu được làm bằng thủy tinh trong suốt, xử lý bề mặt mẫu theo các bước sau:

- Ngâm trong dung dịch NaOH 10% để tẩy các tạp chất bẩn bám trên bề mặt, xả qua nước sạch, lấy vải thun mềm lau khô
- Rửa lại bằng xà phòng và lau sạch, lau lần cuối cùng bằng axeton
- Xấy khô

Đối với các đế dẫn điện trong suốt như ZnO; SnO₂ ta cắt nhỏ với kích thước khoảng 1-1,5cm X 2cm. Sau đó ta làm sạch bằng axeton.

5.2 XỬ LÝ BỀ MẶT BIA

Trong quá trình tạo màng bia có thể bị đầu độc bởi một số phân tử khí lạ khác làm cho quá trình phun xạ không được chính xác, do đó việc tẩy bia trước mỗi lần phun là hết sức quan trọng. Việc tẩy bia được tiến hành khi buồng đã được hút thật sâu đến 10⁻⁴ torr, khí Ar được đưa vào buồng bằng hệ van kim đến khoảng 7.10⁻² torr và tiến hành phóng điện để làm sạch bề mặt bia.

5.3 KHỞI ĐỘNG MÁY: (Tạo áp suất thấp trong buồng chân không)

Vận hành thiết bị chân không cần theo các bước sau:

Khởi động hệ lần đầu:

- Mở nguồn điện 3 pha, mở nước
- Mở bơm sơ cấp
- Mở van sơ cấp khuếch tán
- Mở bơm khuếch tán, đợi khoảng 30 phút để cho khuếch tán nóng lên rồi mới hoạt động được
- Sau khi khuếch tán đã nóng lên thì đóng van sơ cấp khuếch tán lại, mở van sơ cấp buồng để cho sơ cấp hút buồng.

Hoạt động chung:

- Khi áp suất buồng được 10^{-2} torr thì đóng van sơ cấp buồng, mở van sơ cấp khuếch tán.
- Mở từ từ van chính, rồi để hút một thời gian sao cho buồng đạt được chân không tuyệt đối (cỡ 10^{-4} torr).
- Sau đó tiến hành phún xạ làm sạch bia trong môi trường khí Ar, áp suất 10^{-3} torr. Thời gian phún xạ làm sạch cỡ 15 phút hoặc đến khi nào plasma trong hệ có màu tím (chuyển dần từ màu hồng sang màu tím) đó là màu của plasma tạo bởi bia Vanadium trong buồng chân không
- Hút lại buồng khoảng 5 phút rồi lại cho khí Ar vào để chỉnh áp suất xuống 7.10^{-2} torr để tiếp tục phóng điện làm sạch bề mặt mẫu, khoảng 10 phút thì hút lại buồng lần nữa.
- Khóa van chính lại, chỉ mở khoảng 1 vòng, rồi cho hỗn hợp khí $O_2/(O_2/Ar)$ đã được pha sẵn tỉ lệ vào và điều chỉnh áp suất cần phún xạ, đợi ổn định một lúc rồi đưa lam vào vùng phún xạ. Thời gian phún xạ kéo dài từ 5 đến 20 phút
- Trong quá trình phún xạ, nhiệt độ để được duy trì ở nhiệt độ $30^\circ C$ và $200^\circ C$
- Sau khi phún xạ xong thì tắt nguồn điện phún xạ, khóa van khí lại đồng thời tắt bếp và hút lại buồng chờ nhiệt độ xuống dưới $50^\circ C$ rồi xả khí, vào dùng bao tay lấy mẫu ra.

5.4 CÁC THÔNG SỐ TẠO MÀNG:

Bảng 1: Thông số tạo màng V_2O_5 trên đế thủy tinh:

Kí hiệu	I (A)	P (torr)	t (phút)	Khoảng cách bia – đế (cm)	$T_{đé}$ ($^\circ C$)	Tỷ lệ $O_2/(O_2+Ar)$
V6	0,2	3.10^{-3}	5	5	200	25%
V14	0,2	3.10^{-3}	15	5	200	25%
V16	0,2	3.10^{-3}	20	5	200	25%

V18	0,2	3.10^{-3}	5	5	Nhiệt độ phòng	25%
V21	0,2	3.10^{-3}	10	5	Nhiệt độ phòng	25%
V25	0,2	3.10^{-3}	15	5	Nhiệt độ phòng	25%
V26	0,2	3.10^{-3}	20	5	Nhiệt độ phòng	25%

Bảng 2: Thông số tạo màng V_2O_5 trên ZnO:Al

Các mẫu được chế tạo trên cùng lớp đệm ZnO:Al, với thông số tạo màng ZnO:Al là: Khoảng cách bia – đế: 3x3cm; t = 45 phút; I = 0,2A; P = 3.10^{-3} ; $T_{đế} = 160^{\circ}C$. Và các mẫu V_2O_5 trên lớp đệm ZnO:Al này được khảo sát ở các điều kiện khác nhau về thời gian phún xạ và nhiệt độ đế, được cho ở bảng dưới đây:

Kí hiệu	I (A)	P (torr)	t (phút)	Khoảng cách bia – đế (cm)	$T_{đế} (^{\circ}C)$	Tỷ lệ $O_2/(O_2+Ar)$
V19	0,2	3.10^{-3}	5	5	Nhiệt độ phòng	25%
V22	0,2	3.10^{-3}	10	5	Nhiệt độ phòng	25%
V24	0,2	3.10^{-3}	15	5	Nhiệt độ phòng	25%
V27	0,2	3.10^{-3}	20	5	Nhiệt độ phòng	25%
V10	0,2	3.10^{-3}	10	5	200	25%
V15	0,2	3.10^{-3}	15	5	200	25%
V17	0,2	3.10^{-3}	20	5	200	25%
V34	0,2	3.10^{-3}	20	5	Nhiệt độ phòng	25%

Bảng 3: Thông số tạo màng V_2O_5 trên các đế $SnO_2:Sb$ và trên đế ITO

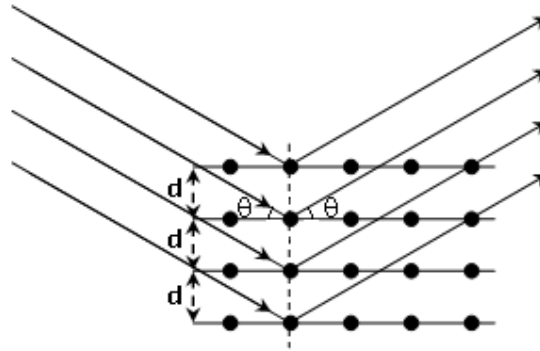
Kí hiệu	Thông số của $SnO_2:Sb$ và ITO	I (A)	P (torr)	t (phút)	Khoảng cách bia – đế (cm)	$T_{đế}$ ($^{\circ}C$)	Tỷ lệ $O_2/(O_2+Ar)$
V29	t = 10 phút; I = 0,2A; P = $1,5 \cdot 10^{-2}$; $T_{đế} = 160^{\circ}C$; $P_{O_2}/P_{Ar} = 4 : 6$	0,2	$3 \cdot 10^{-3}$	5	5	Nhiệt độ phòng	25%
V32	t = 10 phút; I = 0,2A; P = $1,5 \cdot 10^{-2}$; $T_{đế} = 160^{\circ}C$; $P_{O_2}/P_{Ar} = 4 : 6$	0,2	$3 \cdot 10^{-3}$	10	5	Nhiệt độ phòng	25%
V23	t = 10 phút; I = 0,2A; P = $1,5 \cdot 10^{-2}$; $T_{đế} = 160^{\circ}C$; $P_{O_2}/P_{Ar} = 4 : 6$	0,2	$3 \cdot 10^{-3}$	15	5	Nhiệt độ phòng	25%
V28	t = 10 phút; I = 0,2A; P = $1,5 \cdot 10^{-2}$; $T_{đế} = 160^{\circ}C$; $P_{O_2}/P_{Ar} = 4 : 6$	0,2	$3 \cdot 10^{-3}$	20	5	Nhiệt độ phòng	25%
T40	Sử dụng mẫu do nhóm tác giả Trần Cao Vinh – phòng Vật Liệu Kỹ Thuật Cao chế tạo	0,2	$3 \cdot 10^{-3}$	20	5	Nhiệt độ phòng	25%

CHƯƠNG 6: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

6.1 CẤU TRÚC TINH THỂ V_2O_5

Phương pháp nhiễu xạ tia X dùng để khảo sát màng mỏng là phương pháp Bragg – Brentano.

Khi chiếu chùm tia X có bước sóng λ lên một tinh thể, mỗi nút mạng trở thành một tâm nhiễu xạ. Sự nhiễu xạ xảy ra theo mọi phương nhưng mạnh hơn cả là theo phương phản xạ gương. Ta xét một họ mặt nguyên tử song song cách đều nhau một khoảng bằng d_{hk}



Hình 6. 1: Sự nhiễu xạ tia X trên các mặt nguyên tử

Giả sử chùm tới nằm trong mặt phẳng của hình. Hiệu quang lộ giữa các tia phản xạ từ các mặt lân cận bằng $2d_{hkl}\sin\theta$. Sóng phản xạ từ các mặt kế tiếp nhau sẽ được tăng cường khi hiệu quang lộ bằng một số nguyên lần bước sóng λ :

$$2d_{hkl}\sin\theta = m\lambda \quad (6.1)$$

Công thức này gọi là công thức Bragg hay điều kiện nhiễu xạ Bragg. Ta thấy công thức Bragg là hệ quả của tính chất cơ bản của tinh thể.

Các vạch nhiễu xạ được đo ở góc 2θ , chúng có thể liên hệ với hằng số mạng của tinh thể theo công thức Bragg.

Với $m = 1$ bước sóng được dùng là $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ và θ là góc nhiễu xạ bậc nhất. Bán kính hạt theo Scherrer là:

$$b = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (6.2)$$

với b là kích thước hạt,

$\Delta(2\theta)$ là độ bán rộng của vạch phổ

Các kết quả cho ở các bảng và hình vẽ dưới đây được chúng tôi đo tại Viện Dầu Khí – Q. Bình Thạnh – TP. Hồ Chí Minh

Bảng 4: Kết quả tính góc nhiễu xạ và bán kính hạt của đế dẫn điện

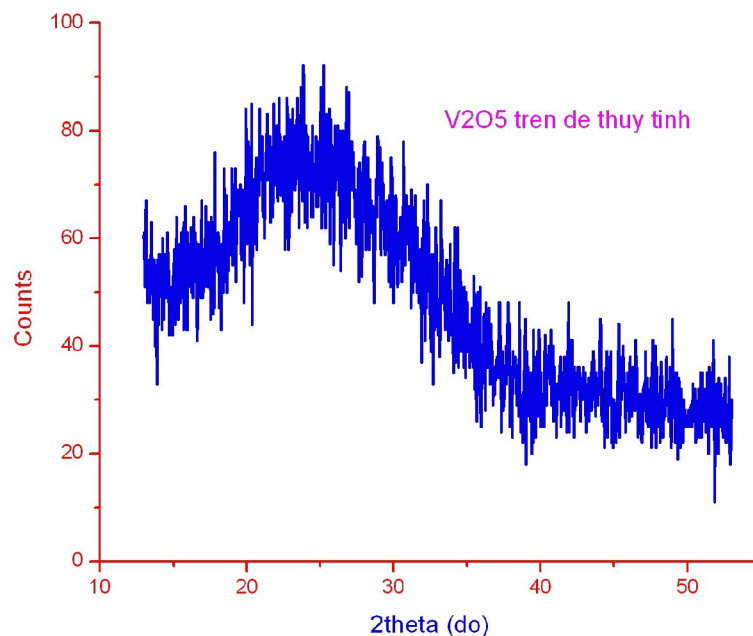
Kí hiệu	Thông số tạo màng	2θ (độ)	hkl	$d(\text{Å}^0)$	$\Delta(2\theta)$ (rad)	$b(\text{Å}^0)$	$a(\text{Å}^0)$
Z1 (ZnO:Al)	Khoảng cách bia – đế: 3x3cm; t = 15phút; I = 0,2A; P = $3 \cdot 10^{-3}$; $T_{\text{đế}} = 160^{\circ}\text{C}$.	33,68	002	2,6597	0,013 4	107,75	c = 5,318
M34 (SnO ₂ :Sb)	t = 10phút; I = 0,2A; P = $1,5 \cdot 10^{-2}$; $T_{\text{đế}} = 160^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 4 : 6$	26,04	110	3,4254	0,006 3	951,76	a = b = 4.686643; c = 3.196913
		33,08	101	2,7096	0,002 5	1867.5	a = b = 4.686643; c = 3.196913
		51,24	211	1,7812	0,006	445,32	a = b = 4.686643;

					5		c = 3.196913
ITO	Sử dụng mẫu do nhóm tác giả Trần Cao Vinh – Phòng Vật Liệu Kỹ Thuật Cao chế tạo	30	222	2,9768	0,003 4	422,18	a = b= c = 10.1158
		35	400	2,5706	0,003 6	403,83	a = b= c = 10.1158

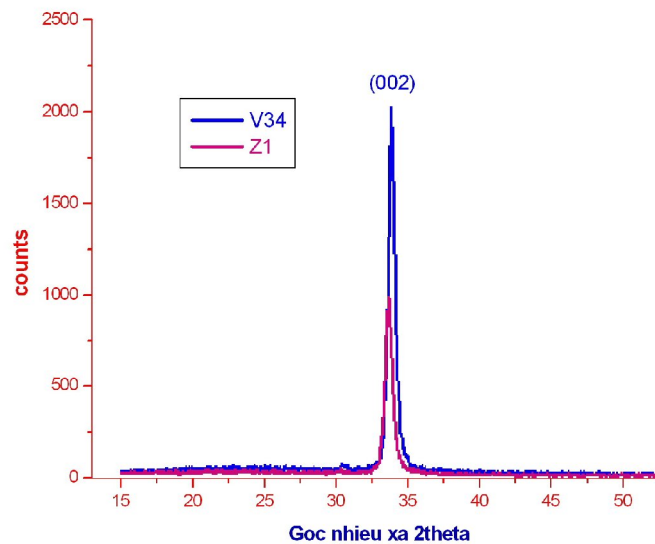
Bảng 5: Kết quả tính góc nhiễu xạ và bán kính hạt của V_2O_5 trên đế

Kí hiệu	Thông số tạo màng	2θ (độ)	hkl	$d(A^0)$	$\Delta(2\theta)$ (rad)	$b(A^0)$)	$a(A^0)$
V34 (đế ZnO:Al)	Bảng 2	33,84	111	2,6435	0,0123	168,1 6	
V28 (đế SnO ₂ :Sb)	Bảng 3	25,92	110	3,4365	0,0072	836,7 8	a = 11.47039; b = 3.54431 c = 4.306949
		33,24	111	2,9624	0,0112	415,0 6	a = 11.47039; b = 3.54431 c = 4.306949
		51,12	020	1,7848	0,0075	386,5 4	a = 11.47039; b = 3.54431 c = 4.306949

T40 (đế ITO)	Bảng 3	29,993	210	2,9759	0,0519	27,65	a = 11.47039; b = 3.54431 c = 4.306949
		34,885	310	2,5698	0,0448	32,44	a = 11.47039; b = 3.54431 c = 4.306949
		50,486	020	1,8062	0,0315	48,66	a = 11.47039; b = 3.54431 c = 4.306949

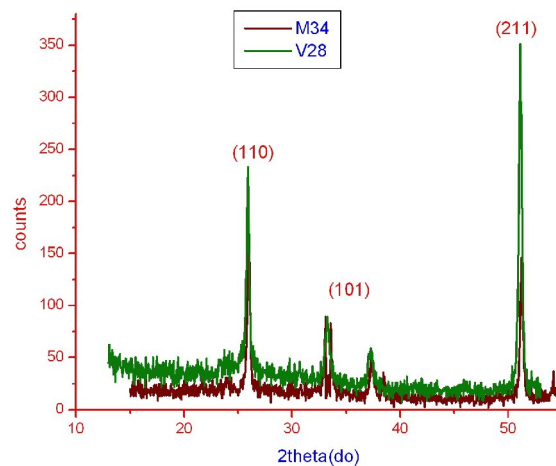


Hình 6. 2: Phổ nhiễu xạ tia X của V_2O_5 trên đế thủy tinh ở áp suất $3 \cdot 10^{-3}$ torr, $I = 0,2A$, khoảng cách bia – đế là 5cm, nhiệt độ đế $30^{\circ}C$ và thời gian phun xạ là 20 phút.



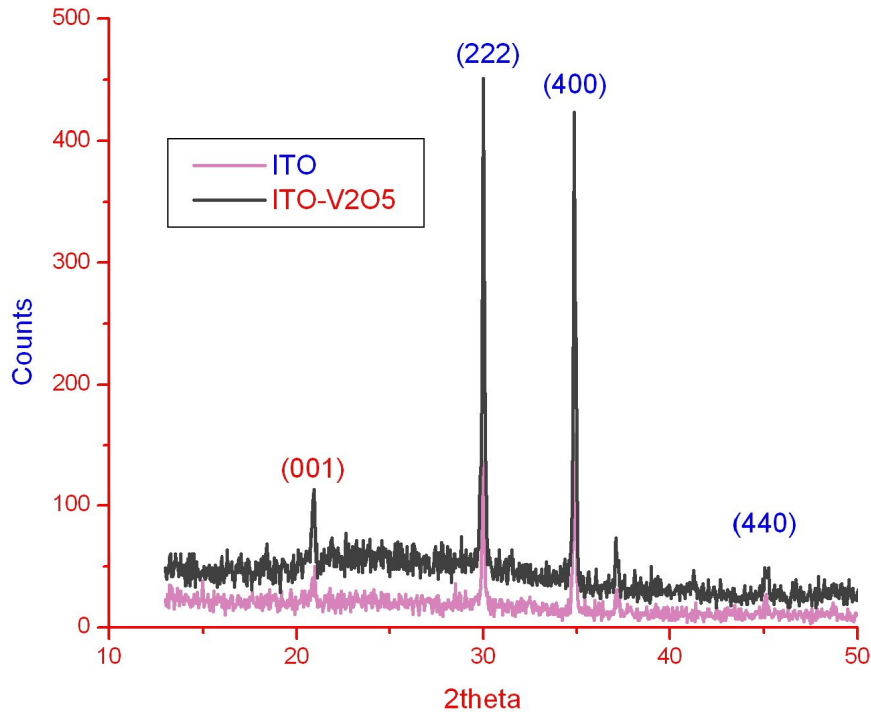
Hình 6. 3: Phổ nhiễu xạ tia X của V_2O_5 phủ trên ZnO:Al được tổng hợp ở áp suất 3.10^{-3} torr, nhiệt độ để $30^{\circ}C$, thời gian phún 20 phút.

(Z1 là phổ nhiễu xạ của ZnO: Al và V34 là phổ nhiễu xạ của V_2O_5 phủ trên ZnO:Al)



Hình 6. 4: Phổ nhiễu xạ tia X của V_2O_5 phủ trên $SnO_2:Sb$ được tổng hợp ở áp suất 3.10^{-3} torr, nhiệt độ để $30^{\circ}C$, thời gian phún 20 phút.

(M34 là phổ nhiễu xạ của $SnO_2:Sb$ và V28 là phổ nhiễu xạ của V_2O_5 phủ trên $SnO_2:Sb$)



Hình 6.5: Phổ nhiễu xạ tia X của V_2O_5 phủ trên ITO được tổng hợp ở áp suất 3.10^{-3} torr, nhiệt độ để $30^\circ C$, thời gian phún 20 phút.

(ITO là phổ nhiễu xạ của ITO và T40 là phổ nhiễu xạ của V_2O_5 phủ trên ITO)

Nhận xét: Từ bảng 3, bảng 4 và từ các phổ nhiễu xạ tia X ta nhận thấy rằng:

- So với phổ nhiễu xạ của V_2O_5 trên đế thủy tinh và dựa trên phổ trên các hình 6.3, hình 6.4 và hình 6.5 ta chắc chắn rằng V_2O_5 đã kết tinh trên các đế dẫn điện này, điều này thể hiện ở một số peak đặc trưng của V_2O_5 mà trong phổ của đế không có. Ở đây, chúng tôi đã so sánh với phổ chuẩn của V_2O_5 trong phần **phụ lục**.
- Khi phủ màng V_2O_5 lên đế ZnO:Al thì tinh thể V_2O_5 phát triển mạnh trên mặt mạng (002), điều này thể hiện rất rõ ở cường độ đỉnh phổ tăng lên khi đã phủ V_2O_5 lên trên ZnO so với trước khi phủ (hình 6.2). Điều này chứng tỏ V_2O_5 và ZnO:Al hợp mạng tốt.
- Đối với màng V_2O_5 được phủ lên $SnO_2:Sb$ ta nhận thấy từ phổ nhiễu xạ (hình 6.3) tinh thể phát triển ưu tiên trên mặt (211) thể hiện rất rõ ở cường độ

đỉnh phổ ở mặt này là cao nhất, và ở trong phổ này ta đã nhận thấy các peak đặc trưng của V_2O_5 như trong phổ chuẩn ở phần *phụ lục*.

- Đối với màng V_2O_5 được phủ lên đế ITO ta nhận thấy là hợp mạng rõ rệt nhất, các đỉnh phổ đều có cường độ mạnh hơn sau khi phủ V_2O_5 so với ban đầu, tương tự đối với ZnO:Al, và ta nhận thấy tinh thể ưu tiên phát triển trên mặt mạng (222) và (400).
- Từ phổ nhiễu xạ tia X ta cũng nhận ra rằng đối với mỗi đế khác nhau, nó sẽ ảnh hưởng khác nhau lên cấu trúc tinh thể của màng. Thể hiện rõ là ở cùng điều kiện tạo màng như nhau (áp suất, dòng, khoảng cách bia – đế, thời gian phún xạ,...) tuy nhiên sự định hướng phát triển của tinh thể V_2O_5 là khác nhau, trong đó tinh thể định hướng duy nhất theo mặt mạng (002) đối với đế ZnO:Al, theo mặt (211) đối với đế là $SnO_2:Sb$; còn đối với đế là ITO thì tinh thể định hướng theo mặt (222) và (400).
- Dựa vào công thức (4.1) và khoảng cách mặt mạng ta tính được độ không trùng mạng của các vật liệu V_2O_5 trên các đế ZnO:Al là 0,6%; $SnO_2:Sb$ là 0,32% (110), 0,63% (101), 0,2% (211) và đối với ITO là 0,03% đối với cả mặt mạng (222) và (400). Điều này cho thấy, ITO hợp mạng với V_2O_5 là tốt nhất.

6.2 KHẢO SÁT ỨNG SUẤT MÀNG

Một hệ quả trong việc tạo màng ở nhiệt độ phòng là sự xuất hiện ứng suất trong màng mỏng. Trong nhiều trường hợp, ứng suất, ứng suất này có thể dẫn đến sự phá hỏng cơ học đối với màng. Các ứng suất thường có trong màng mỏng là ứng suất nhiệt và ứng suất nội.

Trong màng mỏng V_2O_5 được phủ lên đế dẫn điện làm điện cực thường gây ra ứng suất nội nội ở màng – để tiến hành tạo màng ở nhiệt độ thấp, sự đóng góp nhiệt độ lắng đọng thấp thì sẽ dẫn đến kết quả tạo ra ứng suất nội. Ứng suất nội của màng bị ảnh hưởng đáng kể bởi sự bắn phá của hạt mang năng lượng. Trong màng mỏng kim loại, ở áp suất thấp có sự hỗ trợ plasma màng tạo ra có ứng suất nén, sự bắn phá của các hạt mang năng lượng tăng căng.

Một phương pháp thường dùng để xác định ứng suất màng, bao gồm cả màng epitaxy, được dựa trên cơ sở phương pháp nhiễu xạ tia X.

Nguyên tắc của phép đo này là tách sự biến đổi nhỏ của thông số mạng tinh thể. Ví dụ, màng đa tinh thể chứa ứng suất căng lưỡng trục đẳng hướng phân bố trên mặt xy ($\sigma_z = 0$). Màng sẽ co theo z một lượng bằng:

$$\varepsilon_z = -\frac{\nu}{Y}(\sigma_x + \sigma_y) = -\nu(\varepsilon_x + \varepsilon_y) \quad (6.3)$$

Đo khoảng cách mặt mạng a trong màng chứa ứng suất cũng như trong a_0 trong mạng khối không có ứng suất theo hướng z bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, ta có thể xác định được ε_z trực tiếp, tức là:

$$\varepsilon_z = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (6.4)$$

Vì $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_f$ nên:

$$\sigma_f = -\frac{Y}{2\nu} \left(\frac{a - a_0}{a_0} \right) \quad (6.5)$$

Xác định chính xác a là phức tạp vì vạch nhiễu xạ do kích thước hạt nhỏ, lệch mạng, tinh thể sinh đôi, biến dạng vi mô không đồng nhất,..

Theo định luật Bragg: $\lambda = 2a_0 \sin \theta$ nên tỷ số $\frac{(a - a_0)}{a_0}$ có thể viết:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \frac{\Delta \theta}{\text{tg} \theta} \quad (6.6)$$

Ở đó, λ - độ dài sóng tia X; θ - góc Bragg. Thông thường, với vạch bức xạ tia X từ $\text{Cu}_{k\alpha}$ có $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ và $\Delta \lambda \approx 0,00046 \text{ \AA}$, do đó $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \approx 0,003$ - có thể bỏ qua. Vì vậy:

$$\sigma_f = \frac{Y \Delta \theta}{2\nu \text{tg} \theta} \quad (6.7)$$

Trong đó, $\Delta\theta = \theta_0 - \theta$, với θ_0 là góc Bragg tương ứng với đỉnh phổ nhiễu xạ tia X, còn θ là góc Bragg tương ứng với hằng số mạng khối a.

Mặt khác ta biết : hệ số poisson $\nu = 0,27$.

Nếu $\sigma_f < 0$: ứng suất nén.

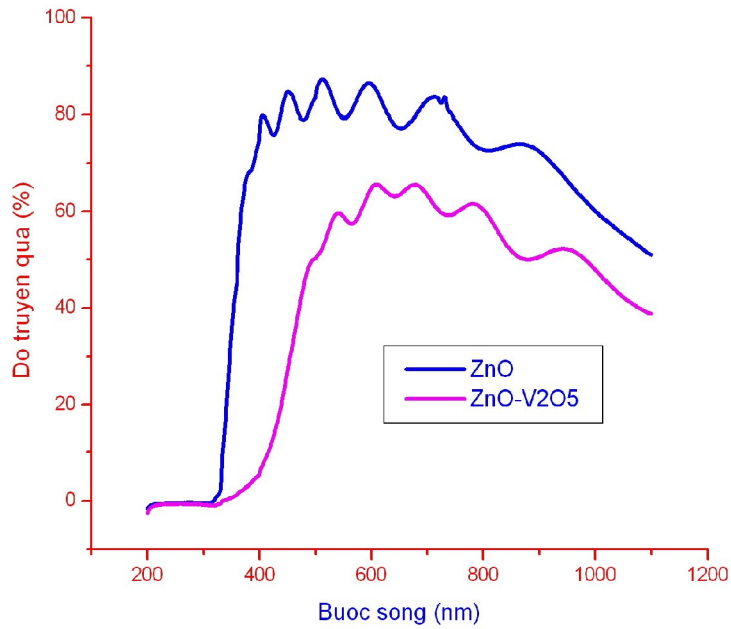
$\sigma_f > 0$: ứng suất căng. [1]

Bảng 6: Ứng suất của màng mỏng V_2O_5 đối với đế

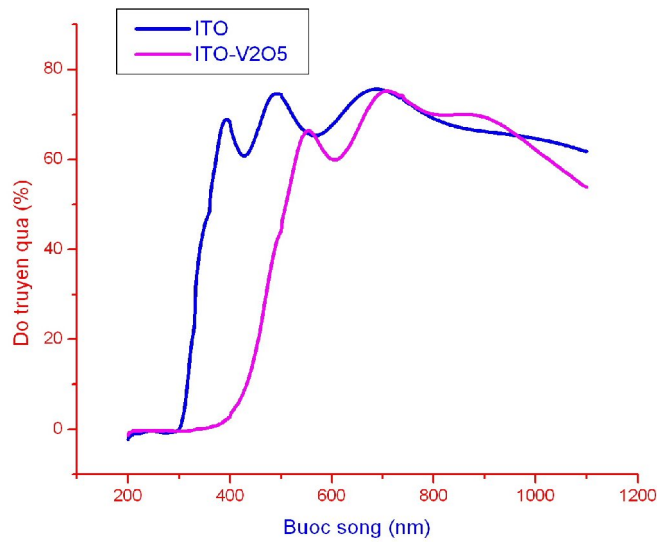
Kí hiệu	Mặt mạng		2 θ (độ)	θ (độ)	θ_0 (độ)	σ_f (pa)
	Màng	Đế				
V34	111	002	33,84	16,92	16,26	-0,07Y
V28	110	110	26,04	13,02	13,08	0,00838Y
	111	101	33,08	16,54	16,66	0,013Y
	020	211	51,24	25,62	25,62	0
T40	210	222	29,993	14,9965	14,72	-0,0333Y
	310	400	34,885	17,443	17,151	-0,03Y

Nhận xét: Từ bảng 6, ta nhận thấy rằng, ứng suất của màng với đế là ZnO:Al và ITO là ứng suất nén, màng với đế là SnO₂:Sb cho ứng suất là căng.

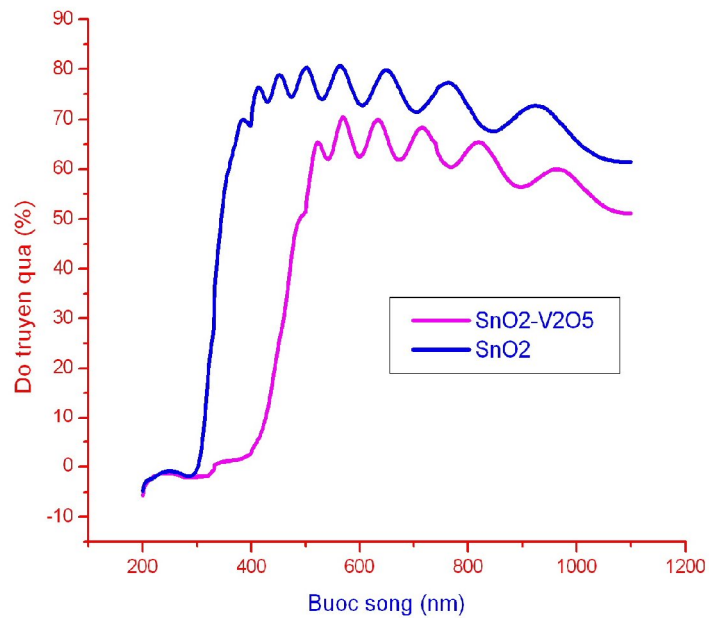
6.3 KHẢO SÁT PHỔ TRUYỀN QUA



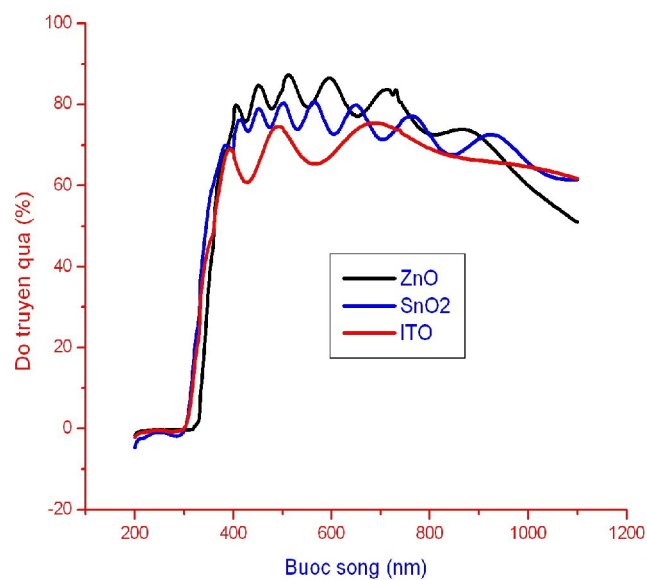
Hình 6. 6: Phổ truyền qua của các mẫu ZnO:Al trước và sau khi phủ màng mỏng V_2O_5 .



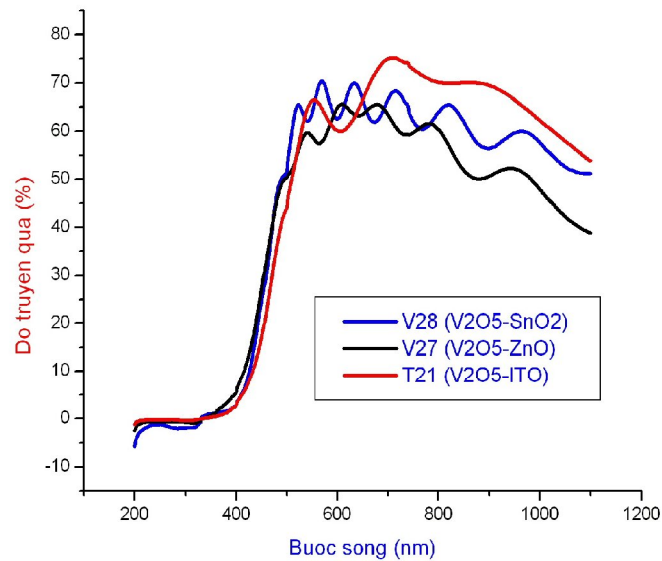
Hình 6. 7: Phổ truyền qua của ITO trước và sau khi phủ màng mỏng V_2O_5 .



Hình 6. 8: Phổ truyền qua của SnO₂:Sb trước và sau khi phủ màng mỏng V₂O₅.



Hình 6. 9: Phổ truyền qua của ZnO:Al; SnO₂:Sb và ITO được tạo ở các thông số tối ưu cho mỗi màng



Hình 6. 10: Phổ truyền qua của màng mỏng V_2O_5 được phủ trên các điện cực ZnO:Al; SnO₂:Sb và ITO ở cùng một điều kiện ($I = 0,2A$, $P = 3.10^{-3}$ torr, khoảng cách bia – đế : 5cm, $t = 20$ phút, $T_s = 30^{\circ}C$).

Nhận xét:

- Từ các phổ truyền qua ở hình 6.5, hình 6.6 và hình 6.7 ta nhận thấy rằng: khi phủ V_2O_5 lên thì tất cả các phổ truyền qua đều có cường độ giảm và bờ hấp thụ có xu hướng dịch về phía bước sóng dài so với phổ truyền qua của các màng trước khi phủ V_2O_5 . Điều này cho thấy, độ rộng vùng cấm của màng bị suy giảm và cấu trúc tinh thể của màng sau khi phủ bị bó chặt lại, hay nói cách khác là sau khi phủ các màng đều trở nên trạng thái tinh thể hơn lúc đầu, điều này thể hiện rõ qua cường độ các peak trong phổ X-ray cũng như qua công thức Lorentz-lorentz về mối liên hệ chiết suất n của vật liệu được xác định bởi sự phân cực của điện tử hóa trị và mật độ [6]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi\alpha_m}{3} \frac{N_A}{M} \rho \tag{6.8}$$

ở đó, α_m là hệ số phân cực của đipôn phân tử, N_A là hằng số Avogadro, M là khối lượng phân tử và ρ là mật độ khối của vật liệu.

Ở biểu thức (6.8), ta thấy mật độ khối của màng là một hàm phụ thuộc vào chiết suất $\rho = c \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f(n)$ (6.9), với c là hằng số.

Lấy đạo hàm biểu thức (6.9) theo n ta được $f'(n) = \frac{4cn}{(n^2 + 2)^2} > 0$, kết quả nhận được cho thấy ρ làm một hàm đồng biến theo chiết suất n . Vậy khi bậc tinh thể của màng tăng, ρ tăng, chiết suất của màng cũng tăng theo và ta rút ra độ truyền qua giảm khi bậc tinh thể tăng.

- Từ phổ truyền qua ở hình 6.8 và hình 6.9 ta nhận thấy một điều rằng: Sau khi phủ V_2O_5 lên các đế dẫn điện thì độ truyền qua của màng mỏng ITO là bị giảm ít nhất. Điều này có thể cho thấy sự thuận lợi khi dùng ITO làm điện cực cho linh kiện điện sắc (như cửa sổ thông minh, linh kiện hiển thị,..) trong ứng dụng của màng mỏng điện sắc V_2O_5 .

CHƯƠNG 7: KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN

Trong khóa luận này, chúng tôi đã chế tạo và khảo sát cấu trúc tinh thể của V_2O_5 phủ trên các điện cực trong suốt : ZnO:Al, SnO₂:Sb; ITO và thu được một số kết quả sau:

- *Thứ nhất:* Khảo sát sự thay đổi cấu trúc của màng mỏng V_2O_5 khi phủ lên các điện cực khác nhau cũng như sự hợp mạng, ứng suất đối với mỗi điện cực và nhận thấy rằng: Tinh thể V_2O_5 hợp mạng tốt với ZnO:Al và ITO và tốt nhất với ITO.
- *Thứ hai:* Dựa vào phổ truyền qua, ta nhận thấy: sau khi phủ lên các điện cực thì độ truyền qua giảm và bờ hấp thụ có xu hướng dịch chuyển về bước sóng dài. Điều này khẳng định rằng cấu trúc tinh thể bó chặt hơn so với trước khi phủ.[6]

Hướng phát triển và kiến nghị:

- Tiếp tục khảo sát kỹ lưỡng hơn về sự thay đổi cấu trúc khi thay đổi bề dày lớp đệm cũng như tính chất điện, tính chất quang và khảo sát lớp tiếp xúc bề mặt để có thể đưa ra kết luận chắc chắn hơn về lớp tiếp xúc là Ohmic hay Schottky.
- Khảo sát tính điện sắc của màng mỏng V_2O_5 trên các đế dẫn điện khác nhau này. Từ đó đưa ra sự tối ưu cho việc chọn lựa loại vật liệu làm điện cực trong các ứng dụng của màng điện sắc.
- **Kiến nghị:** Chế tạo và khảo sát màng ZnO:Al trên đế V_2O_5 nhằm mục đích là tăng tính dẫn điện cho điện cực.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

- [1] Nguyễn Hữu Chí, *Vật Lý Màng Mỏng*, Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM, 2007
- [2] Hoàng Lương Cường, Khóa luận tốt nghiệp đại học 2008, “ *Chế tạo màng mỏng vanadium pentoxit bằng phương pháp phun xạ magnetron D.C* ”
- [3] Trần Quang Hiền, Luận Văn Thạc Sĩ, “ *Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của màng mỏng vanadium pentoxit* ”.
- [3] Nguyễn Thị Ngọc Nhiên, Khóa luận tốt nghiệp đại học 2008, “ *Chế tạo bia và màng dẫn điện trong suốt ZnO:Ti bằng phương pháp phun xạ magnetron DC* ”
- [4] Lưu Đắc Ngọc Sơn, Khóa luận tốt nghiệp đại học 2007
- [5] Nguyễn Ngọc Thùy Trang, Khóa luận tốt nghiệp đại học 2005.
- [6] Lê Trần, *Tổng quan về màng quang xúc tác TiO₂*, Báo cáo chuyên đề 3, NCS chuyên ngành quang học, Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP HCM, tháng 08/2008.
- [7] Trần Cao Vinh, Luận án tiến sĩ vật lý, “ *Chế tạo màng dẫn điện trong suốt bằng phương pháp phun xạ magnetron* ”, Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên TP HCM, năm 2009.

Tiếng Anh

- [8] P. N. Kalu, D. Waryoba, A.D. Rollett, *Indexing-Xray-diffraction*, Spring 2005.
- [9] R.T. Rajendra Kumar, B. Karunagaran, V. Senthil Kumar, Y.L. Jeyachandran, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, *Structural properties of V₂O₅ thin films prepared by vacuum evaporation*, 6/2003.

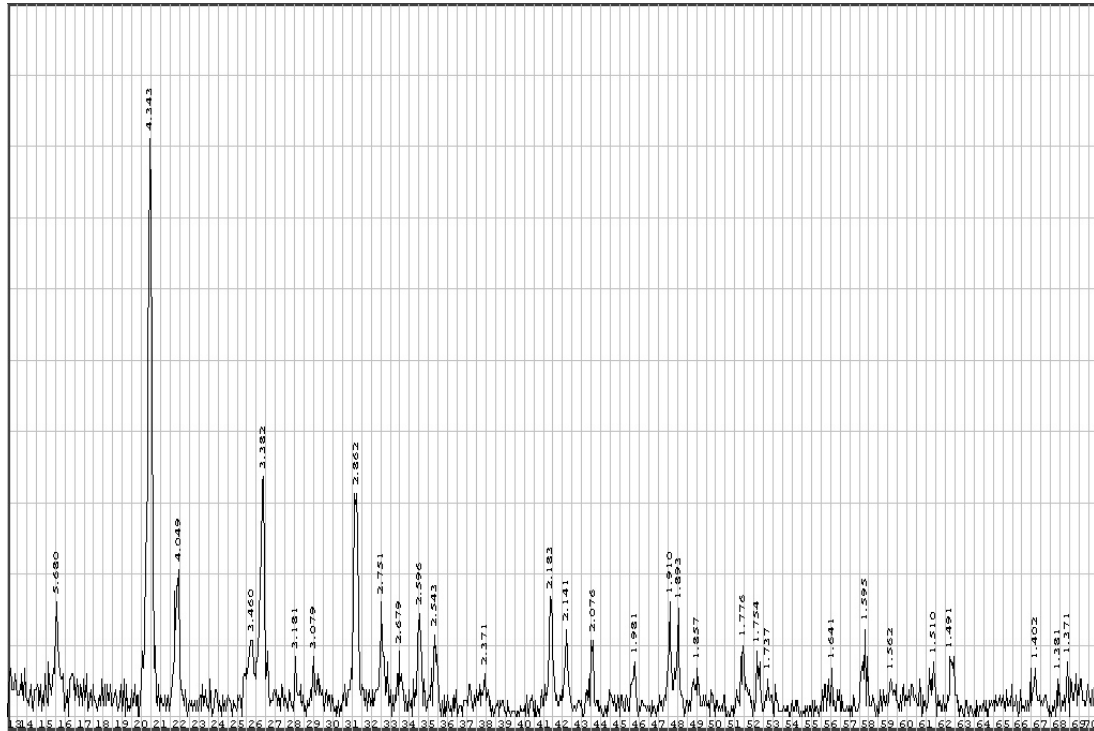
[10] C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, *electrochemical and structural properties of V_2O_5 thin films prepared by DC sputtering*, 9/2004.

[11] Zhiwen Chen, J.K.L. Lai, C.H. Shek, and Haydn Chen, *Synthesis and structural characterization of rutile SnO_2 nanocrystals*, 2003

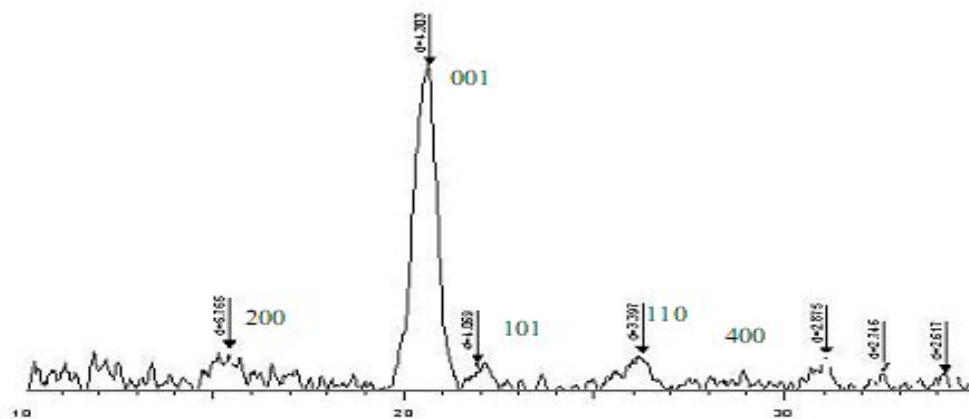
[12] M.K. Kennedy, F.E. Kruis a, H. Fissan, H. Nienhaus, A. Lorke, T.H. Metzger, *Effect of in-flight annealing and deposition method on gas-sensitive SnO_x films made from size-selected nanoparticles*, ScienceDirect, 2005.

PHỤ LỤC

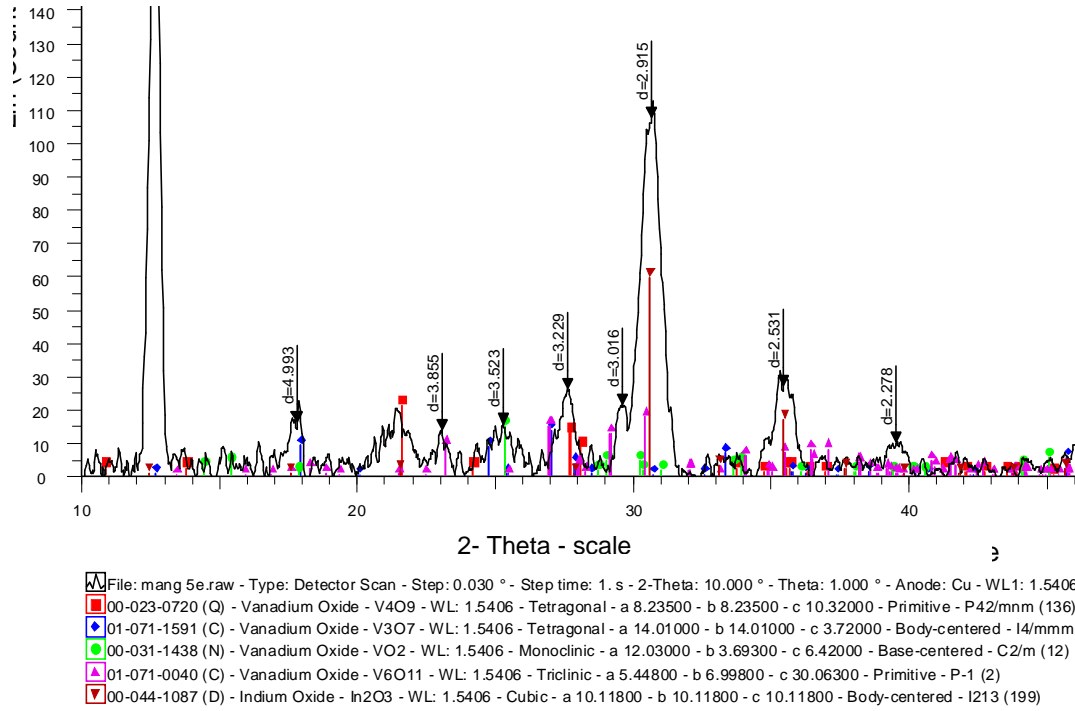
Phụ lục 1: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột V_2O_5 :



Phụ lục 2: Phổ nhiễu xạ tia X của màng mỏng V_2O_5 chế tạo bằng phương pháp bốc bay và ủ nhiệt trong không khí (Tác giả Trần Quang Hiền)



Hình a: Phổ nhiễu xạ tia X của màng V_2O_5 sau khi ủ nhiệt $350^{\circ}C$, 2 giờ trong không khí



Hình b: Phổ nhiễu xạ tia X của màng V_2O_5 sau khi ủ trong không khí ở nhiệt độ $300^\circ C$ trong thời gian 0,5 giờ.

Phụ Lục 3: Bảng các đỉnh phổ đặc trưng của V_2O_5

H	K	L	MULT	d(A)	2-theta(°)	H	K	L	MULT	d(A)	2-theta(°)
1	0	0	2	11.5190	7.669	4	0	0	2	2.8798	31.030
2	0	0	2	5.7595	15.372	0	1	1	4	2.7627	32.380
0	0	1	2	4.3730	20.291	1	1	1	8	2.6865	33.325
1	0	1	4	4.0883	21.721	3	1	0	4	2.6122	34.302
3	0	0	2	3.8397	23.146	2	1	1	8	2.4909	36.027
0	1	0	2	3.5640	24.964	4	0	1	4	2.4051	37.360
2	0	1	4	3.4828	25.555	5	0	0	2	2.3038	39.067
1	1	0	4	3.4048	26.152	3	1	1	8	2.2425	40.180
2	1	0	4	3.0307	29.449	4	1	0	4	2.2399	40.229
3	0	1	4	2.8853	30.969	0	0	2	2	2.1865	41.256

1 0 2 4 2.1481 42.027

2 0 2 4 2.0442 44.275

5 0 1 4 2.0382 44.410

4 1 1 8 1.9936 45.459

5 1 0 4 1.9348 46.923

6 0 0 2 1.9198 47.311

3 0 2 4 1.9000 47.834

0 1 2 4 1.8637 48.826

1 1 2 8 1.8398 49.504

0 2 0 2 1.7820 51.223

2 1 2 8 1.7732 51.496

5 1 1 8 1.7693 51.617

1 2 0 4 1.7611 51.877

6 0 1 4 1.7579 51.978

4 0 2 4 1.7414 52.506

2 2 0 4 1.7024 53.806

6 1 0 4 1.6902 54.225

.....

Ghi chú: Các dòng in đậm là các đỉnh phổ V_2O_5 xuất hiện trong đề tài này.