

L u l i thông tin c n thi t:

1. a ch t i:



2. Di n àn trao i: [www.myyagy.com/mientay](http://www.myyagy.com/mientay)

3. Liên h v i ng i qu n lí trang web:

Yahoo: [thanhlam1910\\_2006@yahoo.com](mailto:thanhlam1910_2006@yahoo.com)

Gmail: [frbwrthes@gmail.com](mailto:frbwrthes@gmail.com)

TRƯỜNG ĐH KHOA HỌC TỰ NHIÊN  
CAO HỌC KHÓA 19  
QUANG HỌC

BỘ MÔN: CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

ĐỀ TÀI:

KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT CỦA MÀNG AIN ĐƯỢC TẠO BẰNG PHƯƠNG  
PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON ĐIỆN MỘT CHIỀU

GV hướng dẫn: TS Lê Trấn

HV thực hiện: Tô Lâm Viễn Khoa



# I. GIỚI THIỆU VỀ MÀNG AIN:

## 1. Tổng quan:

Màng AIN (Aluminum Nitride - Nhôm nitric) có thành phần chính là nhôm được pha tạp với nitor, được phát minh vào năm 1977. Tuy nhiên việc ứng dụng rộng rãi nó chỉ bắt đầu từ giữa thập niên 80.

Màng AIN có rất nhiều đặc tính phù hợp có thể sử dụng trong các thiết bị điện và quang điện như:

- Cứng
- Bề rộng vùng trống rộng (khoảng 5,9 đến 6,2 eV)
- Chiết suất lớn (xấp xỉ bằng 2), trong suốt trong vùng khả kiến.
- Tính chất nhiệt và hóa học ổn định, hệ số nở vì nhiệt thấp.
- Dẫn nhiệt tốt ( $180 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), nhiệt độ nóng chảy cao.
- Là một điện môi tốt (hằng số điện môi lớn và điện trở cao)

## 2. Ứng dụng:

- Lớp điện môi trong các thiết bị lưu trữ quang học
- Sử dụng trong các thiết bị quang điện tử
- Che phủ các loại bề mặt: thiết bị cảm biến sóng âm, thiết bị dùng sóng viba.
- Bộ lọc sóng radio. trong điện thoại di động.
- Dùng trong chế tạo các transistor...

## 3. Chế tạo:

Màng AIN có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như: bốc bay hóa học, bắn phá bằng tia ion, phún xạ magnetron...

Trong đề tài này, màng AIN sẽ được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron sử dụng điện 1 chiều (DC reactive magnetron sputtering) vì các ưu điểm sau:

- Có thể tạo ra màng diện tích rộng với cấu trúc đa tinh thể ở nhiệt độ thấp (có thể là nhiệt độ phòng)
- Màng tạo ra có chất lượng tốt, đồng đều.
- Có thể tạo ra màng đa tinh thể hoặc vô định hình đều được.

Như vậy, có thể thấy bằng phương pháp phún xạ Magnetron, ta có thể tạo ra các loại màng AIN có tính chất khác nhau, tùy thuộc vào điều kiện thực hiện. Đề tài này tập trung nghiên cứu sự thay đổi của cấu trúc, chiết suất và độ rộng vùng trống của màng AIN trong những điều kiện khác nhau về áp suất, điện thế làm việc, công suất từ trường, thời gian làm việc...

## II. THỰC NGHIỆM:

### 1. Chuẩn bị và tiến hành:

- Bia: sử dụng bia là một đĩa nhôm đường kính 2,54 cm, dày 0,317 cm, độ tinh khiết 99,99%.
- Khí làm việc được sử dụng ở đây là Ar (99,99999%) và Ar + N<sub>2</sub> (99,9999%) hoặc Ar + N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (pha tạp)
- Để được sử dụng ở đây là đế thủy tinh được làm sạch trong acetone và bằng sóng siêu âm
- Áp suất trước khi làm việc vào khoảng 10<sup>-6</sup> mbar.
- Đầu tiên, đưa khí Ar vào trong buồng chân không trong thời gian khoảng 20 phút để làm sạch phá hủy các lớp oxit ở bề mặt (do nhôm thường có một lớp Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> che phủ trên bề mặt).
- Sau đó, bơm thêm khí N<sub>2</sub> vào theo tỉ lệ áp suất với Ar là 1/5. Một lớp màng điện môi AlN<sub>x</sub> sẽ được tổng hợp trên đế. Nếu bơm thêm N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> thì sẽ tạo ra màng AlNO.
- Bề dày của lớp màng này sẽ thay đổi tùy thuộc vào cường độ dòng điện đi qua bia (cathode).
- Nhiệt độ thực hiện được giữ ổn định ở 323 K.

### 2. Mẫu khảo sát:

Bằng phương pháp phún xạ Magnetron, ta tạo ra 4 mẫu được chế tạo ở những điều kiện khác nhau (xem bảng II.1)

Sample	Deposition time (min.)	Voltage (Volts)	Power (Watts)	Pressure (x 10 <sup>-3</sup> mbar)		
				P <sub>Ar</sub>	P <sub>Ar+N<sub>2</sub></sub>	P <sub>Ar+N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></sub>
1	10	300	150	9.3	12.5	*/
2	15	300	120	9.5	12.2	*
3	15	300	60	9.4	10.3	11.9
4	10	370	200	26.6	28.9	*

Bảng II.1: Điều kiện chế tạo các mẫu khảo sát.

Cụ thể:

- Mẫu 1: thời gian thực hiện là 10 phút, điện thế cathode là 300 V, công suất từ trường là 150 W, áp suất khí Ar + N<sub>2</sub> là khoảng 12,5.10<sup>-3</sup> mbar, không lẫn O<sub>2</sub>.
- Mẫu 2: thời gian thực hiện là 15 phút, điện thế cathode là 300 V, công suất từ trường là 120 W, áp suất khí Ar + N<sub>2</sub> là khoảng 12,2.10<sup>-3</sup> mbar, không lẫn O<sub>2</sub>.

- Mẫu 3: thời gian thực hiện là 15 phút, điện thế cathode là 300 V, công suất từ trường là 60 W, áp suất khí Ar + N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> là khoảng  $10,3 \cdot 10^{-3}$  mbar

- Mẫu 4: thời gian thực hiện là 10 phút, điện thế cathode là 370 V, công suất từ trường là 200 W, áp suất khí Ar + N<sub>2</sub> là khoảng  $28,9 \cdot 10^{-3}$  mbar, không lẫn O<sub>2</sub>.

**Để khảo sát tính chất của các mẫu này, cần sử dụng một số phương pháp:**

- Khảo sát cấu trúc của mẫu: sử dụng nhiễu xạ tia X bằng thiết bị Phillips X'Pert (dương cực bằng đồng, bức xạ K $\alpha$ , bước sóng 1,54 Å)

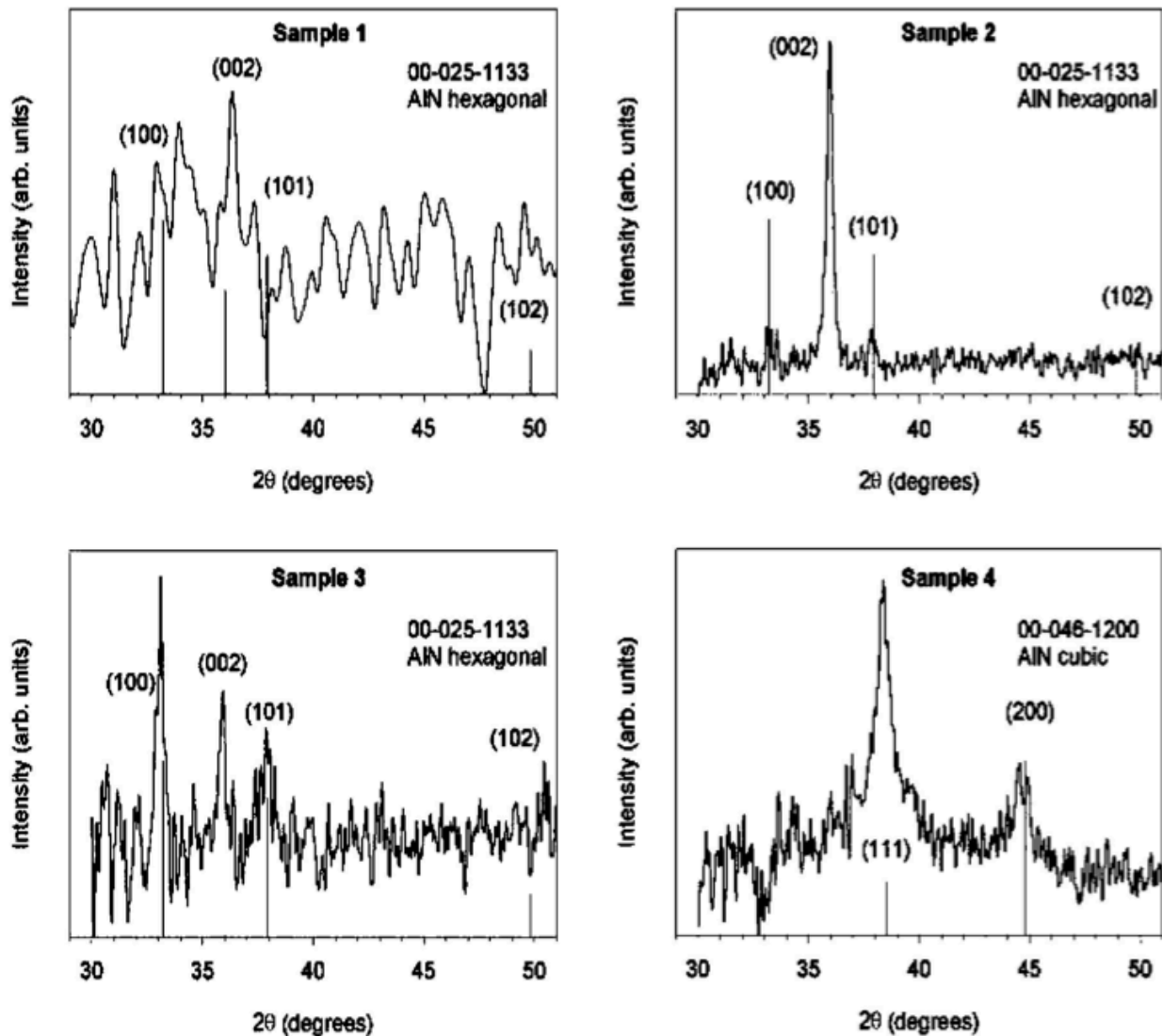
- Khảo sát chiết suất và độ rộng vùng trống: Phép đo elip

- Khảo sát nồng độ các chất có trong mẫu: Quang phổ XPS

### III. BIỆN LUẬN KẾT QUẢ:

#### 1. Sự thay đổi cấu trúc tinh thể:

Kết quả khảo sát phổ nhiễu xạ tia X của 4 mẫu như sau:



Hình III.1: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu 1, 2, 3, 4 được đo ở góc nhiễu xạ 2θ

Kết quả trên cho phép ta có một số nhận xét sau:

- Mẫu 1: các đỉnh không rõ ràng (khá rộng) cho thấy mẫu này chưa có cấu trúc tinh thể. Điều này có thể được lí giải là do màng được tạo ra trong thời gian ngắn nên còn mỏng. Tuy nhiên, một số đỉnh như (100), (002) cho thấy nếu dày hơn nữa, cấu trúc tinh thể sẽ xuất hiện và có dạng lục lăng.

- Mẫu 2: Các đỉnh xuất hiện ở các vị trí 33,1; 35,9; 37,8 và 49,8 là tương ứng với các mặt đối xứng (100), (002), (101) và (102) ứng với cấu trúc tinh thể dạng lục lăng ( $a = 3,11 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,97 \text{ \AA}$ ). Đỉnh cao nhất nằm ở 35,9 cho thấy rằng mẫu này có phân bố dọc theo trục c.

- Mẫu 3: Các đỉnh xuất hiện ở các vị trí 33,1; 35,9; 37,8 tương ứng với các mặt đối xứng (100), (002), (101) cũng cho thấy mẫu này có cấu trúc tinh thể dạng lục lăng tương tự như mẫu 2. Tuy nhiên, đỉnh cao nhất nằm ở 33,1 cho thấy mẫu 3 có phân bố dọc theo trục a.

- Mẫu 4: Các đỉnh xuất hiện ở 38,5 và 44,7 tương ứng với các mặt đối xứng (111) và (200). Như vậy, mẫu này cũng có cấu trúc tinh thể nhưng lại là dạng lập phương. Đỉnh cao nhất là 38,5 cho thấy rằng cấu trúc tinh thể được phân bố dọc theo mặt đối xứng (111).

Như vậy, với những điều kiện chế tạo ban đầu khác nhau, các mẫu đã có những cấu trúc tinh thể khác nhau. Điều này có thể được giải thích như sau:

- Các tính chất hình thái của màng AlN được tạo bởi phún xạ phụ thuộc vào động năng của các hạt bay đến và mức độ che phủ của các nguyên tử trên bề mặt đế. Ở áp suất thấp, các nguyên tử có đủ năng lượng để tạo nên các lớp AlN có cấu trúc dạng lục lăng (như ở mẫu 2, 3). Đối với mẫu 4, do điều kiện áp suất khá cao (gấp đôi các mẫu còn lại) nên chỉ có thể tạo ra dạng lập phương.

- Các mẫu 2 và 3 có điều kiện áp suất gần như nhau nhưng lại tạo ra 2 cấu trúc tinh thể phân bố dọc theo 2 trục khác nhau. Điều này có thể giải thích là do ở mẫu 3, khí làm việc có pha lẫn thêm  $O_2$ . Chính sự có mặt của khí oxi đã cạnh tranh với khí nitor, làm tăng thêm tính vô định hình cho màng AlN.

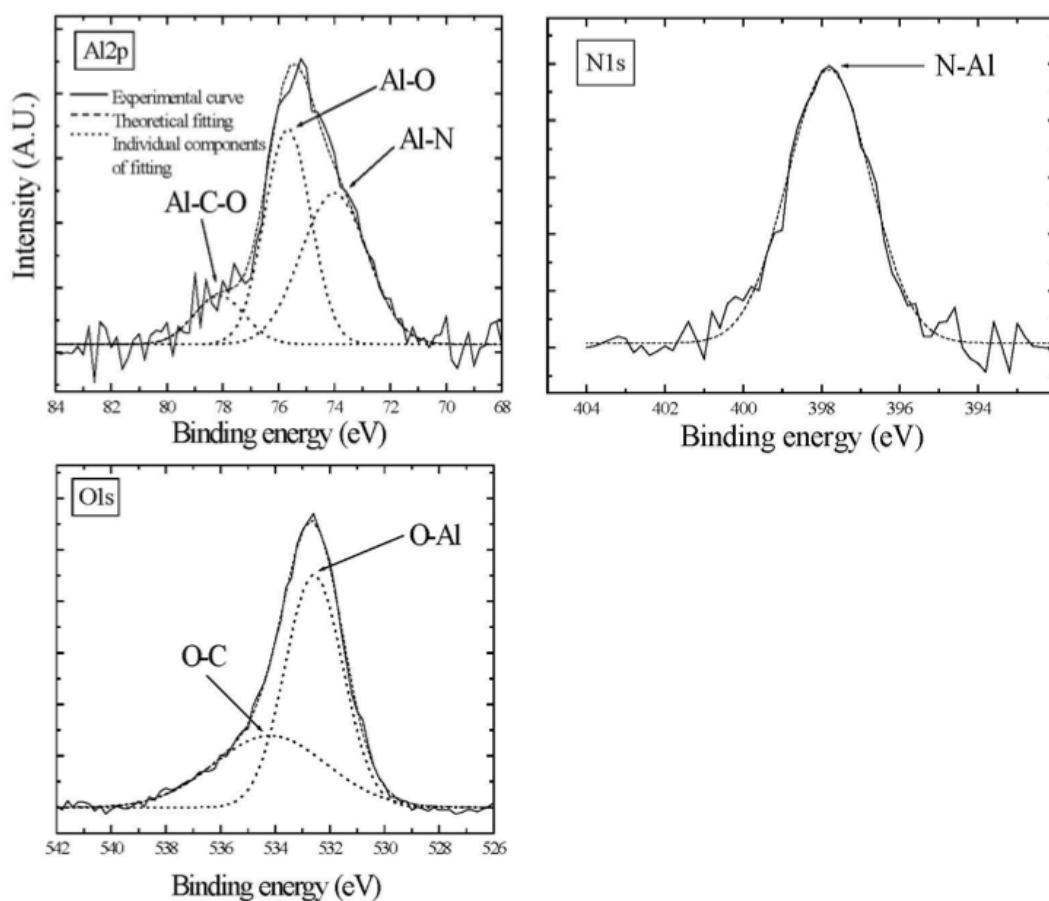
## **2. Ảnh hưởng của $O_2$ đối với cấu trúc tinh thể của màng:**

Bằng cách sử dụng phương pháp phổ XPS để khảo sát bề mặt của màng AlN ở mẫu 4, ta sẽ nghiên cứu về ảnh hưởng của tạp chất  $O_2$  đối với việc tạo màng và cấu trúc tinh thể của màng.

Có thể thấy ngay trên màng AlN ở mẫu 4 xuất hiện các loại liên kết sau: Al-O (73,9 eV), Al-N (75,6 eV), Al-C-O (78,1 eV), N-Al (397,8 eV), O-Al (532 eV), O-C (534,1 eV) (Hình III.2)

Bảng III.1 thể hiện tỉ lệ của các liên kết đối với nguyên tố Al2p. Qua đó, ta thấy ngay tỉ lệ của Al-N và Al-O là gần như ngang nhau (44,6% và 44,2%), trong khi đó, Al-C chiếm tỉ lệ rất nhỏ (11,06%)





Hình III.2: Phổ XPS của mẫu 4 dành cho các điện tử Al2p, N1s và O1s.

<b>Al2p</b>	
<b>COMPONENT</b>	<b>PERCENTAGE (%)</b>
<b>Al-N</b>	<b>44.6</b>
<b>Al-O</b>	<b>44.2</b>
<b>Al-C-O</b>	<b>11.06</b>

Bảng III.1: Tỷ lệ các liên kết xuất hiện đối với nguyên tố Al2p.

Trước hết, ta giải thích vì sao có sự xuất hiện của O và C trong bề mặt mẫu 4 mặc dù mẫu 4 được tạo ra trong môi trường Ar (99,99%) và không bị oxi hóa. Đó là do điều kiện thí nghiệm không thể tạo ra chân không tuyệt đối (sử dụng máy bơm chân không) nên O<sub>2</sub> còn sót lại trong buồng chân không. Ngoài ra còn có C cũng sót lại nhưng được xem là tạp chất (nồng độ nhỏ). Do vậy, liên kết Al-C-O chiếm tỷ lệ khá nhỏ.

Mặc dù quá trình phún xạ là tạo ra màng AlN (tức liên kết Al-N) nhưng vẫn xuất hiện một lượng lớn các liên kết Al-O ở bề mặt của màng. Ta có thể giải thích điều này như sau:

- Khi quan sát ở mức độ vi cấu trúc, ta thấy khí oxy dư có thể phản ứng với nhôm để tạo thành một lớp  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (có cấu trúc vô định hình). Trên lớp  $\text{Al}_2\text{O}_3$  này, lớp AlN mới được tạo ra.

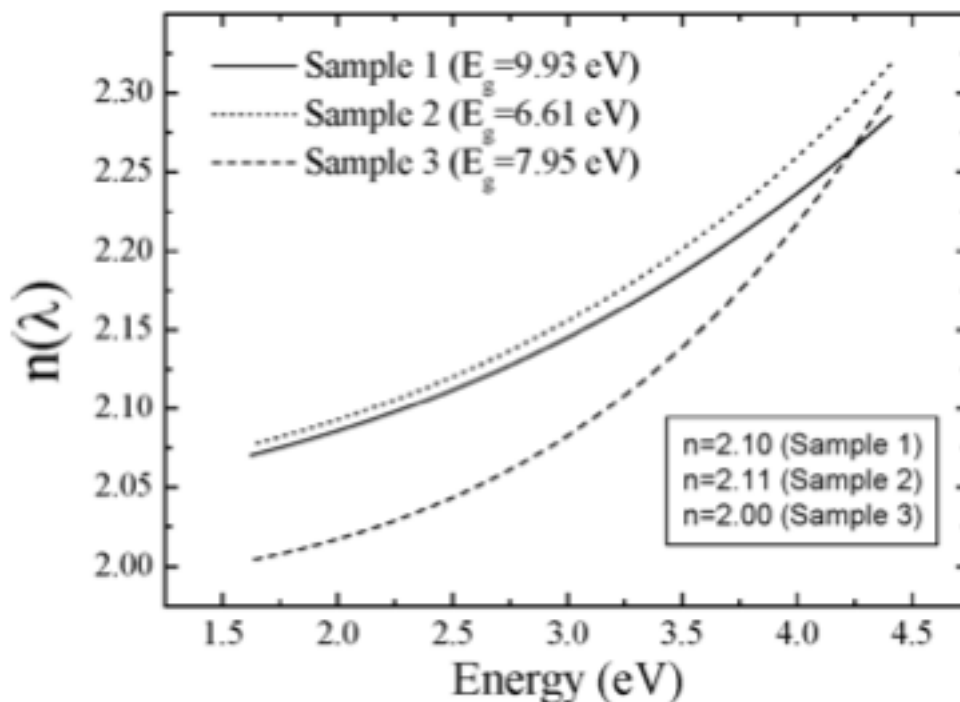
- Theo nhiệt động lực học, phản ứng tạo ra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dễ diễn ra hơn phản ứng tạo AlN.

Lớp oxit này có cấu trúc vô định hình sẽ gây ra lỗi trong quá trình tạo ra màng AlN. Điều này dẫn đến cấu trúc tinh thể của mẫu 4 chỉ có thể đạt được ở mức dạng lập phương (bên cạnh các yếu tố khác...)

Từ đây, ta có thể giải thích được lí do cấu trúc tinh thể của mẫu 3 khác biệt với mẫu 2. Do mẫu 3 được tạo trong môi trường khí hỗn hợp  $\text{Ar} + \text{N}_2 + \text{O}_2$  nên lớp  $\text{Al}_2\text{O}_3$  được tạo ra sẽ dày hơn, thậm chí còn xuất hiện lớp AlNO. Các lớp này cũng gây ra lỗi trong quá trình tạo màng, tuy nhiên, do điều kiện thực hiện phù hợp hơn mẫu 4 (áp suất thấp, thời gian dài) nên màng vẫn giữ được cấu trúc tinh thể dạng lục lăng (phân bố theo trục a).

### **3.Sự thay đổi của chiết suất:**

Bằng cách sử dụng phương pháp đo ellipsometry trên các mẫu từ 1 đến 3, ta thu được một đồ thị thể hiện mối liên hệ giữa chiết suất và năng lượng photon đối với 3 mẫu (Hình III.3)



Hình III.3: Đồ thị thể hiện sự liên hệ giữa chiết suất và năng lượng photon đối với 3 mẫu.

Nhìn vào đồ thị, ta có thể thấy ngay là chiết suất tăng theo năng lượng (ngược biến với bước sóng). Tuy nhiên, mức độ phụ thuộc của các mẫu là khác nhau. Đường biểu diễn của mẫu 3 cong hơn cho thấy sự phụ thuộc phức tạp. Điều này được giải thích là do mẫu 3 có thêm lớp oxit ở phía ngoài.

Trong đó nếu ta lấy ở mức 2,3 eV tức là tương ứng với bước sóng 533 nm (màu vàng) thì chiết suất của các mẫu lần lượt là  $n = 2.10$ ;  $n = 2.11$  và  $n = 2.00$ . Một số nghiên cứu đã cho thấy: sự thay đổi của  $N_2$  trong hỗn hợp khí sẽ có thể dẫn đến sự thay đổi chiết suất. Kiểm chứng lại với kết quả thí nghiệm và bảng II.2, ta thấy hợp lý. Đối với 2 mẫu đầu, áp suất  $N_2$  không khác biệt nhiều, trong khi mẫu thứ 3 có áp suất  $N_2$  thấp hơn.

**Kết luận:** với những điều kiện khác nhau về áp suất và khí làm việc thì chiết suất của màng là khác nhau.

#### **4.Sự thay đổi độ rộng vùng cấm:**

Bảng III.2 thể hiện độ rộng vùng cấm của 3 mẫu từ 1 đến 3 được xác định bằng phương pháp đo elip. Cần nhớ rằng độ rộng vùng cấm của màng AlN thường nằm trong khoảng từ 5,9 đến 6,2 eV.

Mẫu	$E_g$ (eV)
1	9,9
2	6,6
3	7,95

*Bảng III.2 Độ rộng vùng cấm của các mẫu từ 1 đến 3 tính toán được.*

Như vậy, độ rộng vùng cấm của mẫu 1 là  $E_g = 9,9$  eV nằm rất xa khoảng này. Trong khi đó độ rộng vùng cấm của mẫu 2 là 6,6 eV gần khoảng này, độ rộng vùng cấm của mẫu 3 (7,95 eV) thì cao hơn một ít.

Ta có thể giải thích sự khác biệt này như sau:

- Đối với mẫu 1, do chưa tạo được cấu trúc tinh thể, đồng thời bề mặt gồ ghề và lớp oxit ở trên bề mặt đã làm ảnh hưởng đến phép đo. Giá trị đo được nằm rất gần với giá trị độ rộng vùng cấm của hợp chất  $AlO_x$ , nhất là  $Al_2O_3$ .

- Đối với mẫu 3, sở dĩ độ rộng vùng cấm cao hơn mức bình thường nhưng không nhiều là do sự xuất hiện của khí oxi trong quá trình tạo màng, làm mở rộng vùng cấm.

## **IV.KẾT LUẬN:**

Như vậy, thông qua các kết quả thực nghiệm, cho phép chúng ta kết luận một số điều sau về màng AlN được tạo ra bằng phương pháp phún xạ Magnetron:

Các điều kiện tạo màng về áp suất, điện thế, công suất đặc biệt là hỗn hợp khí làm việc ảnh hưởng đến các tính chất của màng: cấu trúc, chiết suất và độ rộng vùng cấm.

Trong quá trình tạo màng AlN, bao giờ cũng có một lớp oxit che phủ bên ngoài, có thể gây ảnh hưởng đến các tính chất của màng. Tùy vào nhu cầu sử dụng mà ta có thể hạn chế lớp oxit này (màng AlN) hoặc gia tăng nó (màng AlNO).

## **V.THAM KHẢO:**

**M. García-Méndez; S. Morales-Rodríguez; R. Machorro and W. De La Cruz** - Characterization of ALN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering (2007)

**Andrzej Stafiniak et al** - Properties of AlN<sub>x</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering (2009)

<http://accuratus.com/alumni.html>