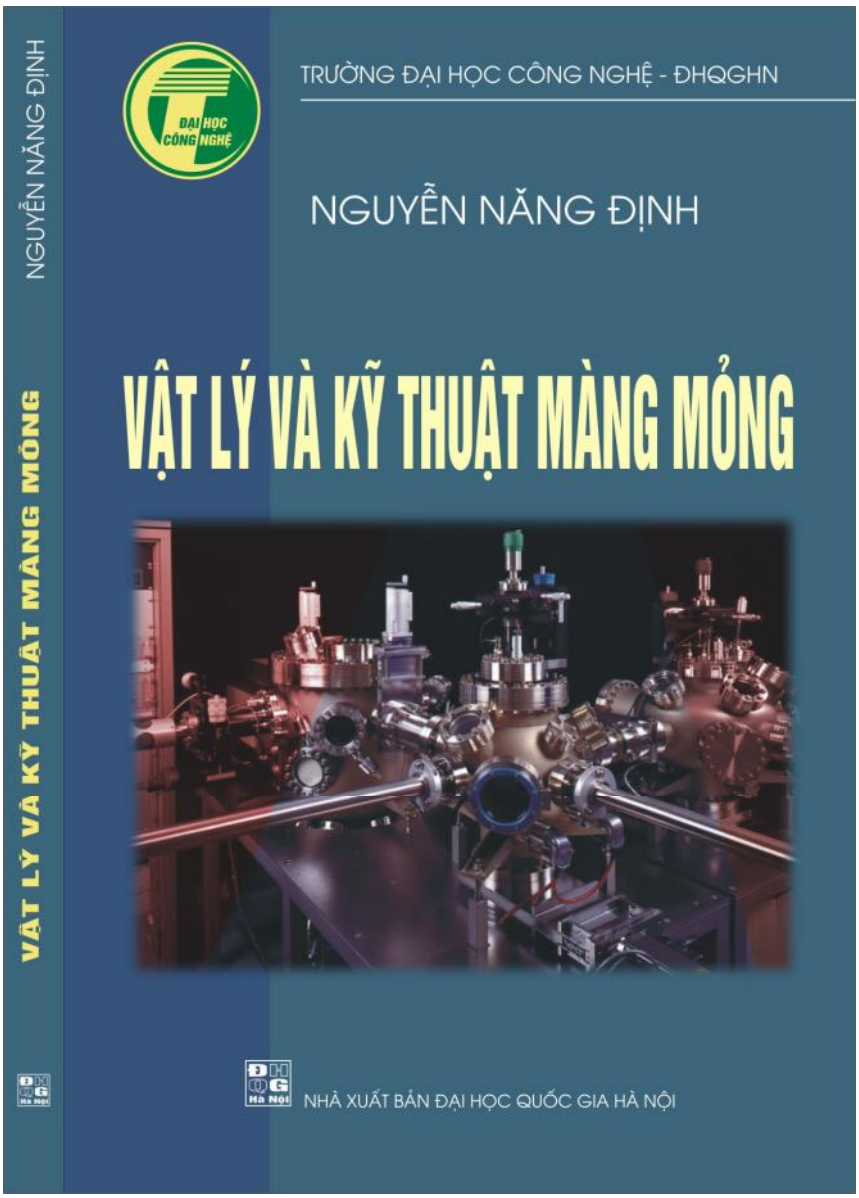

NGUYỄN NĂNG ĐỊNH
VẬT LÝ VÀ KỸ THUẬT MÀNG MỎNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ - ĐHQGHN
NGUYỄN NĂNG ĐỊNH
VẬT LÝ VÀ KỸ THUẬT MÀNG MỎNG
NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

Mục lục

Lời nói đầu **v**
Chương 1. Nhập môn vật lý và kỹ thuật màng mỏng 1
1.1. Giới thiệu chung **1**
1.1.1. Phương pháp lắng đọng pha hơi hoá học (CVD) 2
1.1.2. Phương pháp hoá, hoá lý kết hợp 3
1.2. Phương pháp bay hơi vật lý (PVD) **3**
1.2.1. Các khái niệm và đại lượng cơ bản 3
1.2.2. Kỹ thuật chân không và công nghệ màng mỏng 15
1.2.3. Phún xạ 19
Chương 2. Động học chất khí 23
2.1. Ý nghĩa vật lý của áp suất và nhiệt độ chất khí **23**
2.2. Các hàm phân bố của phân tử **25**
2.3. Tần số va chạm của phân tử với bề mặt **29**
2.4. Quãng đường tự do của phân tử khí **32**
2.5. Một số tính chất **35**
2.5.1. Nhiệt dung của hệ khí hai nguyên tử 35
2.5.2. Khuếch tán 37
2.5.3. Độ nhớt 38
2.5.4. Độ dẫn nhiệt 42
2.6. Dòng khí **43**
2.6.1. Chế độ dòng khí 43
2.6.2. Dòng khí trong chế độ nhớt 44
2.6.3. Dòng khí trong chế độ Kudsen- Dòng phân tử 45
2.6.4. Độ dẫn của cấu trúc dẫn khí 47
Chương 3. Hấp phụ và ngưng tụ 49
3.1. Hấp phụ khí **51**
3.1.1. Vì sao khí hấp phụ ? 51
3.1.2. Thời gian lưu trú 53

3.1.3. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir **54**
3.1.4. Epitaxy lớp nguyên tử **57**
3.2. Áp suất hơi **62**
3.2.1.Áp suất hơi hoạt tính nhiệt **62**
3.2.2.Áp suất hơi của các nguyên tố **63**
3.2.3. Áp suất hơi của hợp kim và hợp chất **68**
3.3. Ngưng tụ từ pha hơi **71**
3.3.1. Ngưng tụ từ pha hơi đơn nhất **71**
3.3.2. Ngưng tụ các hợp chất bảo toàn hợp thức **73**
3.3.3. Hoá hơi nhanh các hợp chất dễ phân ly **74**
3.3.4. Đồng bay hơi – phương pháp "Ba nhiệt độ" **75**
3.3.5. Bốc bay phản ứng **77**
Chương 4. Vật lý và kỹ thuật chân không cao 79
4.1. Một số loại bơm chân không **79**
4.1.1. Bơm cơ học **80**
4.1.2. Bơm khuếch tán **86**
4.2. Nguyên lý chân không **89**
4.2.1. Tốc độ bơm **89**
4.2.2. Dòng hút khí **93**
4.2.3. Độ dẫn của hệ chân không **95**
4.3. Đặc tính chung của hệ chân không **96**
4.3.1. Các khái niệm động học cơ bản **96**
4.3.2. Các hiện tượng khử hấp phụ, nhả khí và thẩm thấu **101**
4.3.3. Đo chân không và đơn vị áp suất **102**
Chương 5. Lý thuyết bốc bay chân không 107
5.1. Tốc độ bốc bay **107**
5.1.1. Phương trình Hertz-Knudsen **107**
5.1.2. Bốc bay tự do - sự thoát phân tử **109**
5.1.3. Các cơ chế bốc bay **111**
5.2. Phân bố phân tử bốc hơi theo các hướng **116**

5.2.1. Định luật phân bố côsin **116**
5.2.2. Phân bố phân tử bốc bay từ nguồn điểm **120**
5.3. Phân bố màng mỏng theo chiều dày **122**
5.3.1. Nguồn diện tích nhỏ và nguồn điểm **122**
5.3.2. Nguồn hình tròn và nguồn đĩa **124**
Chương 6. Chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật chân không 131
6.1. Bốc bay nhiệt **131**
6.1.1. Giới thiệu chung **131**
6.1.2. Nguồn bốc bay bằng dây và lá kim loại **134**
6.1.3. Nguồn bốc bay cho vật liệu thăng hoa **138**
6.1.4. Chén bốc bay và vật liệu chén **139**
6.2. Bốc bay chùm tia điện tử **144**
6.2.1. Ưu điểm của phương pháp **145**
6.2.2. Cấu hình súng điện tử và vật liệu bốc bay tương ứng **145**
6.3. Bốc bay bằng laser xung **158**
6.3.1. Nguyên lý hoạt động và quá trình vật lý **158**
6.3.2. Chế tạo màng mỏng đúng hợp thức **160**
6.4. Epitaxy chùm phân tử (MBE) **161**
6.4.1. Mô tả thiết bị **161**
6.4.2. Chế tạo màng mỏng tinh thể chất lượng cao **164**
Chương 7. Phương pháp phún xạ 167
7.1. Lý thuyết về phóng điện phún xạ **167**
7.1.1. Thiết bị và các phương pháp phún xạ **167**
7.1.2. Mật độ dòng và điện thế trong phún xạ **172**
7.1.3. Phóng điện phún xạ **184**
7.2. Chế tạo màng mỏng bằng phương pháp phún xạ **194**
7.2.1. Ưu điểm và nhược điểm của phương pháp phún xạ **195**
7.2.2. Cơ chế phún xạ **195**
7.2.3. Hiệu suất phún xạ **197**

7.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng lên tốc độ lắng đọng **200**
7.2.5. Các loại bia phún xạ **203**
Chương 8. Các phương pháp phân tích đặc trưng màng mỏng 205
8.1. Giới thiệu các phương pháp phân tích đặc trưng màng mỏng **205**
8.2. Các phương pháp xác định chiều dày màng mỏng **208**
8.2.1. Phương pháp đo biên dạng bằng đầu dò hình kim **208**
8.2.2. Phương pháp đo dao động thạch anh **208**
8.2.3. Phương pháp hiển vi giao thoa **210**
8.2.4. Màng mỏng quang học đa lớp **211**
8.3. Phân tích cấu trúc bề mặt bằng hiển vi điện tử quét và lực nguyên tử **217**
8.4. Phân tích cấu trúc tinh thể **218**
8.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X **218**
8.4.2. Phương pháp phổ kế quang điện tử tia X (XPS) **221**
8.4.3. Vật liệu và linh kiện điện sắc **222**
8.5. Phương pháp nghiên cứu tính chất quang **226**
8.5.1. Phổ truyền qua và phản xạ **226**
8.5.2. Ellipsomet **227**
8.5.3. Màng mỏng nhiệt sắc và chuyển mạch nhiệt – quang **228**
8.6. Phương pháp nghiên cứu tính chất điện **232**
8.6.1. Phương pháp đo điện trở vuông **232**
8.6.2. Phương pháp bốn mũi dò **234**
8.6.3. Điot phát quang hữu cơ **235**
Tài liệu tham khảo 239

Lời nói đầu

"Vật lý và kỹ thuật màng mỏng" là môn học cơ sở của ngành Vật lý kỹ thuật thuộc Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội. Giáo trình "Vật lý và kỹ thuật màng mỏng" được biên soạn nhằm phục vụ giảng dạy và học tập trong Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nanô, Trường Đại học Công nghệ. Giáo trình giúp sinh viên củng cố và nắm vững các kiến thức cơ bản về kỹ thuật chân không, công nghệ chế tạo màng mỏng và các phương pháp phân tích đặc trưng của màng mỏng. Giáo trình gồm tám chương:

Chương 1. Nhập môn vật lý và kỹ thuật màng mỏng
Chương 2. Động học chất khí
Chương 3. Hấp phụ và ngưng tụ
Chương 4.Vật lý và kỹ thuật chân không cao
Chương 5. Lý thuyết bốc bay chân không
Chương 6. Chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật chân không
Chương 7. Phương pháp phún xạ
Chương 8. Các phương pháp phân tích đặc trưng màng mỏng

Giáo trình còn nhằm mục đích phục vụ các đối tượng học tập và nghiên cứu về vật lý chân không và công nghệ vật liệu trong các ngành kỹ thuật thuộc các trường đại học thuộc khoa học tự nhiên, bách khoa, công nghệ của cả nước. Trong giáo trình có nhiều dữ liệu tin cậy, cập nhật có thể làm tài liệu tra cứu, tham khảo cho các học viên cao học, nghiên cứu sinh hay các kỹ sư, kỹ thuật viên làm việc tại các cơ sở sản xuất công nghiệp có liên quan đến kỹ thuật chân không và công nghệ nói chung, đặc biệt là công nghệ vật liệu và linh kiện dưới dạng màng mỏng.

Mặc dù sách và tài liệu tham khảo về vật lý và công nghệ màng mỏng trên thế giới là vô cùng phong phú cả về số lượng và chất lượng, ở nước ta tài liệu bằng tiếng Việt về lĩnh vực này còn rất hạn chế. Giáo trình này được biên soạn trên cơ sở đúc kết kinh nghiệm nghiên cứu khoa học và giảng dạy về vật lý và kỹ thuật màng mỏng của bản thân tác giả. Hy vọng rằng nó sẽ có tác dụng hữu ích, góp phần thực hiện chủ trương xây dựng Trường Đại học Công nghệ trở thành một trường đại học nghiên cứu đặc trưng công nghệ ở nước ta.

Trong quá trình biên soạn, tác giả không tránh khỏi những thiếu sót hoặc khiếm khuyết. Tác giả sẽ rất biết ơn tất cả độc giả về những đóng góp ý kiến nhận xét, để giáo trình "Vật lý và kỹ thuật màng mỏng" vừa đáp ứng yêu cầu về chất lượng vừa có hiệu quả sử dụng cao trong các trường đại học khoa học tự nhiên, đại học kỹ thuật và công nghệ, trong công tác nghiên cứu cũng như ứng dụng sản xuất ...

Hà Nội, tháng 8 năm 2005

Tác giả

Chương 1

Nhập môn vật lý và kỹ thuật màng mỏng

1.1. Giới thiệu chung

Khác với khái niệm về màng mỏng dân dụng, trong khoa học kỹ thuật, màng mỏng được hiểu là lớp chất rắn phủ lên bề mặt của vật rắn khác (vật rắn này gọi là đế) với chiều dày tới hạn khi mà các hiệu ứng vật lý và tính chất của nó thể hiện không giống như trong vật liệu khối. Nhìn chung, chiều dày của màng mỏng được đề cập trong các công nghệ vật liệu và linh kiện điện tử, quang điện tử,… nằm trong khoảng $10 \div 1000$ nm. Ngày nay, công nghệ chế tạo màng mỏng là vô cùng đa dạng và phong phú, bao gồm nhiều phương pháp khác nhau, từ đơn giản đến phức tạp. Phụ thuộc vào cách chế tạo màng mỏng, người ta chia các phương pháp đó ra thành ba nhóm chính:

i) Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học
(Chemical vapor deposition - CVD)

ii) Phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý
(Physical vapor deposition - PVD)

iii) Phương pháp hóa và hóa lý kết hợp.

Chúng ta cần hiểu sự phân chia này cũng chỉ là tương đối. Trong sách này, chúng tôi đề cập đến vật lý và kỹ thuật màng mỏng chế tạo bằng phương pháp pha hơi vật lý. Để phân biệt các phương pháp vật lý với hai nhóm phương pháp khác, dưới đây chúng ta xem xét một cách khái quát phương pháp CVD và phương pháp hóa lý kết hợp.

1.1.1. Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD)

Trong phương pháp CVD, pha hơi được tạo ra bằng phương pháp hóa học. Việc phủ lớp màng mỏng được thực hiện nhờ quá trình lắng đọng các cụm nguyên tử, phân tử hay ion thông qua các phản ứng hóa học.

Phương pháp CVD có những ưu điểm chính sau đây:

- Hệ thiết bị đơn giản.
- Tốc độ lắng đọng cao (đến 1 μm/phút).
- Dễ khống chế hợp thức hóa học của hợp chất và dễ dàng pha tạp chất.
- Có khả năng lắng đọng hợp kim nhiều thành phần.
- Có thể tạo màng cấu trúc hoàn thiện, độ sạch cao.
- Đế được xử lý ngay trước khi lắng đọng bằng quá trình ăn mòn hóa học.
- Có thể lắng đọng lên đế có cấu hình đa dạng, phức tạp.

Nhược điểm chính của phương pháp này là:

- Cơ chế phản ứng phức tạp.
- Đòi hỏi nhiệt độ đế cao hơn trong các phương pháp khác.
- Đế và các dụng cụ thiết bị có thể bị ăn mòn bởi các dòng hơi.
- Khó tạo hình linh kiện màng mỏng thông qua kỹ thuật mặt nạ.

Đặc trưng của phương pháp CVD được phân biệt bởi các phản ứng hóa học trong quá trình lắng đọng. Có bốn loại phản ứng chính, đó là:

1. Phản ứng phân hủy:

$$\text{AB (khí)} \rightarrow \text{A (rắn)} + \text{B (khí)},$$

thí dụ:

$$SiH_4 \xrightarrow{800-1300\,^{\circ}C} Si + 2H_2.$$

2. Phản ứng khử:

Có thể được xem như phản ứng phân hủy có sự tác động của chất khí khác, *thí dụ*:

$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl.$$

Trong nhiều trường hợp chất khử có thể là hơi kim loại, như Zn chẳng hạn.

3. Vận chuyển hóa học:

Phương pháp này thường áp dụng để chế tạo các vật liệu khó tạo ra pha hơi, *thí dụ:*

$$Si(r-tt) + 2I_2(k) \xrightarrow{1100\,^oC} SiI_4(k)$$

$$Si(r) + SiI_4(r) \xrightarrow{1100\,^oC} 2SiI_2(k)$$

$$2SiI_2(k) \xrightarrow{900\,^oC} Si(r-m) + SiI_4(k).$$

trong đó:

(*r-tt*) là ký hiệu trạng thái rắn-tinh thể;

k là ký hiệu trạng thái khí;

(*r-m*) là ký hiệu rắn ở dạng màng mỏng.

4. Phản ứng trùng hợp (polymerization):

Quá trình trùng hợp thường được thực hiện nhờ:

- Bắn phá điện tử hoặc ion.
- Chiếu xạ quang, tia X, tia γ.
- Phóng điện.
- Xúc tác bề mặt.

Phương pháp CVD được dùng để chế tạo màng mỏng các chất bán dẫn như Si, $A_{II}B_{VI}$, $A_{III}B_V$, các màng mỏng ôxít dẫn điện trong suốt như SnO_2, In_2O_3:Sn (ITO), các màng mỏng điện môi như SiO_2, Si_3N_4, BN, Al_2O_3, … và các màng mỏng kim loại.

1.1.2. Phương pháp hóa, hóa lý kết hợp

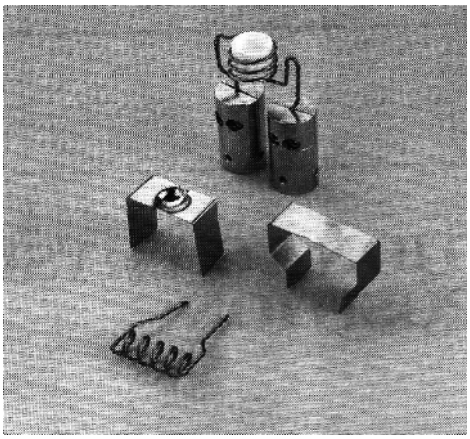
Đó là các phương pháp lắng đọng dung dịch pha lỏng, phương pháp sol-gel, phương pháp phun dung dịch,…Nhóm phương pháp này cũng rất phong phú, độc giả quan tâm có thể tham khảo từ các tài liệu hay giáo trình có ở trong nước hay ở nước ngoài.

1.2. Phương pháp bay hơi vật lý (PVD)

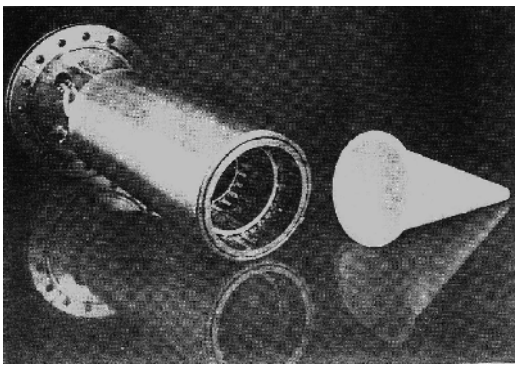
1.2.1. Các khái niệm và đại lượng cơ bản

Lắng đọng pha hơi vật lý là sản phẩm của pha hơi ngưng tụ tạo ra bằng phương pháp vật lý, sau đó hơi này lắng đọng lên trên đế tạo thành màng

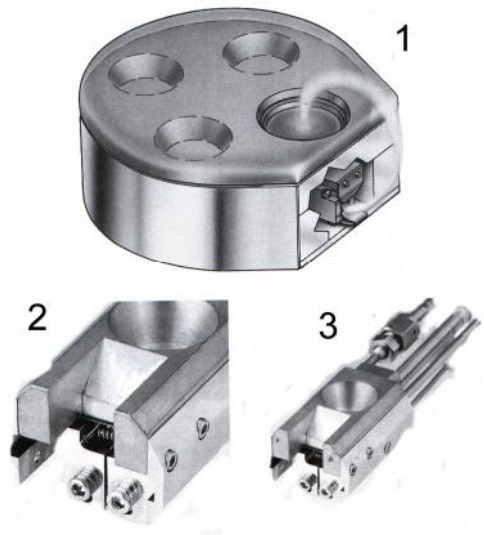
mỏng. Cách "vật lý" đầu tiên tạo ra pha hơi là đốt nóng vật liệu cần bốc bay (hay còn gọi là vật liệu gốc) bằng thuyền điện trở hay chén bốc bay, như mô tả trên hình 1.1. Chúng được gọi là "nguồn nhiệt" hay nguồn bốc bay. Các kiểu nguồn có dạng đặc biệt hơn có thể là bình thoát hơi chính xác (hình 1.2.) hay chùm tia điện tử hội tụ (súng điện tử, hình 1.3). Ngày nay đã có nhiều cách hoá hơi vật lý khác như hoá hơi bằng laze cộng hưởng với chùm photon mạnh (lắng đọng laze xung; hình 1.4), bắn phá bia bằng nguồn ion có năng lượng cao (phún xạ, hình 1.5). Các kỹ thuật trên đều được thực hiện trong chân cao (10^{-6}-10^{-4} Torr) hoặc siêu cao (10^{-9} Torr). Phún xạ được thực hiện trong áp suất khí ứng với chân không thấp hơn (cỡ 10^{-3}-10^{-1} Torr), nhưng trước khi đưa khí vào buồng phún xạ, buồng này cũng đã được hút chân không cao.



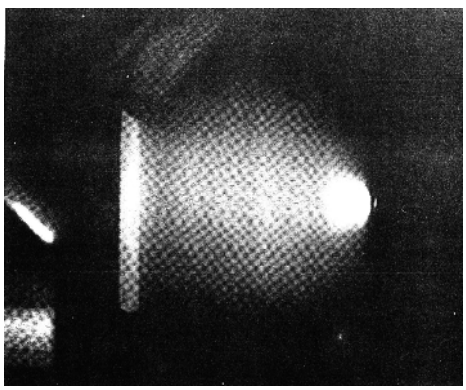
Hình 1.1.
Ảnh một số kiểu nguồn bốc bay làm từ kim loại khó nóng chảy



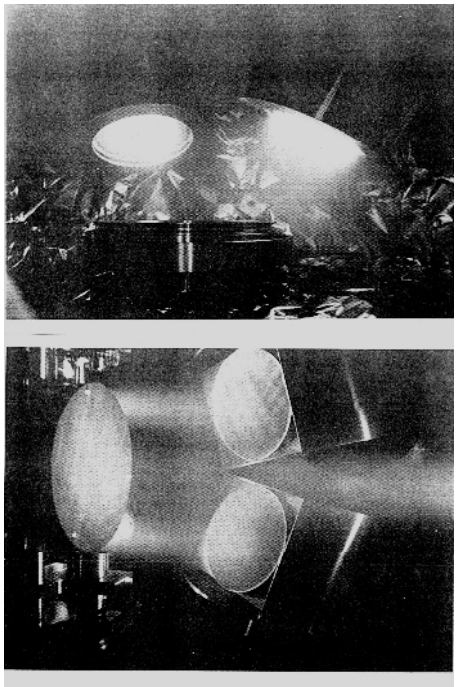
Hình 1.2. *Ảnh thuyền và chén làm nguồn bốc bay*



Hình 1.3. *Ảnh nguồn bốc bay bằng chùm tia điện tử với các cấu hình khác nhau.*



Hình 1.4. *Bốc bay bằng laser.*



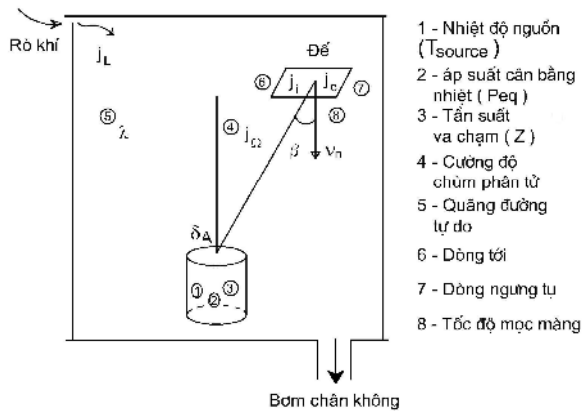
Hình 1.5. *Phún xạ catốt*

Để làm quen với các khái niệm và đại lượng cơ bản trong kỹ thuật chân không và công nghệ màng mỏng, chúng ta cần thống nhất tên gọi các thuật ngữ chuyên môn. Trên hình 1.6 trình bày sơ đồ của một hệ chân không với các ký hiệu tương ứng của các đại lượng:

1. Nguồn hoá hơi là nơi cung cấp nhiệt cho vật liệu gốc để tạo ra các phân tử hơi (phân tử được gọi chung cho cả nguyên tử, cụm nguyên tử); T_{source} là nhiệt độ nguồn hóa hơi.
2. Áp suất hơi cân bằng nhiệt (P_{eq}) của vật liệu gốc trong bình.
3. Tần suất va chạm của phân tử hơi (z) là số lần phân tử va chạm với mặt trong của thành bình trên đơn vị diện tích trong một giây, nó tỷ lệ thuận với P_{eq}.
4. Cường độ chùm tia của nguồn (J_{Ω}) là số phân tử phát xạ trên một đơn vị góc khối trong 1 giây, là đại lượng đặc trưng cho nguồn hoá hơi. Nếu kích thước lỗ hổng $(\sqrt{\delta A})$ rất nhỏ so với khoảng cách từ nguồn

đến đế thì phân bố góc phát xạ phân tử được coi là phân bố theo định luật cosin lý tưởng. Phân bố lý tưởng này phụ thuộc vào các yếu tố khác kể cả khi các phân tử phát xạ trải qua va chạm trên đường tới đế.

5. Quãng đường tự do (λ) của phân tử vật liệu bay hơi trong va chạm với phân tử khí còn lại trong chuông (khí dư) phụ thuộc vào mức độ chân không trong chuông. Để bốc bay, quãng đường tự do phải lớn hơn rất nhiều khoảng cách từ nguồn đến đế (sau này gọi tắt là khoảng cách nguồn-đế).
6. Dòng tới (j_i) là mật độ dòng phân tử bay tới bề mặt của đế hay là số phân tử va chạm trên một đơn vị diện tích bề mặt của đế trong thời gian một giây, nó là hàm của góc phát xạ θ, khoảng cách R và góc lắng đọng β (góc tạo bởi đường bay của phân tử với pháp tuyến mặt phẳng đế).
7. Dòng ngưng tụ (j_c) tỷ lệ thuận với j_i, ngoài ra nó còn phụ thuộc vào hệ số lắng đọng của màng và dòng tái hoá hơi liên quan đến nhiệt độ đế.
8. Tốc độ lắng đọng màng (v_n) là độ dày của màng được tăng thêm theo hướng pháp tuyến với bề mặt trong một giây. Nó được xác định bởi lượng vật chất lắng đọng trên màng trong khoảng thời gian đó.



Hình 1.6. *Các đại lượng cơ bản trong bốc bay chân không.*

Chúng ta sẽ đề cập đến các nguyên lý và lý thuyết cơ bản để tính toán hoặc mô hình hoá từng bước trong công nghệ màng mỏng. Cũng cần nhấn mạnh rằng lý thuyết về lắng đọng pha hơi vật lý là rất rộng, nó bao gồm nhiều lĩnh vực khác nhau trong khoa học vật liệu nói chung.

Hiểu biết tốt về thuyết động học chất khí (chương 2) cho phép chúng ta nắm vững và dự báo hành vi của chất khí và hơi. Đối với lắng đọng pha hơi vật lý, một trong các khái niệm quan trọng nhất là *tần suất va chạm*. Đó là số lần va chạm trên đơn vị diện tích trong 1 giây mà chất khí đã tác động lên bề mặt vật rắn, như thành chuông hay đế. Tần suất va chạm được tính từ thuyết động học, nó tỷ lệ thuận với áp suất:

$$z = \frac{P}{\left(2\pi.mkT\right)^{1/2}}, \qquad (1.1)$$

trong đó:

P là áp suất khí,

m là khối lượng phân tử va chạm,

k là hằng số Boltzmann,

T là nhiệt độ K.

Ứng dụng. Tính tần suất va chạm của phần tử khí còn lại trong chuông chân không 10^{-6} Torr.

Cho rằng, chất khí dư trong chuông chủ yếu là phân tử nitơ. Trước hết, cần đổi đơn vị áp suất từ Torr sang Pa:

$$10^{-6}\ \text{Torr} = 133 \times 10^{-6}\ \text{Pa} = 1{,}33 \times 10^{-4}\ \text{Pa}..$$

Lấy nhiệt độ phòng là 300 K, tần suất va chạm của phân tử nitơ (28 đơn vị khối lượng nguyên tử) được tính theo công thức 1.1., chúng ta có:

$$z = \frac{1{,}33\times10^{-4}\text{Torr}}{\left(2\pi\times28\times1{,}66\times10^{-27}\text{kg}\times1{,}38\times10^{-23}\text{J/K}\times300\text{K}\right)^{1/2}}$$
$$= 3{,}8\times10^{18}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

Từ khái niệm về tần suất va chạm, chúng ta có thể đặt câu hỏi rằng "Một đế sạch đặt ở trong chuông chân không sẽ còn giữ sạch được bao lâu?". Với sự

có mặt của phân tử khí còn sót lại trong chuông, thời gian hấp phụ đơn lớp có thể tính theo công thức:

$$t_{rg} = \frac{N_s}{\delta . z_{rg}} \qquad (1.2),$$

trong đó:

N_c là mật độ bề mặt của các vị trí hấp phụ,

δ là xác suất bẫy đối với phân tử khí va chạm (chương 3).

Ứng dụng. Cho rằng đế silic đã được xử lý sạch đặt trong chuông chân không có khí dư là nitơ, áp suất trong chuông bằng 10^{-6} Torr. Xác định thời gian để người thực hành phải bốc bay trước khi bề mặt silíc bị hấp phụ hoàn toàn bởi nguyên tử khí nitơ.

Mật độ nguyên tử trong silíc tinh thể là $n_{sub} = 5\times10^{28}\,m^{-3}$. Mặc dù mật độ chính xác nút mạng trên bề mặt tinh thể phụ thuộc vào định hướng của mạng tinh thể silíc, một cách gần đúng có thể cho rằng mật độ vị trí hấp phụ (nút mạng) bề mặt $N_s = n_{sub}^{2/3}$, cho nên $N_s \approx 1{,}4\times10^{19}\,m^{-2}$. Chúng ta giả thiết rằng, mỗi một vị trí này có thể hấp phụ một nguyên tử khí nitơ dư trong chuông và cho rằng xác suất bẫy bằng 1.Do đó thời gian hình thành một lớp mỏng của khí hấp phụ sẽ là (chúng ta đưa thêm số 2 vào biểu thức tính t_{rg} là có tính đến độ phân ly của phân tử N_2):

$$t_{rg} = \frac{N_s}{2z_{rg}} = \frac{1{,}4\times10^{19}\,m^{-2}}{2\times3{,}8\times10^{18}\,m^{-2}s^{-1}} = 1{,}8s.$$

Đây là khoảng thời gian để bề mặt sạch của đế không bị nhiễm bẩn khí nitơ. Điều này cho thấy, trong chân không cao như trên mà chúng ta vẫn còn thấy khả năng nhiễm bẩn do hấp phụ khí dư. Thuyết động học được áp dụng để tính toán cho nhiều mô hình khác đối với các tính chất và hiện tượng xảy ra trong lắng đọng pha hơi vật lý.

■

Hấp phụ và ngưng tụ. Trong công nghệ màng mỏng, hiện tượng hấp phụ và ngưng tụ (chương 3) là sự tích tụ màng mỏng trên đế (nhiều tác giả gọi là mọc màng). Khoa học cơ bản về sự lắng đọng bao gồm tính toán áp suất hơi cân bằng nhiệt của vật chất và xác định điều kiện quá bão hoà trên đế.

Áp suất hơi cân bằng nhiệt của một chất A được tính bằng công thức:

$$P_{Aeq} = P^0 \exp\frac{\left(\Delta_{vap}S_A^0\right)}{R}\exp\frac{\Delta_{vap}H_A^0}{RT}, \qquad (1.3)$$

trong đó:

p^0 là áp suất chuẩn (10^5 Pa),

$\Delta_{vap}S_A^0$ là entropi chuẩn của pha hơi,

$\Delta_{vap}H_A^0$ là enthalpi chuẩn của pha hơi,

R là hằng số khí,

T là nhiệt độ tuyệt đối.

Dưới đây là một thí dụ ứng dụng công thức (1.3). Chúng ta phân tích công trình của Esposto và cộng sự, họ cho rằng nắp vỏ bia lon có thể dùng làm nguồn bốc bay Mg một cách rất hiệu quả. Theo phân tích hóa học, nắp trên của lon bia được làm từ hợp kim nhôm chứa 1% Mg và 1,3% Mn. Câu hỏi đặt ra là dòng hơi của chất nào trên thực tế có thể nhận được từ hợp kim nhôm khi đặt nó vào trong bình hóa hơi? Có thể là Mg sạch không? Trong dòng hơi đó có chứa nhiều Mn hơn Mg không? để trả lời các câu hỏi này chúng ta cần hai công thức từ chương 5.

Cường độ chùm phân tử của một bình thoát lý tưởng (bình Knudsen) được tính bằng công thức:

$$J_\Omega = \frac{z\delta A\cos\theta}{\pi}, \qquad (1.4)$$

trong đó δA là diện tích lỗ hổng của bình thoát và θ là góc phát xạ.

Dòng phân tử bay tới đế (dòng tới):

$$j_i = \frac{J_\Omega\cos\beta}{R^2}. \qquad (1.5)$$

Sự liên quan này cho ta dòng phân tử trên một điểm của bề mặt đế, trên một đơn vị diện tích và đơn vị thời gian. Ở đây, β là góc lắng đọng (hình 1.6) và R là khoảng cách từ nguồn tới một điểm đang xét trên đế.

Ứng dụng. Tính cường độ chùm phân tử khi một hợp kim được mô tả như trên đặt trong bình thoát (hình 1.6). Diện tích lỗ hổng là 1 cm^2 và khoảng cách tới đế là 10 cm. Bình được cấp nhiệt ổn định tại 900 K. Giả thiết rằng điểm đang xét ở trên đế thẳng góc với lỗ hổng ($\theta = 0^o$).

Trước hết, chúng ta tính áp suất hơi cân bằng nhiệt của ba thành phần của hợp kim đặt trong bình. Cho rằng dung dịch lỏng là lý tưởng, áp suất hơi của một thành phần bất kỳ được coi như là áp suất hơi của vật liệu sạch nhân với hệ số nguyên tử trong hợp kim đó: $P_A(T_{source}) = X_A P_{Aep}(T_{source})$. Các đại lượng entropi và enthapi phân tử chuẩn của pha hơi 3 thành phần (từ chương 3) và hàm lượng nguyên tử tương ứng được liệt kê trong bảng dưới đây:

	$\Delta_{vap}S_A^0$ (J/K)	$\Delta_{vap}H_A^0$ (kJ)	X
Magiê (Mg)	99	134	0,01
Mangan (Mn)	106	247	0,013
Nhôm (Al)	118	314	0,977

Áp suất hơi của Mg là:

$$P_{Mg}(900K) = 0,01\times10^5 Pa \times \exp\left(\frac{99J/K}{8,31J/K}\right)\times\exp\left(\frac{-134kJ}{8,31J/K\times900K}\right) = 2,47Pa.$$

Tương tự:

$$P_{Mn}(900K) = 2,05\times10^{-6} Pa,$$

$$P_{Al}(900K) = 8,38\times10^{-8} Pa.$$

Thấy rằng $P_{Mg} \rangle\rangle P_{Mn} \rangle P_{Al}$, dù cho nồng độ của Mg và Mn gần giống nhau và nhỏ hơn rất nhiều nồng độ Al trong nguồn bốc bay. Do vậy khi sử dụng hợp kim hay hợp chất chứa Mg làm nguồn bốc bay, chúng ta cần lưu ý đến điều này.

Các áp suất hơi này ứng với tần suất va chạm nhất định ở bên trong bình thoát. Đối với pha hơi Mg chúng ta có:

$$z_{Mg}(900K) = \frac{2,47Pa}{[2\pi \times 24,31 \times 1,66 \times 10^{-27} kg \times (1,38 \times 10^{-23} J/K) \times 900K]^{1/2}}$$
$$= 4,4 \times 10^{22} m^{-2} s^{-1} = 4,4 \times 10^{4} (nm)^{-2}.s^{-1}.$$

Bằng cách tương tự, nhận được:

$$z_{Mn}(900K) = 2,43 \times 10^{-2} (nm)^{-2}.s^{-1}.$$

$$z_{Al}(900K) = 1,42 \times 10^{-3} (nm)^{-2}.s^{-1}.$$

Các tần suất va chạm này quyết định dòng phân tử riêng phần cho từng chất trong bình thoát Knudsen. Do đó, ở ngay trên bề mặt lỗ hổng, chúng ta sẽ có:

$$J_{\Omega Mg}(0^o) = 4,4 \times 10^{4} (nm)^{-2}.s^{-1} \times \cos(0^o) \times 1cm^2/\pi$$
$$= 1,4 \times 10^{18} s^{-1}.$$

$$J_{\Omega Mn}(0^o) = 7,72 \times 10^{11} s^{-1}.$$

$$J_{\Omega Al}(0^o) = 4,51 \times 10^{10} s^{-1}.$$

Vì thế, cường độ dòng phân tử tới của Mg lớn gấp hơn 6 bậc so với cường độ dòng của 2 thành phần còn lại. Thí dụ tiếp theo sẽ xét tới độ lớn của dòng tới trên bề mặt đế hình thành từ dòng phân tử .

Ứng dụng. Tính dòng phân tử trên đế tương ứng với dòng phân tử trong thí dụ trên. Cho rằng vị trí đang xét trên đế nằm thẳng góc trên mặt phẳng lỗ thoát $(\beta = 0)$.

Sử dụng các giá trị cường độ dòng đã biết, dòng các phân tử lắng đọng trên vị trí của đế:

$$j_{iMg} \frac{1,4 \times 10^{18} s^{-1} \cos(0^o)}{(10cm)^2} = 1,4 \times 10^{2} (nm)^{-2}.s^{-1}.$$

$$j_{iMn} = 7,72 \times 10^{-5} (nm)^{-2}.s^{-1}.$$

$$j_{iAl} = 4,51 \times 10^{-6} (nm)^{-2}.s^{-1}.$$

Dòng lắng đọng của Mg cũng lớn gấp hơn 6 bậc so với dòng lắng đọng của hai thành phần còn lại. Như vậy chúng ta có sự phân bố mới của các thành phần trong màng. Một cách gần đúng có thể thấy mangan và nhất là nhôm lại trở thành tạp chất trong màng mỏng magiê với hàm lượng rất thấp, tương ứng là $5,5 \times 10^{-7}$ và $3,2 \times 10^{-8}$. Một điều lý thú là với hàm lượng nhôm và mangan trong màng tạo thành quá nhỏ như vậy, nắp vỏ lon bia hoàn toàn có thể được sử dụng làm một nguồn "sạch" để bốc bay Mg. Tuy nhiên cũng cần lưu ý là nếu nguồn vật liệu gốc không đủ để quá trình bốc bay dừng trước khi Mg đã bay hết thì trên bề mặt màng chủ yếu sẽ lại là Mn và Al. Vì vậy, trong thực tiễn bốc bay màng Mg, người ta vẫn chỉ dùng nguồn kim loại Mg tinh khiết để bảo đảm bốc bay màng chất lượng cao.

■

Nếu một lớp màng Mg được mọc trên đế, dòng phân tử Mg sẽ bị quá bão hoà, lúc đó sẽ xảy ra hiện tượng khuếch tán ngược của phân tử Mg. Thực tế này có thể rút ra từ phương trình Hertz-Knudsen-Langmuir (hình 1.7), chúng ta sẽ xem xét ở chương 5.

Phương trình Hertz-Knudsen-Langmuir mô tả dòng ngưng tụ trên đế tỷ lệ thuận với hiệu số giữa dòng phân tử do va chạm từ nguồn bốc bay và dòng tái hoá hơi từ đế (dòng khuếch tán ngược):

$$j_c = \alpha_c \left(j_i - z_{eq} \times T_{sub} \right), \tag{1.6}$$

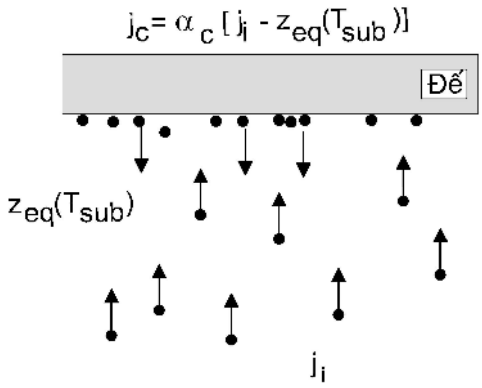
trong đó α_c là hệ số ngưng tụ cho biết tỷ phần của các phân tử va chạm và ngưng tụ.

Độ quá bão hoà và điều kiện mọc màng (chương 3) được mô tả bởi phương trình:

$$S \equiv \frac{j_i}{z_{eq} \times T_{sub}} - 1 \geq 0. \tag{1.7}$$

Bất đẳng thức này có nghĩa là j_i cần phải lớn hơn tần suất va chạm tại nhiệt độ đế mà màng mỏng ngưng tụ trên đế đó. Điều này không có nghĩa đơn

giản là chỉ cần nhiệt độ đế thấp hơn nhiệt độ nguồn là đủ để cho màng phát triển.Mặc dù trên thực tế nhiệt độ đế thường thấp hơn hẳn nhiệt độ nguồn bốc bay.



Hình 1.7. *Dòng ngưng tụ trên đế và dòng tái hoá hơi.*

Ứng dụng. Cho rằng đối với thí dụ trên khi dùng nắp vỏ lon bia làm nguồn Mg, đế được giữ ở nhiệt độ 580K. Câu hỏi đặt ra là liệu chúng ta có nhận được lớp màng mỏng Mg trên đế đốt nóng đó không?
Như tính tóan ở phần trên, chúng ta đã nhận được giá trị dòng phân tử magiê được bốc bay trên bề mặt đế. Dòng này có giá trị là:

$$j_{iMg} = 1,4 \times 10^{2} nm^{-2} s^{-1}.$$

Bây giờ cần phải so sánh giá trị này với tần suất va chạm cân bằng nhiệt của Mg tại nhiệt độ đế. Trước hết, tính áp suất hơi cân bằng nhiệt của Mg tại nhiệt độ đó:

$$P_{eqMg}\left(T_{sub}\right) = 10^{5} Pa \times \exp\left(\frac{99 J/K}{8,31 J/K}\right) \times \exp\left(\frac{-134 kJ}{8,31 J/K \times 580 K}\right)$$
$$= 1,26 \times 10^{-2} Pa.$$

Tiếp theo, chúng ta tính tần suất va chạm:

$$z_{eqMg}\left(T_{sub}\right) = \frac{1,26 \times 10^{-2}}{\left(2\pi \times 24,31 \times 1,66 \times 10^{-27}\,kg\right)^{1/2}} \times$$

$$\times \frac{1}{\left(1,38 \times 10^{-23}\,J/K \times 580\,K\right)^{1/2}}$$

$$= 279\,nm^{-2}.s^{-1}.$$

Độ quá bão hoà tính được:

$$\frac{140\,nm^{-2}.s^{-1}}{279\,nm^{-2}.s^{-1}} - 1 \approx -0,5 \langle 0,.$$

Như vậy, màng Mg đã không được hình thành trên đế, tuy nhiệt độ đế thấp hơn nhiệt độ nguồn rất nhiều. Khi chúng ta hạ nhiệt độ đế xuống, sẽ nhận được lớp màng mỏng Mg. Với sự tính toán tương tự, để thỏa mãn điều kiện $S \geq 0$, chúng ta sẽ nhận được giá trị của nhiệt độ đế tương ứng, thấp hơn 570K.

■

1.2.2. Kỹ thuật chân không và công nghệ màng mỏng

Để có thể nhận được màng mỏng tinh khiết như mong muốn, thì bốc bay chân không hay lắng đọng pha hơi vật lý nói chung cần được thực hiện trong điều kiện chân không cao. Trong thí dụ trước, tần suất va chạm của khí nitơ tại áp suất này tính được bằng $3,8 \times 10^{18}\,m^{-2}s^{-1}$. Nếu dòng va chạm của phân tử hóa hơi trên đế cũng có giá trị vào khoảng này thì màng mỏng hình thành có thể bị nhiễm tạp chất từ phân tử khí dư với một lượng phân tử chiếm khoảng 50% số phân tử khí còn lại ở trong chuông.

Cho rằng, việc lắng đọng màng mỏng được thực hiện trong một chuông chân không có khe hở rất nhỏ (hình 1.6). Coi khe hở này có cấu trúc hình ống bán kính 1,5 μm, dài 50 μm. Tuy kích thước này rất nhỏ, tác hại của nó đối với chân không là không thể bỏ qua. Qua khe hở này, các phân tử khí từ môi trường (ngoài chuông) có thể xâm nhập vào chuông như thế nào? Để phân tích tình trạng này, chúng ta cần đến một số kết quả tính toán của chương 2.

Công thức Poisseuille cho biết tốc độ dòng phân tử chảy qua ống hình trụ như sau:

$$J = \left(\frac{\pi a^4}{8\eta kT}\right).P_{av}\left(\frac{\Delta P}{L}\right), \qquad (1.8)$$

trong đó:

a là bán kính của ống,

η là độ nhớt của khí,

P_{av} là áp suất trung bình trong ống,

ΔP là chênh lệch áp suất ở hai đầu ống.

Từ thuyết động học chất khí, độ nhớt được tính bằng phương trình:

$$\eta = \frac{nv_{av}m\lambda}{4}, \qquad (1.9)$$

trong đó:

n là mật độ khí,

v_{av} là tốc độ trung bình của phân tử,

m là khối lượng của phân tử khí và λ là quãng đường tự do.

Các đại lượng này được mô tả bởi các phương trình sau:

$$v_{av} = \left(\frac{8kT}{\pi.m}\right)^{1/2}, \qquad (1.10)$$

$$n = \frac{P}{kT}, \qquad (1.11)$$

và

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi.d^2 n}, \qquad (1.12)$$

với d là đường kính hiệu dụng của phân tử.

Ứng dụng. Tính dòng tổng của phân tử chảy qua khe hở có cấu trúc ống như trên, cho rằng dòng phân tử trong ống là loại dòng đa lớp (mỗi lớp có tốc độ riêng: ở trung tâm ống tốc độ lớn nhất, ở sát thành ống, tốc độ bằng 0) và cũng giả thiết rằng ở nhiệt độ phòng (298K) khí ở đây chỉ gồm một loại khí nitơ sạch.

Tốc độ trung bình của phân tử là:

$$v_{av} = \left(\frac{8kT}{\pi.m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8\times 1,38\times 10^{-23}J/K\times 298K}{\pi\times 28\times 1,66\times 10^{-27}kg}\right) = 475m/s.$$

Mật độ phân tử trong khí được tính theo định luật khí lý tưởng:

$$n = \frac{1,01\times 10^{5}Pa}{1,38\times 10^{-23}J/K\times 298K} = 2,46\times 10^{25}m^{-3}.$$

Chúng ta lấy giá trị đường kính hiệu dụng của phân tử nitơ là $0,375\,nm$ (xem chương 1), quãng đường tự do sẽ là:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\left(3,75\times 10^{-10}m\right)^2\times 2,46\times 10^{25}m^{-3}} = 6,5\times 10^{-8}m.$$

Vì giá trị này nhỏ hơn rất nhiều kích thước của lỗ thủng, cho nên giả thiết của chúng ta về dòng khí đa lớp là thực tế.

Độ nhớt khi đó tính được, như sau:

$$\eta = \frac{2,46\times 10^{25}m^{-3}\times 475m/s\times 28\times 1,66\times 10^{-27}kg\times 6,5\times 10^{-8}m}{\sqrt{2\pi d^2 n}}\times\frac{5\pi}{8}$$

$$= 1,73\times 10^{-4}\,poise(P).$$

Dòng phân tử tính được bằng:

$$J = \left[\frac{\pi\times\left(1,5\times 10^{-6}m\right)^4}{8\times 1,73\times 10^{-4}P\times\left(1,38\times 10^{-23}J/K\right)\times 298K}\right]$$

$$\times\left(\frac{760Torr}{2}\right)\times\frac{760Torr}{50\times 10^{-6}m} = 2,87\times 10^{15}s^{-1}.$$

■

Với sự tồn tại khe hở nhỏ như trên thì áp suất trong chuông sẽ bị ảnh hưởng như thế nào? Trước khi phân tích điều này, chúng ta cần đến các kết quả của chương 4. Mặc dù đã biết khi có khe hở thì sẽ có một lượng khí nhất định bị hút vào trong chuông, việc phân tích một cách định lượng ảnh hưởng của nó lên chân không cần áp dụng mô hình động học bơm chân không đối với lỗ

hổng (được coi như một cấu trúc dẫn khí). Vì thế, khe hở đó cũng được đặc trưng bởi dòng hút nhất định, đó là:

$$Q_L \equiv kTJ_L, \tag{1.13}$$

trong đó:

J_L là tốc độ dòng phân tử đi qua khe hở,

Q_L là độ hút tương ứng.

Áp suất tới hạn của chuông chân không khi tồn tại một cấu trúc dẫn khí (do khe hở tạo ra) sẽ là:

$$P_{ult} = \frac{Q_L}{S}, \tag{1.14}$$

trong đó: S là tốc độ bơm của máy bơm chân không, (ở đây chúng ta thấy điều lý thú là kích thước của chuông không ảnh hưởng gì đến áp suất tới hạn của nó).

Ứng dụng. Cho rằng một bơm chân không có tốc độ bơm 2500 lít/giây (viết tắt: l/s) được sử dụng để hút chân không trong chuông với khe hở có cấu trúc lỗ hổng như mô tả ở trên. Câu hỏi đặt ra là: áp suất tới hạn của chuông chân không sẽ là bao nhiêu?

Chúng ta tính dòng hút của lỗ hổng theo công thức (1.13) và nhận được:

$$\begin{aligned} Q &= \left(1,38\times10^{-23}\,J/K\right)\times 298K\times 2,87\times10^{15}s^{-1} \\ &= 8,85\times10^{-5}\,Torr.l/s\,. \end{aligned}$$

Khi đó, áp suất tới hạn trong chuông bằng:

$$P_{ult} = \left(8,85\times10^{-5}\,Torr.l/s\right)/\left(2500\,l/s\right) = 3,54\times10^{-8}\,Torr.$$

Như vậy, dù là rất nhỏ, khe hở cũng sẽ ảnh hưởng đến độ sạch của màng mỏng khi bốc bay trong chuông. Đó cũng là nguyên nhân vì sao các màng mỏng được chế tạo ở chân không dưới 10^{-6} Torr thường vẫn còn tạp chất khí, trong đó phân tử cac-bon có nhiều hơn cả. Điều này được phát hiện bằng việc phân tích liên kết điện tử trong cấu trúc chất rắn bằng phương pháp phổ quang-điện tử tia X (X-ray photoelectron spectroscopy).

■

1.2.3. Phún xạ

Sơ đồ mô tả cơ chế phún xạ do va chạm được trình bày trên hình 1.8a, trong đó ion có năng lượng đủ lớn bắn phá bề mặt của bia phún xạ. Sự va chạm mạnh giữa ion và nguyên tử của bia khiến nguyên tử có thể thoát ra khỏi bề mặt bia. Các nguyên tử thoát khỏi bia tạo ra dòng hơi. Một phần dòng hơi này sẽ lắng đọng lên đế tạo thành màng mỏng. Trong phún xạ cao áp một chiều, ion bắn ra từ plasma khối, mà trạng thái plasma này được hình thành bởi nguồn cao áp một chiều (hình 1.8b). Chuông chân không để phún xạ thường chỉ cần áp suất cỡ 0,01 đến 1 Torr (tuy nhiên chuông chân không cần được hút đến mức cao nhất có thể, trước khi đưa khí argon vào). Chúng ta sẽ thấy ở chương 7, rằng dòng ion tăng cường trong lớp vỏ plasma ở vùng catốt có thể tính bằng công thức:

$$j_{ion} = qn^{-}\sqrt{\frac{k\left(T^{+} + T^{-}\right)}{m^{+}}}, \qquad (1.15)$$

trong đó:

q là điện tích của điện tử,

n^{-} là mật độ điện tử trong plasma,

T^{+} là nhiệt độ của ion, T^{-} là nhiệt độ của điện tử,

m^{+} là khối lượng của ion bắn phá.

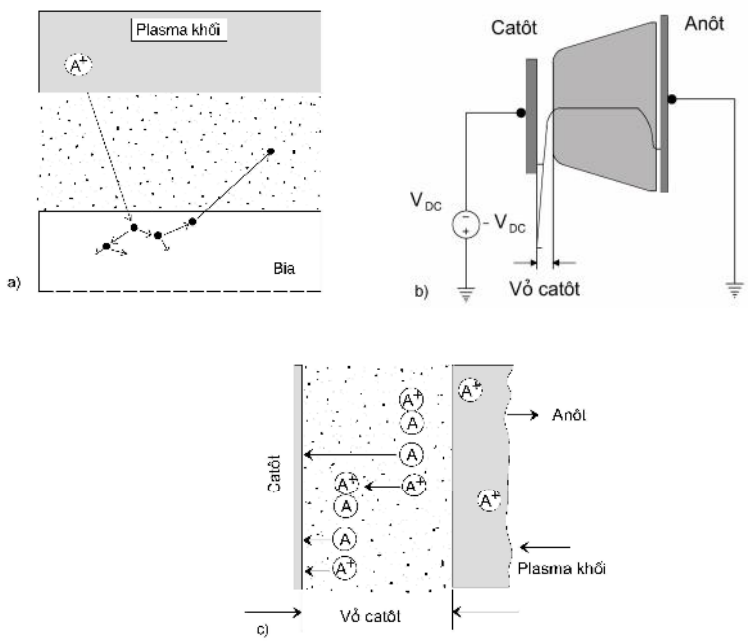
Mật độ dòng ion này thường có giá trị dưới 1mA/cm^2.

Ion được nhận thêm năng lượng khi nó chuyển động trong lớp vỏ catốt - vùng điện tích không gian ngăn cách bia (catốt phún xạ) với khối plasma (anốt trong phún xạ trên hình 1.8 cũng chính là đế). Động năng của ion bắn vào bia quyết định hiệu suất bắn phá - số nguyên tử thoát ra khỏi bia trên một ion bắn phá (ion tới). Giá trị động năng lớn nhất của một ion có được phụ thuộc vào điện thế rơi trên catốt, mà trong kỹ thuật phóng điện phún xạ điện thế này còn lớn hơn cả điện áp một chiều do nguồn cao áp cung cấp (điều này được minh họa trên hình 1.8b).

Trong thực tế, động năng của các ion va chạm bị giảm bởi quá trình tương tác trao đổi điện tích giữa ion và nguyên tử ở trong lớp vỏ catốt (hình 1.8c). Khi chuyển động va chạm, ion có thể bị trung hòa điện tích. Do đó, nó chỉ còn lại một phần động năng lớn nhất mà nó có được lúc đầu. Thế nhưng,

tương tác trao đổi điện tích ấy lại dẫn đến một ion mới được hình thành, ion này được gia tốc hướng về catốt. Kết quả cuối cùng là, trong tương tác trao đổi điện tích thì năng lượng bắn phá của một hạt giảm đi, còn tổng số hạt bắn phá lại tăng lên (chúng ta dùng từ "hạt" để chỉ khái niệm chung cho cả ion và nguyên tử). Hình 1.8c mô tả hiện tượng này: một ion đi vào vỏ catốt đã chuyển thành ba hạt bắn phá, tức là một ion và hai hạt trung tính. Trong trường hợp này mỗi một hạt sẽ bắn phá catốt với một động năng bằng khoảng 1/3 giá trị động năng lớn nhất ban đầu. Bản chất của quá trình này và nhiều quá trình khác xảy ra trong phóng điện phún xạ được xem xét kỹ trong chương 7. Trong chương này chúng ta còn đề cập đến quá trình phún xạ thực tế mà nó được xác định bởi các thông số như hiệu suất bắn phá, xác suất lắng đọng, tốc độ lắng đọng, các yếu tố ảnh hưởng lên tốc độ lắng đọng …

Chương 8 đề cập đến một số phương pháp được sử dụng để phân tích và đặc trưng tính chất của màng mỏng. Một số loại màng mỏng chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý, như bốc bay nhiệt, chùm tia điện tử, phún xạ magnetron được đưa ra để minh họa. Qua đó, có thể nhìn nhận khả năng ứng dụng vào thực tiễn của các loại màng mỏng này. Thí dụ, bằng phương pháp bốc bay nhiệt, hệ màng mỏng gồm trên 19 lớp xen kẽ giữa hai chất MgF_2 và ZnO đã được chế tạo. Hệ màng này có khả năng chọn lựa bước sóng của ánh sáng trong vùng nhìn thấy như một "phin lọc" ánh sáng. Nhờ đó, có thể "cản" bức xạ hồng ngoại (bức xạ nóng) và chỉ cho ánh sáng "lạnh" đi qua. Khi phủ hệ màng này lên trên gương cầu, sẽ có một gương cầu lạnh, nếu phủ lên kính làm cửa sổ sẽ có các tấm kính phản xạ nhiệt, hạn chế tăng nhiệt độ trong phòng vào mùa hè. Nếu lắp mặt kính có lớp phủ vào phía trong, vào mùa đông sẽ không bị mất nhiệt ra ngoài. Một loại điện cực trong suốt (màng mỏng vừa dẫn điện vừa cho ánh sáng đi qua) trên cơ sở ôxyt inđi pha tạp thiếc (ITO) được chế tạo bằng phương pháp chùm tia điện tử. Từ ôxít không dẫn điện pha tạp thiếc với một hàm lượng tối ưu (10% nguyên tử) sẽ có được lớp màng trong suốt dẫn điện tốt gần như màng kim loại đồng. Cảm biến nhiệt-điện hay chuyển mạch nhiệt quang được chế tạo trên cơ sở màng mỏng nhiệt sắc VO_2 (bốc bay chùm tia điện tử hoặc phún xạ magnetron từ hai bia).



Hình 1.8. *Phương pháp phún xạ:*

a) Cơ chế phún xạ va chạm,

b) Phân bố điện thế trong phún xạ cao áp một chiều,

c) Quá trình trao đổi điện tích trong vỏ catốt – plasma.

Nguyên lý hoạt động của loại linh kiện này dựa trên hiệu ứng chuyển pha bán dẫn - kim loại xảy ra trong màng VO_2 khi nó bị đốt nóng đến nhiệt độ chuyển pha (τ_c). Hệ màng mỏng WO_3/ITO chế tạo bằng phương pháp chùm tia điện tử có khả năng điều khiển ánh sáng truyền qua bằng nguồn điện của một pin tiểu (1,5V). Từ trạng thái trong suốt, hệ màng này chuyển sang xanh nhạt hoặc xanh xẫm, khi chúng được đặt điện thế từ $-300mV \div -1500mV$. Đó là linh kiện điện sắc, một loại hiển thị mới, khác với hiển thị tinh thể lỏng ở chỗ hình ảnh không bị lóa, dù nhìn dưới góc độ nào. Một khi có được chất điện ly rắn, thí dụ như màng mỏng Ta_2O_5 chúng ta có thể thiết kế, chế tạo linh kiện hiển thị toàn rắn. Cuối cùng là linh kiện điện huỳnh quang hữu cơ, được thiết kế chế tạo từ nhiều lớp màng mỏng hữu cơ như PVK, PPV, Alq3… Chúng đều được bốc bay bằng

phương pháp chân không hay phủ ly tâm, công nghệ đơn giản hơn rất nhiều so với công nghệ chế tạo LED vô cơ phải sử dụng các kỹ thuât nuôi đơn tinh thể, epitaxy. Linh kiện này còn có ưu điểm vượt trội so với điốt phát quang vô cơ, vì diện tích làm việc có thể trải rộng đến mức có thể sử dụng làm hiển thị cho điện thoại di động hoặc tiến tới làm màn hình phẳng cho máy vô tuyến truyền hình.

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Phân biệt kỹ thuật chế tạo màng mỏng bằng lắng đọng pha hơi vật lý (PVD) với lắng đọng pha hơi hoá học (CVD)?
2. Nêu các phương pháp chính trong PVD?
3. Phún xạ cao áp một chiều và cao tần dùng để chế tạo màng mỏng loại gì?

Chương 2

Động học chất khí

Lý thuyết về quá trình bốc bay, một cách gần đúng có thể xem xét trên cơ sở thuyết động học chất khí. Trong thuyết này, chất khí được coi là một hệ gồm nhiều nguyên tử và phân tử (về sau chúng được gọi chung là phân tử), chúng có cùng khối lượng và kích thước (bỏ qua đặc điểm về hình dạng và cấu tạo bên trong của chúng). Các phân tử được coi như những quả cầu rắn va chạm một cách đàn hồi, đường kính như nhau và rất bé so với khoảng cách giữa chúng. Đồng thời hệ này cũng được coi là gồm các phân tử chuyển động hỗn loạn không ngừng, luôn va chạm nhau và va chạm với thành bình chứa chúng. Hơn nữa, ngoại trừ lúc va chạm nhau, không có lực tương tác nào giữa chúng. Do vậy, áp suất của chất khí lên thành bình thực chất là xung lượng mà các phân tử truyền cho thành bình khi chúng va chạm.

2.1. Ý nghĩa vật lý của áp suất và nhiệt độ chất khí

Cho hệ tọa độ vuông góc với ba trục x, y và z biểu diễn thành phần của tốc độ chuyển động (v) của các phân tử trong hệ khí, chúng ta ký hiệu các tốc độ thành phần là v_x, v_y, v_z. Vì tốc độ của các phân tử không như nhau, cho nên chúng ta cần đưa vào khái niệm căn bậc hai của đại lượng tốc độ bình phương trung bình theo một hướng nhất định (gọi tắt là tốc độ căn quân phương, kí hiệu v_{rms}), ví dụ theo hướng x là ($\sqrt{\overline{v_x^2}}$), với:

$$\overline{v_x^2} = \sum v_x^2 / N, \qquad (2.1)$$

trong đó N là số phân tử trong hệ khí.
Đại lượng đặc trưng trung bình của bình phương tốc độ sẽ là:

$$\overline{v^2} = \sum v^2/N = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}. \qquad (2.2)$$

Các đại lượng này phản ánh trạng thái của một hệ khí gồm N phân tử.
Biết rằng, các phân tử có tốc độ thành phần v_x thì tạo nên thành bình vuông góc với hướng tốc độ của chuyển động này một áp suất P với giá trị tính theo tốc độ là:

$$P = (N/V).\overline{mv_x^2}. \qquad (2.3)$$

Do phân bố của tốc độ là đẳng hướng theo ba trục tọa độ, cho nên: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, do đó:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}. \qquad (2.4)$$

Thay vào phương trình (1.3), chúng ta có:

$$P = \frac{1}{3}\left(\frac{N}{V}\right).m\,\overline{v^2}. \qquad (2.5)$$

Đây là biểu thức về áp suất, hay còn gọi là lực riêng mà khi va chạm phân tử đã tác động lên thành bình.
Mặt khác, như đã biết công thức tổng quát về định luật chất khí là, $P = N_A RT/V$ trong đó N_A là số phân tử gam. Theo định luật Avogadro, trong một phân tử gam của chất khí bất kỳ đều chứa cùng một số phân tử N_0 (số Avogadro). Dễ nhận thấy $N = N_A \times N_0$. Hơn nữa vì $R/N_0 = k$ (hằng số Boltzmann), cho nên chúng ta có biểu thức áp suất liên quan đến nhiệt độ là:

$$P = (N/V).kT = nkT, \qquad (2.6)$$

trong đó n là mật độ phân tử (số phân tử khí trong một mét khối). Sử dụng công thức (2.6) có thể tính số phân tử trong $1\,cm^3$ khí tại các áp suất và nhiệt độ khác nhau. Nếu lấy đơn vị áp suất là Torr thì mật độ phân tử sẽ là:

$$n = 9,565 \times 10^{18} \left(\frac{P}{T}\right) cm^{-3}.$$

So sánh (2.5) và (2.6), ta có:

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3kT}{2},$$

Do đó, tốc độ căn quân phương bằng:

$$v_{rms} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}. \qquad (2.7)$$

Như vậy, nhiệt độ của chất khí tỷ lệ thuận với động năng trung bình của phân tử khí.

Vì tốc độ bình phương trung bình bao gồm ba thành phần bình đẳng (là u^2, v^2, w^2), công thức trên còn cho thấy tổng năng lượng của các phân tử được phân bố đều theo ba hướng vuông góc nhau và trên mỗi bậc tự do của chuyển động tịnh tiến có năng lượng trung bình bằng 1/2 kT.

2.2. Các hàm phân bố của phân tử

Trong một hệ khí, ngoài các đại lượng đặc trưng cho tốc độ của phân tử, thì khái niệm về phân bố các giá trị tốc độ và các phân tử có tốc độ tương ứng đóng vai trò quan trọng. Cho rằng số phân tử có tốc độ trong khoảng v và $v + dv$ được xác định chỉ bởi động năng của phân tử, do đó hàm phân bố sẽ là hàm phụ thuộc vào $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Số mũ bậc 2 cho thấy số phân tử có cùng tốc độ (về độ lớn) nhưng chuyển động ngược chiều thì bằng nhau. Giả sử điều này không đúng thì sẽ xảy ra trường hợp mà khi đó ở một vị trí nào đó của thành bình sẽ có nhiều phân tử va chạm hơn, dẫn đến áp suất nơi đó lớn hơn. Điều này trái với kết quả nhận được trong thực nghiệm thực nghiệm, đó là áp suất khí ở bất kỳ nơi nào của thành bình đều như nhau.

Hơn nữa, hàm phân bố tốc độ tổng hợp cũng phải chứa ba biến số độc lập, chúng xác định hàm phân bố theo tốc độ thành phần v_x, v_y và v_z, quyết định hướng và độ lớn của tốc độ v. Vì vậy chúng ta có:

$$\begin{aligned} dN_{v_x}/N &= \phi\left(v_x^2\right)dv_x\,, \\ dN_{v_y}/N &= \phi\left(v_y^2\right)dv_y\,, \\ dN_{v_z}/N &= \phi\left(v_z^2\right)dv_z\,. \end{aligned} \tag{2.8}$$

Và:

$$\begin{aligned} dN_{v_x, v_y, v_z}/N &= \Psi\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)dv_x\,dv_y\,dv_z \\ &= \phi\left(v_x^2\right)\phi\left(v_y^2\right)\phi\left(v_z^2\right)dv_x\,dv_y\,dv_z\,. \end{aligned}$$

Ở đây dN_{v_x}/N là tỷ phần của các phân tử có tốc độ thành phần v_x nằm trong khoảng v_x và $v_x + dv_x$, $\phi\left(v_x^2\right)$ là hàm phân bố của các phân tử theo tốc độ thành phần v_x. Các ký hiệu đối với v_y và v_z cũng có ý nghĩa tương tự. Còn $dN_{v_x, v_y, v_z}/N$ là tỷ phần của các phân tử có tốc độ thành phần nằm giữa v_x và $v_x + dv_x$; v_y và $v_y + dv_y$; v_z và $v_z + dv_z$. Ψ là hàm phân bố tương ứng.

Lời giải của phương trình vi phân (2.8) có dạng dưới đây, trong đó có hai hệ số A và v_p (sẽ được xác định sau):

$$\phi\left(v_x^2\right) = A\exp\left(-v_x^2/v_p^2\right),$$

hoàn toàn tương tự có thể viết biểu thức như trên đối với $\phi\left(v_y^2\right)$ và $\phi\left(v_z^2\right)$. Do đó:

$$\Psi\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)=A^3\exp\left(-v/v_p^2\right).$$

Hệ số A được xác định từ điều kiện:

$$N=\int_{-\infty}^{+\infty}dN_{v_x}=\int_{-\infty}^{+\infty}N.A\exp\left(-v_x^2/v_p^2\right)dv_x.$$

Từ đó chúng ta tìm được: $A=\left(\pi.v_p^2\right)^{-1/2}$.

Thay vào các biểu thức chứa A, nhận được các hàm phân bố có dạng:

$$\phi\left(v_y^2\right)=\left(\pi.v_p^2\right)^{-1/2}\exp\left(-v_x^2/v_p^2\right),$$

$$\Psi\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)=\left(\pi.v_p^2\right)^{-3/2}\exp\left(-v^2/v_p^2\right).$$

Hàm $\Psi\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)$ cho biết tỷ phần các phân tử có tốc độ theo hướng nhất định $v=\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)^{1/2}$ chiếm trong hệ khí. Tuy nhi ên, có các phân tử khác cũng có tốc độ tổng hợp bằng v nhưng là từ các tốc độ thành phần khác nhau tạo nên, do đó chúng chuyển động theo hướng khác. Vì vậy chúng ta cần có một hàm phân bố khác mà nó đặc trưng cho các phân tử có cùng tốc độ v, nhưng không phụ thuộc vào hướng của tốc độ, hàm đó ký hiệu là $\Phi\left(v^2\right)$.

Để nhận biểu thức của hàm này chúng ta cần tưởng tượng một không gian ba chiều xen giữa hai hình cầu có bán kính v và $v+dv$ và, thể tích của không gian này bằng $4\pi.v^2dv$, khi đó hàm phân bố có dạng:

$$\frac{dN_v}{N} = \Phi\left(v^2\right)dv = 4\pi.v^2\Psi\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right). \qquad (2.9)$$

Thay giá trị của biểu thức $\Psi\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)$ ở trên, chúng ta nhận được:

$$\Phi\left(v^2\right) = \frac{4}{v_p^3\sqrt{\pi}} \times v^2 \exp\left(-v^2/v_p^2\right). \qquad (2.10)$$

Từ (2.10) dễ nhận thấy hàm phân bố này có cực đại tại giá trị nào đó của v_p. Bằng cách lấy đạo hàm $\Phi\left(v^2\right)$ theo v và cho nó bằng 0, chúng ta sẽ tìm được giá trị của v_p. Biểu thức liên hệ giữa v_p và $\overline{v^2}$ nhận được bằng cách biểu diễn $\overline{v^2}$ thông qua tích phân thay vì phép tính trung bình cộng:

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v^2}{N} = \frac{1}{N}\int_{-\infty}^{+\infty} v^2 dN_v = \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 dN_v/N\,. \qquad (2.11)$$

Thay dN_v/N từ (2.9) và (2.10) vào (2.11) rồi thực hiện phép tích phân, chúng ta sẽ nhận được:

$$v_p^2 = \frac{2}{3}\overline{v^2},$$

mà $\overline{v^2} = 3kT/m$, cho nên:

$$v_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}.$$

Đó là biểu thức của tốc độ có xác suất cao nhất. Do đó v_p được gọi là tốc độ xác suất cao nhất. Thay giá trị của v_p vào các biểu thức trên, chúng ta nhận được biểu thức đối với số phân tử có tốc độ theo hướng nhất định nằm trong khoảng v và $v + dv$, như sau:

$$dN_{v_x}/N = \phi\left(v_x^2\right)dv_x$$

$$= \left(m/2\pi kT\right)^{1/2} \exp\left(-mv_x^2/2kT\right)dv_x\,.$$

(2.12)

Tương tự, có thể viết:

$$dN_v/N = \Phi\left(v^2\right)dv$$
$$= 4\pi\left(m/2\pi kT\right)^{3/2}\exp\left(-mv^2/2kT\right)dv. \quad (2.13)$$

Một đại lượng hay được đề cập đến nữa là tốc độ trung bình cộng (v_{av}), nhưng ở đây chúng ta cũng tính tốc độ này theo tích phân:

$$v_{av} = \frac{1}{N}\int_0^\infty v\,dN_v. \quad (2.14)$$

Thay giá trị của dN_v/N từ biểu thức (2.13) rồi thực hiện phép tích phân, nhận được:

$$v_{av} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = 14{,}551\left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \text{ (cm/s)}, \quad (2.15)$$

trong đó M là phân tử gam.Đến đây chúng ta đã có ba biểu thức của ba đại lượng đặc trưng tốc độ của phân tử:

- Tốc độ xác suất cao nhất, $v_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$,
- Tốc độ căn quân phương, $v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3kT/m}$,
- Tốc độ trung bình, $v_{av} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$.

Hệ thức so sánh độ lớn của ba đại lượng kể trên là:

$$v_{rms} : v_{av} : v_p = \sqrt{3/2} : \sqrt{4/\pi} : 1 = 1{,}23 : 1{,}13 : 1.$$

Như vậy:

$$v_p < v_{av} < v_{rms}.$$

2.3. Tần suất va chạm của phân tử với bề mặt

Tần suất va chạm được định nghĩa là số va chạm của phân tử khí trong một hệ tĩnh với một đơn vị diện tích bề mặt trong một đơn vị thời gian. Khái niệm bề mặt ở đây được hiểu theo nghĩa tương đối, như là bề mặt tưởng tượng ngăn khối khí trong hệ, nó có thể ở ngay trong lòng chất khí. Mở rộng bề mặt này đến thành chuông chân không hay bình chứa chất khí, thì lúc ấy bề mặt mà chúng ta nói đến chính là thành bình. Tần suất va chạm thường được nhắc đến khi nghiên cứu các hiện tượng vi mô xảy ra trong chất khí. Để nhận biểu thức mô tả đại lượng này chúng ta xem xét tốc độ của các phân tử chuyển động theo phương pháp tuyến với bề mặt.

Cho rằng trong thể tích V có N phân tử, số phân tử có tốc độ v được biểu thị bằng công thức đã biết (2.12):

$$dN_{v_x} = N\phi\left(v_x^2\right)dv_x .$$

Trong khoảng thời gian dt chỉ có một phần nào đó trong số phân tử kể trên có thể va chạm với bề mặt. Đó là những phân tử ở trong khoảng cách $v_x dt$ tính từ bề mặt. Gọi A_W là diện tích bề mặt mà các phân tử va chạm, thì $\left(v_x dt.A_w\right)/V$ là phần thể tích chứa các phân tử va chạm với bề mặt. Do vậy có thể viết biểu thức cho số phân tử có tốc độ trong khoảng v_x và $v_x + dv_x$ mà chúng va chạm với bề mặt trong thời gian dt, như sau:

$$d^2N_{v_x} = \left(N/V\right)A_w v_x \Phi\left(v_x^2\right)dv_x dt. \qquad (2.16)$$

Vì tốc độ của phân tử có các giá trị từ 0 đến ∞ cho nên trong (2.16) có phần liên quan đến tốc độ cần được lấy tích phân theo tất cả các giá trị đó. Gọi phần đó là N^*, chúng ta có:

$$N^* = \int_0^\infty v_x \Phi\left(v_x^2\right)dv_x = A\int_0^\infty v_x .\exp\left(-\frac{v_x^2}{v_p^2}\right)dv_x = \left(kT/2\pi m\right)^{1/2}.$$

Khi đó công thức (2.16) trở thành:

$$dN_i = \frac{NA_W}{V}\left(\frac{kT}{2\pi.m}\right)^{1/2} dt,$$

ở đây dN_i là tổng số phân tử tham gia va chạm trong khoảng thời gian dt. Ký hiệu tần suất va chạm là z, theo định nghĩa về tần suất va chạm, chúng ta có:

$$z = \frac{dN_i}{A_w dt} = \frac{N}{V}\left(\frac{kT}{2\pi.m}\right)^{1/2}.$$

Thay giá trị v_{av} từ biểu thức đã biết, nhận được:

$$z = \frac{1}{4}\frac{N}{V}v_{av} \qquad \text{(đơn vị tính là } m^{-2}.s^{-1}\text{)}.$$

Thay N/V bằng P/kT ta có biểu thức liên hệ giữa tần suất va chạm và áp suất khí, như sau:

$$z = P.\left(2\pi.mkT\right)^{-\frac{1}{2}}. \qquad (2.17)$$

Nếu đơn vị áp suất là Torr thì

$$z = 3{,}543\times10^{22}\left(MT\right)^{-1/2}, \text{ với M là phân tử gam.}$$

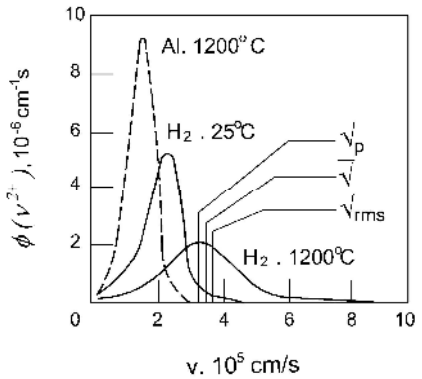
Thay n là mật độ phân tử vào biểu thức trên, tần suất va chạm được tính bằng công thức đơn giản là:

$$z = \frac{nv_{av}}{4}. \qquad (2.18)$$

Nếu trong một hệ khí có hai hay nhiều nhóm phân tử khí khác nhau về th ành phần hóa học (khối lượng và mật độ) thì các tích phân ở trên cần tách ra thành hai hay nhiều tích phân độc lập của từng loại nhóm khí. Khi đó biểu thức của tần suất va chạm của mỗi loại phân tử có mật độ $n_1, n_2, ...$ cũng

nhận được giống như (2.18) thay kí hiệu n bằng các kí hiệu tương ứng $n_1, n_2, ...$ Tần suất va chạm tổng hợp trong trường hợp này chính là tổng của tất cả các tần suất va chạm riêng biệt. Điều này phù hợp với cơ sở của định luật Dalton với thuyết động học: "Áp suất của hệ khí gồm hai hay nhiều chất khí khác nhau đơn giản chỉ là tổng áp suất mà mỗi chất khí có được khi chúng cùng chiếm một thể tích như nhau".

Trên hình 2.1 là đồ thị phân bố các giá trị tuyệt đối của tốc độ các phân tử hơi nhôm tại 1200°C (áp suất 10^{-2} Torr) và phân tử khí hyđro tại 25°C và 1200°C. Hình này cho thấy tốc độ phân tử có giá trị trong khoảng 10^5 m/s. Hơn nữa vì phân tử khí H_2 nhẹ hơn nguyên tử hơi nhôm cho nên chúng có tốc độ cao nhiều hơn và khi nhiệt độ tăng thì số phân tử có tốc độ cao cũng tăng lên.



Hình 2.1. *Phân bố phân tử H_2 và nhôm theo tốc độ.*

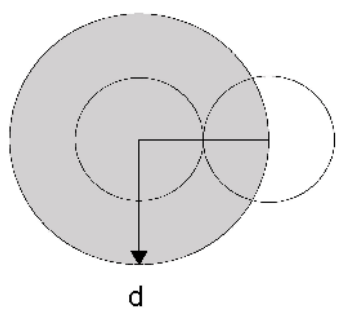
2.4. Quãng đường tự do của phân tử khí

Mặc dù phân tử khí có tốc độ chuyển động rất lớn, song vì do va chạm liên tục làm lệch hướng chuyển động, cho nên chúng không thể vượt được quãng đường lớn. Khi xét hiện tượng truyền khối lượng trong trạng thái khí, chúng

ta cần biết quãng đường mà các phân tử vượt qua giữa các lần va chạm. Sự va chạm là ngẫu nhiên, cho nên "quãng đường" ấy cũng có những giá trị rất khác nhau và mang tính thống kê. Để đánh giá đại lượng này, người ta đưa vào đại lượng quãng đường tự do trung bình (λ), gọi tắt là quãng đường tự do (QĐTD) mà phân tử khí thực hiện được giữa hai lần va chạm liên tiếp.

Để dễ tính toán, trước hết, cho rằng tất cả các phân tử đứng yên, ngoại trừ phân tử đang xem xét. Giả sử phân tử này có tốc độ trung bình là v_{av}, thì sau khoảng thời gian dt nó sẽ đi được quãng đường $v_{av}dt$. Cũng cho rằng các phân tử có cùng một đường kính d, khi đó phân tử chuyển động sẽ va chạm với tất cả các phân tử trong tiết diện πd^2 trên quãng đường $v_{av}dt$. (hình 2.2). Thể tích khí mà trong đó có chứa các va chạm là $\pi d^2 v_{av} dt$. Trong thể tích này có $\pi d^2 n v_{av} dt$ phân tử. Phân tử chuyển động sẽ va chạm với tất cả số phân tử này. Cho rằng số va chạm này chia tổng quãng đường $(v_{av} dt)$ mà phân tử đi qua ra các khoảng cách bằng nhau, mỗi khoảng cách đó được gọi là QĐTD (trung bình) của phân tử, bằng:

$$\lambda = \frac{v_{av} dt}{\pi d^2 n v_{av} dt} = \frac{1}{\pi d^2 n}.$$



Hình 2.2. *Diện tích xảy ra va chạm bằng* $\pi . d^2$.

Nếu tính đến sự chuyển động của tất cả các phân tử trong thể tích trên, thì vận tốc tương đối của các phân tử (theo thuyết động học) có giá trị là $\sqrt{2} v_{av}$, do đó, một cách chính xác hơn, chúng ta có:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \qquad (2.19)$$

Biểu thức trên cho thấy, quãng đường tự do phụ thuộc vào kích thước của phân tử và số phân tử trong đơn vị thể tích. Tuy trong biểu thức không chứa áp suất và nhiệt độ, nhưng quãng đường tự do phụ thuộc rất mạnh vào áp suất và nhiệt độ - các đại lượng nằm trong biểu thức tính n.

Trên thực tế, người ta tính QĐTD từ việc xác định độ nhớt của chất khí. Giá trị QĐTD và độ nhớt của chất khí có ý nghĩa thực tiễn trong việc xác định phân bố hơi ở vùng gần nguồn bốc bay. Trong kỹ thuật chân không và màng mỏng chúng còn đóng nhiều vai trò quan trọng khác. QĐTD phụ thuộc vào áp suất của một số chất khí được trình bày trên hình 2.3.

Bây giờ cho rằng trong một chất khí có tạp chất khí khác về kích thước, với mật độ xác định n_2 rất thấp so với n_1 (n_1 là mật độ chất khí chủ). Khi đó có thể coi tốc độ tương đối v_{rel} của khí tạp (2) đối với khí chủ (1) là:

$$v_{rel} = \sqrt{\left(v_{2av}\right)^2 + \left(v_{1av}\right)^2}. \tag{2.20}$$

Chúng va chạm trên tiết diện πd_{21}^2 với

$$d_{21} = \frac{d_2 + d_1}{2}, \tag{2.21}$$

do đó, QĐTD của khí tạp λ_2 trong hệ khí được tính bằng công thức:

$$\lambda_2 = \frac{1}{\pi d_{21}^2}\sqrt{\frac{1 + v_{1av}^2}{v_{2av}^2}}. \tag{2.22}$$

Ứng dụng. Tính quãng đường tự do trong khí nitơ dưới áp suất khí quyển tại nhiệt độ phòng.

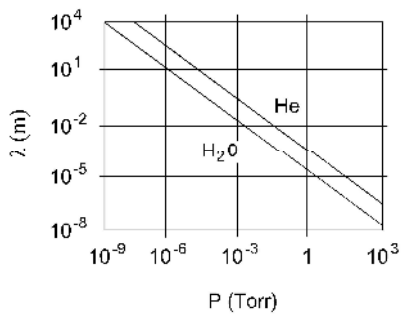
Mật độ của các phân tử khí nitơ theo thuyết động học chất khí lý tưởng là:

$$n = \frac{1,01 \times 10^5 \text{Pa}}{1,38 \times 10^{-23} \text{J/K} \times 298\text{K}} = 2,46 \times 10^{25} \text{m}^{-3}.$$

Vì đường kính của phân tử khí nitơ là 0,375 nm = 3,75 x 10^{-10} m, quãng đường tự do là:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \times (3,75)^2 \times (10^{-10})^2 \times 2,46 \times 10^{25} \mathrm{m}^{-3}} = 65 \times 10^{-9}\,\mathrm{m} = 65\mathrm{nm}$$

■



Hình 2.3. *Quãng đường tự do phụ thuộc vào áp suất khí hê-li và hơi nước*

2.5. Một số tính chất

2.5.1. Nhiệt dung của hệ khí hai nguyên tử

Theo thuyết động học áp dụng cho hệ khí đơn nguyên tử thì nhiệt dung tại áp suất cố định (c_p) của một hệ khí là $5R/2$. Nhiệt dung của chất khí mà nó gồm các phân tử cấu tạo từ hai hay ba nguyên tử có giá trị lớn hơn. Trước hết chúng ta xem xét hệ khí nguyên tử đơn.

Vì động năng trung bình của một nguyên tử là $3kT/2$, động năng trung bình của một phân tử gam (mol) sẽ là:

$$E_{av} = \frac{3RT}{2}. \qquad (2.23)$$

Đây cũng chính là nội năng trung bình của một mol. Nhiệt dung đẳng áp suất được xác định bởi:

$$c_p \equiv \left.\frac{\delta Q}{\delta T}\right|_p . \qquad (2.24)$$

Sử dụng định luật thứ nhất trong nhiệt -động học ($dU = \delta Q - dW$, trong đó dU là giá trị thay đổi nội năng trên một mol và δQ là nhiệt lượng) và cho rằng $U = E_{av}$ chỉ khi PV (công sinh ra) bằng dW , chúng ta có:

$$c_p = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_p + \left.\frac{P\partial V}{\partial T}\right|_p = \frac{3R}{2} + R = \frac{5R}{2} . \qquad (2.25)$$

Tùy thuộc vào nhiệt độ, nhiệt dung c_p của một khí nguyên tử kép, thí dụ H_2 có giá trị lớn hơn từ 1,5 đến 2 lần giá trị trong công thức (2.25). Nguyên nhân chính là do phân tử (cấu tạo từ 2 nguyên tử) có bậc tự do khác nguyên tử đơn. Các nguyên tử dao động dọc theo trục của phân tử và có thể quay quanh hai trục khác.Ngoài ra, điện tử cũng có đóng góp nhất định trong nhiệt dung của hệ khí này, tuy nhiên đóng góp đó vào nội năng thì không đáng kể, nhất là đối với hệ khí có nhiệt độ cao hoặc trong từ trường lớn, khi mà đóng góp của phân tử khí càng trở nên quyết định.

Nguyên lý bảo toàn năng lượng cho thấy mỗi bậc tự do đóng góp vào U một động năng trung bình là RT/2. Vì thế ở hệ có ba bậc tự do (thuộc chuyển động tịnh tiến) sẽ đóng góp 3RT/2, hai bậc tự do (chuyển động quay) khác đóng góp thêm RT, vì thế đối với hệ nguyên tử kép chúng ta có nhiệt dung riêng bằng 5RT/2. Còn một bậc tự do dao động trong hệ khí hai nguyên tử đóng góp làm thay đổi giá trị E_{av}.

Điều này là do dao động đồng thời chứa cả thế năng và động năng, mà khi nhiệt độ tăng, phần đóng góp của động năng tăng nhanh.Giá trị đóng góp này nằm trong khoảng từ 0 đến RT , ứng với nhiệt độ từ thấp đến cao.

Tóm lại, E_{av} của một hệ khí nguyên tử kép thay đổi theo nhiệt độ từ $5RT/2$ tại nhiệt độ thấp đến $7RT/2$ tại nhiệt độ cao. Từ đó nhiệt dung riêng

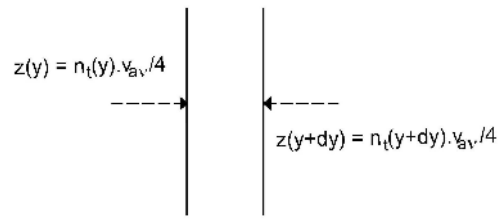
của hệ khí này thay đổi từ $7R/2$ (tức $29,100 J.mol^{-1}.K^{-1}$) đến $9R/2$ (tức $37,415 J.mol^{-1}.K^{-1}$) tùy theo vùng nhiệt độ. Các giá trị này được tính cho một hệ khí lý tưởng, tuy nhiên trên thực tế đối với một hệ khí thực chúng ta cũng nhận được giá trị tương tự. Thí dụ, thực nghiệm đo nhiệt dung riêng của khí H_2 đã cho kết quả là tại nhiệt độ phòng nhiệt dung riêng có giá trị bằng $28,836 J.mol^{-1}.K^{-1}$, tại 3000 K - bằng $37,086 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

2.5.2. Khuếch tán

Để xem xét tính chất khuếch tán của một hệ khí, tưởng tượng rằng chúng ta đưa vào một chất khí đang xem xét (khí chủ) một loại phân tử (hạt) mà khối lượng và kích thước của chúng hoàn toàn giống như của khí chủ. Vì có gradient nồng độ, cho nên sẽ xảy ra sự chuyển dịch của phân tử khí (khí tạp) đưa vào trong hệ khí chủ. Theo quan điểm của thuyết động học chất khí, quá trình dịch chuyển của các phân tử khí có cùng khối lượng và kích thước với phân tử khí chủ (về thực chất chúng cũng là phân tử khí chủ) được gọi là quá trình *tự khuếch tán*. Độ lớn của dòng khuếch tán (j) rõ ràng là tỷ lệ thuận với gradient nồng độ, do đó có thể viết:

$$j = -D\vec{\nabla}\left(n_i\right) \tag{2.26}$$

trong đó D là hệ số tự khuếch tán, n_i - nồng độ phân tử khuếch tán. Để đơn giản, khi xác định D chúng ta xét hiện tượng khuếch tán theo tọa độ một chiều. Trước hết, tính sự dịch chuyển của các phân tử khuếch tán dọc mặt phẳng y như trên hình 2.4.



Hình 2.4. *Dòng phân tử khuếch tán trong lớp giữa* y *và* $y+dy$

Có thể thấy, số va chạm trên thiết diện y từ phía trái là $n_t(y)v_{av}/4$. Số va chạm trên thiết diện $y+dy$ từ phía phải là $n_t(y+dy)v_{av}/4$, vì thế dòng khuếch tán tổng hợp đi qua lớp có bề dày dy sẽ là: $-(n_y/4)[n_t(y+dy)-n_t(y)]$. Cho rằng nồng độ của phân tử khuếch tán trong phạm vi không gian mà kích thước của nó nhỏ hơn QĐTD là đại lượng không thay đổi. Biểu thức toán học mô tả điều này là $dy << \lambda$ .Do đó, sự thay đổi nồng độ $n_t(y+dy)-n_t(y)$ không nên hiểu là $(dn_t/dy)dy$, mà đúng hơn cần hiểu là $(dn_t/dy)\lambda$. Như vậy, chúng ta sẽ có $j_y = -(v_{av}/4)(dn_t/dy)\lambda$ .Từ đó:

$$D = \frac{v_{av}\lambda}{4} = \frac{\left(kT/\pi^3 m\right)^{\frac{1}{2}}}{2d^2 n}. \qquad (2.27)$$

Đối với một hệ khí loãng - trường hợp thường gặp trên thực tế của kỹ thuật chân không, thì:

$$D = \frac{v_{av}\lambda_2}{4}, \qquad (2.28)$$

hay một cách chính xác hơn:

$$D = \frac{3\pi}{4\sqrt{2}}\frac{\left(kT/\pi^3 m\right)^{\frac{1}{2}}}{2d^2 n}.$$

2.5.3. Độ nhớt

Nếu như chúng ta có dòng khí chảy qua một bình ống hẹp (do bị hút chân không) thì thành bình là tác nhân ảnh hưởng đến tốc độ chuyển động của chất khí. Dễ nhận thấy rằng, lớp khí sát với thành bình chuyển động chậm nhất, tiếp theo là tốc độ của các lớp bên cạnh cũng bị giảm. Phân tử ở chính giữa ống có tốc độ lớn nhất. Hình 2.5 mô tả hiện tượng này.

Do chuyển động như trên, trong bình xuất hiện gradient tốc độ, cho nên xuất hiện lực tác động lên hướng chuyển động của dòng khí (thành phần vuông góc). Lực này tính trên đơn vị diện tích (giống như áp suất) xuất hiện là do sự trao đổi xung lượng và được truyền đi do va chạm của các phân tử khí từ các lớp khí lân cận. Nếu kí hiệu lực này là F_{tg}, chúng ta sẽ có:

$$F_{tg} = \eta \frac{dv}{dx}, \tag{2.29}$$

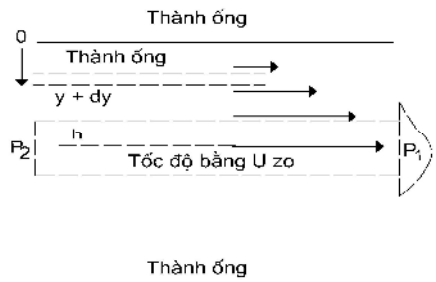
trong đó η là hệ số nhớt hay là *độ nhớt* của chất khí. Nó đặc trưng tính chất ma sát nội của khí chuyển động. η là đại lượng đặc trưng cho từng chất khí, đơn vị của nó là P (poise).

1P là độ nhớt có được ứng với trường hợp gradient tốc độ khí $1\text{cm.s}^{-1}\text{cm}^{-1}$ sinh ra một lực vuông góc 1din.cm^{-2}.

Đơn vị này là rất lớn, trên thực tế độ nhớt của các chất khí chỉ vào khoảng 10^{-4}P.

Để tính độ nhớt chúng ta cần xem xét đại lượng đặc trưng tốc độ truyền xung lượng theo hướng chảy của dòng khí, xuyên qua lớp y (hình 2.5). Tốc độ truyền xung lượng qua tiết diện y từ phía trái chính là tần suất va chạm nhân với xung lượng của phân tử, nghĩa là bằng $(nv_{av}/4)mu(y)$. Tương tự, tốc độ truyền xung lượng qua thiết diện $y + dy$ từ phía phải là $(nv_{av}/4)mu(y + dy)$. Do đó, tốc độ tổng hợp truyền xung lượng (chính là F_{tg}) sẽ bằng hiệu số của hai tốc độ này:

$$F_{tg} = \frac{nv_{av}}{4} m\left[u\left(y+dy\right)-u\left(y\right)\right].$$



Hình 2.5. *Mô tả chuyển động của khí trong ống dài để tính độ nhớt.*

Cũng sử dụng khái niệm về hiệu số của hai tốc độ trong tương quan với QĐTD giống như trường hợp xét quá trình khuếch tán ở trên, chúng ta có:

$$\left[u\left(y+dy\right)-u\left(y\right)\right] = \left(du/dy\right)\lambda,$$

do đó:

$$F_{tg} = \frac{nv_{av}m\lambda}{4}\times\frac{du}{dy} = \frac{\left(mkT/\pi^3\right)^{1/2}}{2d^2}\times\frac{du}{dy}.$$ Vì thế:

$$\eta = \frac{\left(mKT/\pi^3\right)^{1/2}}{2d^2}. \qquad (2.30)$$

Vì QĐTD tỷ lệ nghịch với nồng độ, cho nên độ nhớt không còn phụ thuộc vào cả nồng độ và áp suất. Kết quả tính toán này đã được thực nghiệm kiểm chứng là hoàn toàn đúng, tuy nhiên khi tính toán chúng ta đã bỏ qua hệ số $5\pi/8$, do đó công thức cuối cùng cần hiệu chỉnh là:

$$\eta = \frac{5\pi}{8}\times\frac{\left(mKT/\pi^3\right)^{1/2}}{2d^2}.$$

Ứng dụng. Tính độ nhớt của khí nitơ tại nhiệt độ phòng.

Coi nhiệt độ bằng 298 K, áp dụng công thức trên, chúng ta có:

$$\eta = \frac{\left[28\times 1,66\times 10^{-27}\text{kg}\times\left(1,38\times 10^{-23}\text{J/K}\right)\times 298\text{K}\right]}{2\times\left(0,375\text{nm}\right)^2}\times\frac{5\pi}{8}$$
$$= 1,73\times 10^{-5}\text{kg}/\left(\text{m.s}\right) = 1,73\times 10^{-4}\text{poise(P)}.$$

■

Trong biểu thức (2.30) không có áp suất và chỉ có T là thay đổi. Nghĩa là, độ nhớt của chất khí không phụ thuộc vào áp suất và tăng khi nhiệt độ tăng.
Từ thực nghiệm đo đạc các đại lượng vĩ mô khác, độ nhớt hoàn toàn có thể xác định được, do đó đường kính hiệu dụng của các phân tử khí cũng được xác định.. Giá trị *d* của các chất khí tiêu biểu được liệt kê trong Bảng 2.1.

Bảng 2.1. *Đường kính hiệu dụng của các phân tử khí.*

Phân tử, nguyên tử	Đường kính (nm)
He	*0,218*
H_2	*0,274*
O_2	*0,361*
Ar	*0,364*
Không khí	*0,372*
N_2	*0,375*
CO_2	*0,459*
H_2O	*0,460*

Đường kính hiệu dụng của các phân tử khí cũng nằm trong khoảng kích thước đường kính của các nguyên tử. Chúng có giá trị phổ biến từ 0,2 đến 0,5 nm (Bảng 2).

Bảng 2. *Kích thước của một số nguyên tử phổ biến.*

Nguyên tố	Đường kính nguyên tử (nm)	Nguyên tố	Đường kính nguyên tử (nm)

Na	0,372	Te	0,279
Mg	0,320	I	0,271
Al	0,285	Xe	0,426
Si	0,232	Cs	0,525
P	0,216	Ba	0,442
S	0,211	La	0,375
Ca	0,392	Ce	0,365
Ti	0,296	Pr	0,363
V	0,268	Nd	0,361
Cr	0,252	Eu	0,408
Mn	0,254	Gd	0,348
Fe	0,252	Tb	0,354
Co	0,252	Ho	0,351
Ni	0,248	Er	0,350
Cu	0,254	Yb	0,387
Zn	0,271	Lu	0,343
Ga	0,270	Ta	0,289
Ge	0,276	W	0,276
As	0,241	Pt	0,275
Se	0,229	Au	0,288
Br	0,234	Hg	0,305
Sr	0,421	Bi	0,378
Ru	0,264	Cd	0,300
Rh	0,269	In	0,308
Pd	0,274	Sn	0,312
Ag	0,285	Ru	0,264

2.5.4. Độ dẫn nhiệt

Việc tính toán độ dẫn nhiệt có thể thực hiện hoàn toàn tương tự với việc tính độ nhớt. Dòng nhiệt (j_h) tỷ lệ thuận với gradient nhiệt độ:

$$j_h = -k'\vec{\nabla}T, \tag{2.31}$$

trong đó k' là hệ số dẫn nhiệt hay là *độ dẫn nhiệt*. Dòng nhiệt truyền qua một thiết diện được hiểu là tích của tần suất va chạm với năng lượng của phân tử. Trong tọa độ một chiều, tốc độ truyền năng lượng qua mặt vuông góc với gradient nhiệt độ là:

$$\begin{aligned} j &= -\left[z_r E_r - z_l E_l\right] \approx -z(c_p / N_0).\frac{3}{5}.\left(T_r - T_l\right) \\ &= -z\left(c_p / N_0\right).\frac{3}{5}.\left(dT/dy\right)\lambda, \end{aligned}$$

trong đó các ký hiệu “r ” và “ l ” tương ứng với phía “phải” và “trái” của năng lượng và nhiệt độ so với mặt phẳng kể trên.

Vì thế độ dẫn nhiệt bằng:

$$k' = z \times \frac{3}{5} \times \frac{c_p}{N_0}\lambda = \sqrt{\frac{k^3 T}{\pi^3 m}} \times \frac{3}{4d^2}. \tag{2.32}$$

Kết quả này đúng cho hệ khí nguyên tử đơn. Hệ khí hai nguyên tử hoặc nhiều nguyên tử có nhiệt dung riêng lớn hơn, cho nên độ dẫn nhiệt cũng lớn hơn. Trong trường hợp này, chúng ta cần bổ sung thêm hệ số 25π/16 vào vế phải của (2.32), nghĩa là:

$$k' = \frac{25\pi}{16} \times \sqrt{\frac{k^3 T}{\pi^3 m}} \times \frac{3}{4d^2}.$$

Ứng dụng. Tính độ dẫn nhiệt của không khí tại nhiệt độ phòng.

Không khí là một hệ khí gồm nhiều nguyên tử và phân tử. Tuy nhiên, nitơ trong không khí chiếm trên 70%, cho nên một cách gần đúng, chúng ta áp dụng công thức tính độ dẫn nhiệt cho hệ đa nguyên tử, trong đó kích thước

trung bình của các phân tử được lấy giá trị (d = 0,372 nm), gần bằng kích thước của phân tử khí nitơ (d = 0,375 nm). Chúng ta có:

$$k' = \frac{25\pi}{16}\sqrt{\frac{k^3T}{\pi^3 m}} \times \frac{3}{4d^2}.$$

$$\approx \frac{25\pi}{16} \times \frac{3}{4x\left(0,372\,nm\right)^2} \times \frac{\left(1,38x10^{-23}J/K\right)^{1/2}}{\pi^3 x28x1,66x10^{-27}\,kg}$$

$$\approx 1,9 \times 10^{-2} W.m^{-1}K^{-1}.$$

■

2.6. Dòng khí

2.6.1. Chế độ dòng khí

Dòng khí chảy qua ống tròn hình trụ (gọi tắt là ống) hoặc lỗ hổng (chiều dày của lỗ hổng được bỏ qua) thay đổi theo kích thước tương đối của cấu trúc ống so với quãng đường tự do và tốc độ dòng khí. Đại lượng đặc trưng cho chế độ dòng khí là hệ số Knudsen. Hệ số này là tỷ số giữa quãng đường tự do và đường kính (l) của dòng khí (kích thước này quyết định bởi cấu trúc của ống, nó bằng đường kính trong của ống).

$$K_n \equiv \frac{\lambda}{l}. \qquad (2.33)$$

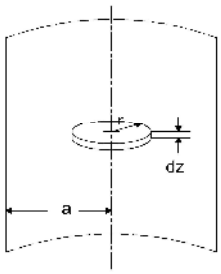
Chúng ta phân biệt hai trường hợp chính của chế độ dòng:

- $K_v \langle\langle 1$, đây là trường hợp áp suất khí còn tương đối cao (nghĩa là chân không còn thấp), cho nên quãng đường tự do nhỏ, tốc độ của dòng khí cũng nhỏ. Chuyển động của dòng khí ứng với chế độ dòng nhớt. Lúc này va chạm giữa các phân tử khí quyết định độ lớn của dòng.
- $K_v \rangle\rangle 1$, đây là trường hợp chân không cao, cho nên quang đường tự do lớn hơn rất nhiều kích thước của chuông chân không. Trường hợp này gọi là chế độ dòng phân tử hay còn gọi là chế độ Knudsen. Lúc này va chạm giữa các phân tử hầu như không

còn nữa, dòng khí bị kiểm soát bởi va chạm của phân tử khí với thành bình.

2.6.2. Dòng khí trong chế độ nhớt

Xét trường hợp dòng khí chảy qua một ống dài, cấu trúc mặt cắt được mô tả trên hình 2.6. Tốc độ dòng khí $u(r)$ là hàm của một biến số (r) - khoảng cách tính từ tâm của ống. Tốc độ này rõ ràng lớn nhất là ở tâm và giảm dần đến 0 ở thành ống $(r = a)$. Giả sử, có một thể tích khí hình đĩa (do dòng khí chảy tạo ra) với bề dày rất nhỏ dz. Trong điều kiện cân bằng động, lực tổng hợp tác dụng lên đĩa này sẽ bằng 0. Đĩa chuyển động hướng về phía nơi có áp suất thấp hơn (chuyển động của khí là do chênh lệch áp suất giữa hai đầu



Hình 2.6. *Minh họa dòng đa lớp để diễn giải công thức Poisseuille trong trường hợp ống dài đường kính* a

của ống).

Lực do chênh lệch áp suất gây nên có độ lớn:

$$\pi . r^2 \times \frac{dP}{dz} dz.$$

Tác động ngược chiều với lực trên là lực ma sát của chất khí với độ nhớt η có độ lớn là:

$$\eta \cdot \frac{du}{dr} \cdot 2\pi .rdz.$$

Ở trạng thái cân bằng, chúng ta có:

$$\eta.\left(du/dr\right)2\pi.rdz + \pi.r^2\left(dP/dz\right)dz = 0,$$

do đó:

$$du/dr = -\left(r/2\eta\right) \times \frac{dP}{dz}.$$

Vì phân bố tốc độ u trong ống có dạng parabôn, cho nên hàm u phụ thuộc r cần phải thỏa mãn điều kiện biên:

$$u\left(r\right) = \left[\left(a^2 - r^2\right)/4\eta\right] \times \frac{dP}{dz}.$$

Như vậy, dòng tổng (J) của các phân tử trên một giây sẽ là:

$$\begin{aligned} J &= \int_0^a nu\left(r\right)2\pi.rdr = \frac{n\pi}{2\eta} \times \frac{dP}{dz}\int_0^a \left(a^2 - r^2\right)rdr \\ &= \frac{n\pi a^4}{8\eta} \times \frac{dP}{dz} = \frac{\pi a^4}{8\eta kT} \times P \times \frac{dP}{dz} \end{aligned} \quad (2.34$$

Vì J không phụ thuộc vào tọa độ z, cho nên nếu như ống có độ dài L và chênh lệch áp suất giữa hai đầu ống là nhỏ thì chúng ta có thể lấy gần đúng như sau:

$$P\left(\frac{dP}{dz}\right) = P_{av} \times \frac{\Delta P}{L}$$

Khi đó:

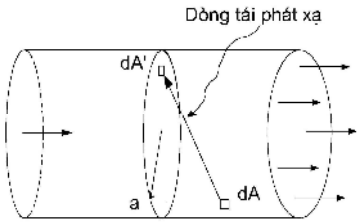
$$J = \frac{\pi.a^4}{8\eta kT} \times P_{av} \times \frac{\Delta P}{L}. \quad (2.35)$$

Biểu thức (2.35) chính là công thức Poiseuille, nó mô tả độ lớn của dòng khí chảy qua ống dài ở chế độ dòng nhớt.

2.6.3. Dòng khí trong chế độ Knudsen - Dòng phân tử

Như đã nêu ở trên, chế độ dòng phân tử (hay dòng Knudsen) xảy ra khi $K_a \rangle\rangle 1$. Do lượng khí còn lại trong ống là rất ít, các phân tử còn lại hầu như không va chạm nhau. Chúng chỉ còn va chạm với thành ống. Trong va chạm này phân tử khí có thể "nghỉ" trên bề mặt của thành ống với một khoảng thời gian nhất định. Khi chúng tái phát xạ (bị "kéo" ra khỏi thành ống) sẽ có phân bố xác suất theo hướng chuyển động mới của chúng tuân theo phân bố cosin. Vì vậy, sự va chạm với thành ống giống hiện tượng khuếch tán hơn là va chạm đàn hồi giữa các phân tử.

Để thiết lập biểu thức cho dòng khí trong chế độ Knudsen, chúng ta cần phân tích dòng tổng hợp chảy qua tiết diện của ống (như mô tả trên hình 2.7).



Hình 2.7. *Dòng phân tử trong ống dài bán kính bằng a.*

Trong trường hợp trên, chúng ta có gradient mật độ dòng khí theo hướng tọa độ *y*. Dòng tái phát xạ của phân tử khí đi qua một diện tích nhỏ dA' trên tiết diện cần được tính đối với các diện tích dA từ hai phía của tiết diện. Chúng ta không diễn giải cách tính toán khá phức tạp này mà chỉ viết ra kết quả cuối cùng:

$$J = -\pi.a^2 \times \left(2v_{av}a/3\right) \times \left(dn/dy\right).$$

Cũng coi $dn/dy = \Delta n/L$, khi đó dòng tổng hợp là:

$$J = -\pi.a^2 \times \frac{8\Delta z.a}{3L}, \qquad (2.36)$$

trong đó Δz là chênh lệch tần suất va chạm ở hai đầu ống.

Đối với dòng khí chảy qua lỗ hổng ở chế độ Knudsen, việc tính toán trở n ên đơn giản. Lúc này, dòng khí J chính bằng tích của độ chênh lệch tần suất với diện tích A của thiết diện ống:

$$J = A.\Delta z = A\left(2\pi mkT\right)^{-1/2}\Delta P\ . \qquad (2.37)$$

Biểu thức này chính là phương trình Hertz-Knudsen.

2.6.4. Độ dẫn của cấu trúc dẫn khí

Các vật dùng để chứa và dẫn khí bây giờ gọi ngắn gọn là cấu trúc dẫn khí. Độ dẫn khí của một cấu trúc được định nghĩa là tỷ số của dòng tổng đi qua thiết diện và độ chênh lệch áp suất giữa hai đầu của cấu trúc đó:

$$C = \frac{J}{\Delta p}\cdot$$

Giống như định luật trong điện động học, ở đây áp suất đóng vai tr ò như hiệu điện thế, dòng khí giống như dòng điện, còn độ dẫn khí đóng vai trò độ dẫn điện.

Về ý nghĩa vật lý, độ dẫn khí có thể hiểu là dòng tổng đi qua một cấu trúc chia cho độ chênh lệch mật độ khí mà độ chênh lệch này do dòng khí tạo nên. Chúng ta có hai trường hợp:

- Đối với dòng nhớt trong ống dài, độ dẫn $C_{v,tub}$ được xác định từ phương trình Poisseuille và bằng:

$$C_{v,tube} = \frac{\pi a^4 kT}{8\eta L} \times n_{av}\cdot \qquad (2.38)$$

Biểu thức này cho thấy, độ dẫn trong dòng nhớt tăng không giới hạn, một khi mật độ khí trung bình trong ống tăng. Về ý nghĩa vật lý trong thực tiễn mà nói, thì độ dẫn cũng không thể vượt quá một giá trị tới hạn nhất định, đó là giá trị của độ dẫn qua lỗ hổng với cùng một tiết diện πa^2 trong chế độ dòng nhớt. Giá trị ấy được biểu thị bởi phương trình sau:

$$C_{v,orif} = \pi.a^4\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right)^{1/2} \times \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} \times \frac{P_{lo}}{P_{hi}} \times \left[1-\left(\frac{P_{lo}}{P_{hi}}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right]^{1/2} \qquad (2.39)$$

trong đó γ là hệ số phụ thuộc cấu trúc lỗ hổng, P_{lo} và P_{hi} tương ứng là áp suất thấp và áp suất cao ở hai mặt bên của lỗ hổng.

- Trong chế độ Knudsen, công thức tính độ dẫn của cấu trúc hình ống có độ dài L như sau:

$$C_{v,tube} = \pi a^4 \times \frac{2\nu_{av} a}{3L} = \frac{2\pi a^3 \nu_{av}}{3L}. \quad (2.40)$$

và công thức tính độ dẫn của cấu trúc lỗ hổng trong chế độ phân tử là:

$$C_{v,oriff} = \frac{A.v_{av}}{4}. \quad (2.41)$$

Ứng dụng. So sánh độ dẫn của lỗ hổng và của ống trong chế độ dòng phân tử tại nhiệt độ phòng. Bán kính của cả hai đều là 0,5 cm, chiều dài của ống là 10 cm. Cho rằng, chất khí chủ yếu là nitơ.

Tốc độ trung bình của phân tử khí nitơ là 475m/s. Do vậy độ dẫn của lỗ hổng là:

$$C_{m,orif} = \pi \times (0,5cm)^2 \times \frac{(475m/s)}{4} = 9,32 \times 10^{-3} m^3/s = 9,32 l/s .$$

và độ dẫn của ống là:

$$C_{m,tub} = \frac{\pi \times (0,5cm)^2 \times 2 \times (475m/s) \times 0,5cm}{3 \times 10cm} = 1,24 l/s.$$

Như vậy, độ dẫn của ống nhỏ hơn đáng kể so với độ dẫn của lỗ hổng có cùng bán kính.

■

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Diễn giải cách nhận công thức tính tần suất va chạm (z) và quãng đường tự do (λ), nêu mối quan hệ giữa chúng liên quan đến bậc chân không?
2. Các tính chất cơ bản của chất khí khi ở áp suất thấp?
3. Dòng phân tử lag gì, ứng dụng dòng phân tử trong kỹ thuật chân không cao?

Chương 3

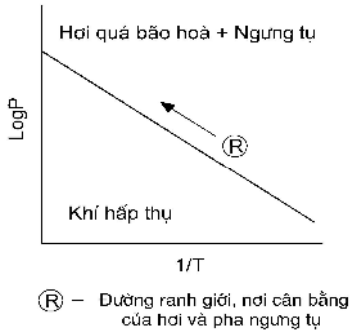
Hấp phụ và ngưng tụ

Trong lắng đọng pha hơi vật lý có hai nhân tố đóng vai trò chủ chốt là hơi và khí. Thật vậy, như đã biết việc đầu tiên khi thực hiện công nghệ lắng đọng là phải tạo ra nguồn cung cấp pha hơi từ vật liệu gốc (tức là vật liệu ban đầu, có thể là dây hay viên kim loại, bột ôxyt, viên gốm, bia phún xạ,…). Hơi đó sẽ ngưng tụ trên bề mặt đế. Trước hay trong quá trình ngưng tụ, hấp phụ phân tử của chất khí còn lại trong chuông (gọi là *khí dư*) có thể gây nhiễm bẩn bề mặt đế. Hấp phụ trong trường hợp này là không mong muốn. Mặt khác, hấp phụ tích cực chính là cơ chế mọc màng của kỹ thuật lắng đọng pha hơi vật lý, ví dụ epitaxy lớp nguyên tử. Hơn nữa, cả hấp phụ và ngưng tụ đều là các yếu tố quan trọng cần được xem xét trong kỹ thuật chế tạo các bơm chân không, nhất là bơm chân không cao cấp.

Chúng ta cần phân biệt hai trạng thái hơi và khí, không ít người coi chúng là một. Thực ra giữa chúng có sự khác biệt rất cơ bản và cốt yếu, đó là áp suất của chúng. Áp suất của hơi được cố định tại giá trị của áp suất pha hơi cân bằng nhiệt bởi sự hiện diện của pha ngưng tụ - một trạng thái tồn tại để pha hơi cân bằng. Thực tế mà nói, chỉ có một đại lượng độc lập có khả năng thay đổi đối với hơi là nhiệt độ xuất xứ của nó. Còn áp suất của khí thì không cố định, hơi tồn tại trong trạng thái cân bằng với pha ngưng tụ, còn khí thì vẫn là khí.

Trên hình 3.1. là giản đồ pha của các trạng thái, cho thấy chế độ áp suất - nhiệt độ trong đó "các khí" và "các hơi" tồn tại. Do áp suất hơi có đặc trưng hoạt tính nhiệt, nhờ đó mà hình thành ra "ranh giới" của các trạng thái. Vì thế, để mô tả liên hệ giữa các trạng thái một cách dễ dàng hơn, chúng ta sử dụng đồ thị Arrhenius. Như một quy luật chung, áp suất của vật chất khi tồn tại ở dạng khí luôn nhỏ hơn p_{eq}, khi ở dạng hơi thì bằng p_{eq}. Ngoài ra còn

có trạng thái *quá bão hòa* của hơi. Trong trạng thái này, áp suất hơi lớn hơn P_{eq} (áp suất cân bằng nhiệt). Thí dụ, pha hơi sinh ra từ bình thoát lý tưởng (nguồn hơi) là một trạng thái giả bền đối với vật liệu gốc trong bình thoát (*quasiequilibrium*) - một trạng thái rất gần với cân bằng.Thế nhưng, nó lại là quá bão hòa so với đế, nơi có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của bình thoát và là nơi sẽ xảy ra ngưng tụ.



Hình 3.1. *Giản đồ pha trong lý thuyết đẳng nhiệt Langmuir*

Một kiểu cân bằng nhất định cũng tồn tại đối với khí, đó là trạng thái cân bằng với các phân tử hấp phụ mà các phân tử này có thể che phủ đến một lượng lớn nhất trong lớp đơn trên bề mặt vật rắn. Ở đây có sự tương ứng "một-trên-một" giữa áp suất khí và độ phủ mở rộng; mối liên hệ tại nhiệt độ này gọi là *đẳng nhiệt hấp phụ*.

Sự hình thành hơi, nếu như nguồn tạo ra nó là pha lỏng, được gọi là *bay hơi*, nếu như nguồn ấy là chất rắn (tinh thể), thì gọi là *thăng hoa.* Cả hai quá trình đều là sự hóa hơi, còn quá trình ngược lại gọi là ngưng tụ (kể cả trường hợp tinh thể hóa). Như vậy, đối với khí, chúng ta gặp một trạng thái đặc biệt, đó là trạng thái hấp phụ khí - tổ hợp của các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt. Trạng thái tồn tại của vật chất này khác hẳn ba trạng thái là rắn, lỏng và khí. Cho nên, có thể gọi nó là trạng thái thứ năm của vật chất (plasma được gọi là trạng thái thứ tư). Các phân tử bị hấp phụ gọi là tắt *adatom*, mà không gọi là admolecula.

3.1. Hấp phụ khí

3.1.1.Vì sao khí hấp phụ ?

Nói một cách đơn giản**,** phân tử (hay nguyên tử) khí hấp phụ, bởi vì trên bề mặt vật rắn có những vị trí tương ứng với hố thế năng để cho chúng "ở lại" (xem đồ thị thế năng trên hình 3.2).

Trường hợp đơn giản nhất được nêu ra trên hình này là hấp phụ của phân tử hai nguyên tử mà chúng không bị phân ly. Năng lượng hấp phụ (E_{dA_2}) là độ sâu của hố thế năng so với năng lượng của phân tử ở khoảng cách vô hạn tính từ bề mặt. Đường cong thế năng của A_2 khi nó tiệm cận mặt phẳng cũng như đường cong đối với $2A$ đã nhận được nhờ phép tích phân thế Lennard-Jones. Nó được diễn giải từ thế nguyên tử nội Lennard-Jones "6-12" là:

$$\left(4E_d\left[\left(r_0/x\right)^{12}-\left(r_0/x\right)^6\right]\right).$$

Bằng cách tích phân bán vô hạn theo thể tích của nguyên tử ở dưới bề mặt, hàm thế năng nhận được có dạng như sau:

$$E(x)=4\pi E_d n r_0^3\times\frac{1}{45}\times\left(\frac{r_0}{x}\right)^9-\frac{1}{6}\times\left(\frac{r_0}{x}\right)^3, \qquad (3.1)$$

trong đó:

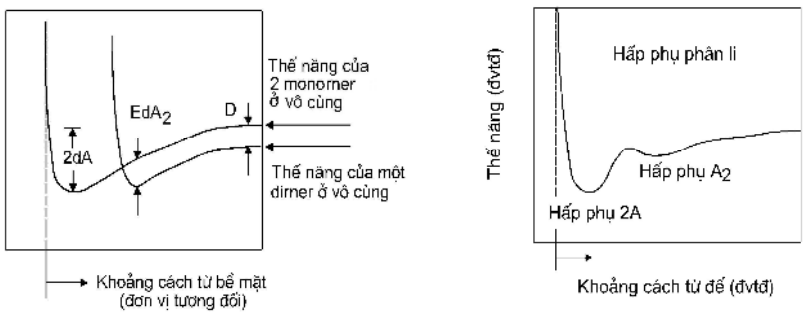
- n là mật độ nguyên tử trong chất rắn,
- r_0 là thông số chiều dài (ví dụ, vị trí xảy ra cực tiểu của đường cong thế năng tương ứng với $1{,}16\,r_0$),
- x là khoảng cách từ bề mặt và E_d là độ sâu của cực tiểu đó.

Nếu $E_d \langle 0{,}4\,eV$ (tương đương 10 kcal/mol) mà xảy ra hấp phụ thì hấp phụ bao gồm phân tử hai nguyên tử hay các nguyên tử đơn được gọi là hấp phụ vật lý. Đó là năng lượng đặc trưng của liên kết Van-de-Walls. Các chất khí quý hiếm có thể hấp phụ vật lý trên tất cả các bề mặt. Bởi vì các chất khí này không bao giờ bị phân ly. Còn đối với một số phân tử, điều kiện để một phân tử có thể hấp phụ vật lý là khi hấp phụ nó không bị phân ly.

Nếu $E_d \rangle 1{,}0\,eV$ hấp phụ phân tử gọi là hấp phụ hóa học. Đó là năng lượng đặc trưng của liên kết hóa học mạnh. Các đơn nguyên tử ôxy hấp phụ hóa

trên tất cả bề mặt chất rắn; enthalpy trên một nguyên tử ôxy để hình thành SiO_2 tinh thể vào khoảng 4 eV.

Ôxy là một trường hợp lý thú, bởi vì khí ôxy tồn tại trước hết như một phân tử hai nguyên tử, mà không phải là các nguyên tử đơn> Nhưng ôxy hấp phụ thường lại là nguyên tử đơn lẻ và ứng với hấp phụ hóa học mạnh. Chính điều này đã giải thích vì sao trong tự nhiên, trên hầu hết các bề mặt kim loại (ví dụ Al, Cu, Fe,…) đều hình thành một lớp ôxít mỏng, giống như kết quả của quá trình xử lý nhiệt trong ôxy. Khi phân ly xảy ra đồng bộ với hấp phụ, làm thế nào để có thể dựng giản đồ thế năng cho một phân tử ôxy tiệm cận với bề mặt? Như minh họa trên hình 3.2, nếu hai monomer ôxy được hình thành trong pha khí bằng cách phân ly một phân tử O_2, thì chúng có thế năng cao hơn so với thế năng của phân tử ấy.



a) b)

Hình 3.2. *a) Sơ đồ minh họa năng lượng hấp phụ của các phân tử là hai monomer và một dimer*
b) Hấp phụ phân ly.

Sự chênh lệch về thế năng này được ký hiệu là D. Nếu chúng ta đưa phân tử bị tách đôi vào sát bề mặt (tức là mỗi một nguyên tử đã tách riêng, nhưng chúng tiệm cận bề mặt thì vẫn giống như một phân tử), lúc ấy thế năng của chúng được minh họa giống như đường cong 2A ở trên hình vẽ. Bị tách ra, hai nguyên tử ôxy có thế năng trên bề mặt thấp hẳn so với O_2 hấp phụ đơn (năng lượng đòi hỏi để khử hấp phụ monomer riêng biệt sẽ là E_{dA}).

Quá trình hấp phụ đòi hỏi sự tích tụ một lượng nhiệt nhất định – một đại lượng tương ứng sự tổn hao động năng của phân tử khí hấp phụ. Vì thế, các phân tử hấp phụ được coi như bị "bẫy" ở trong hố thế năng, phần động năng dư sẽ tiêu tán do dao động của mạng tinh thể.

3.1.2. Thời gian lưu trú

Một phân tử hấp phụ sẽ "ở lại" trạng thái hấp phụ bao lâu? Thời gian ở lại đó được gọi là thời gian lưu trú. Để xác định khoảng thời gian này, chúng ta có thể tính ngược lại từ tốc độ khử hấp phụ của chính phân tử đó:

$$\tau = \frac{1}{\gamma.\exp\left(-E_d / kT\right)}, \qquad (3.2)$$

trong đó γ là tần số dao động vuông góc với bề mặt, giá trị của nó trong hầu hết các trường hợp khử hấp phụ đều vào khoảng:

$$\gamma \approx 10^{13}\text{Hz}. \qquad (3.3)$$

Giá trị này có nguồn gốc từ công thức kT/h đối với tần số của một dao động điều hòa, h là hằng số Plank (tại nhiệt độ phòng $kT/h = 1{,}6 \times 10^{12}\,Hz$). Hàm số mũ là hệ số Boltzmann, cho ta biết xác suất mà phân tử dao động có đủ năng lượng để thoát khỏi hố thế năng mà nhờ đó nó đã "lưu trú" trên bề mặt.

Ứng dụng. Một hạt hấp phụ vật lý tại nhiệt độ phòng có năng lượng khử hấp phụ bằng 0,4 eV. Tính thời gian lưu trú của hạt ấy.

Áp dụng công thức (3.2), ta có:

$$\tau = \frac{1}{10^{13}\text{Hz} \times \exp\left\{-0{,}4\text{eV} / \left[\left(8{,}62 \times 10^{-5}\text{eV/K}\right) \times 298\text{K}\right]\right\}} = 0{,}58\mu\text{s}.$$

Nếu năng lượng khử hấp phụ bằng 1,2 eV sẽ cho ta thời gian lưu trú tại nhiệt độ phòng cao đến $\tau = 1{,}9 \times 10^{7}$s. Nhưng tại 500 K đại lượng τ giảm xuống chỉ còn 0,12 giây! Do đó, đối với một hệ chân không cao, nhất là chân không siêu cao thì chuông và các linh phụ kiện bên trong chuông cần được xử lý nhiệt đến mức có thể để khử hấp phụ hoàn toàn.

■

3.1.3. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Một bề mặt chất rắn tiếp xúc với chất khí bất kỳ sẽ nhanh chóng bị phủ từng phần bởi một lớp các phân tử khí hấp phụ. Nếu áp suất nhỏ hơn P_{eq}, thì sự phủ ấy ở trạng thái chưa kết thúc, do đó không có pha nào cả rắn hay lỏng được hình thành. Tuy nhiên, sự cân bằng giữa pha khí và lớp hấp phụ đó vẫn đảm bảo. Điều này được mô tả bởi đường đẳng nhiệt hấp phụ (phương trình đặc trưng cho lượng khí hấp phụ như một hàm phụ thuộc vào áp suất tại nhiệt độ xác định).

Trong lý thuyết nhiệt động học phân tử thì đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir là một trong các đường đẳng nhiệt cơ sở. Độ phủ bề mặt trong mô hình Langmuir được xem xét bằng việc sử dụng các thông số sau:

N_s: Mật độ bề mặt của các nút hấp phụ,

N: Mật độ bề mặt của adatom,

$\theta \equiv N / N_s$: Độ phủ tương đối.

Hệ thức đẳng nhiệt nhận được bằng cách cân bằng tốc độ hấp phụ với tốc độ khử hấp phụ. Vế trái của phương trình dưới đây cho ta tốc độ hấp phụ, vế phải là khử hấp phụ:

$$\delta.z.(1-\theta) = \frac{N}{\tau}, \qquad (3.4)$$

trong đó:

δ là xác suất bẫy,

z là tần suất va chạm của phân tử khí,

δ biểu thị xác suất mà các phân tử va chạm nhận đủ động năng để rơi vào trong hố thế năng của bề mặt.

Cần thấy rằng, các phân tử va chạm không phải lúc nào cũng tích đủ nhiệt lượng, chúng có thể phản xạ lại rất nhanh trước khi bị bẫy mà chưa hề mất đi năng lượng cần thiết. Giá trị của δ đã được xác định bằng thực nghiệm, giá trị này nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,09 đối với hầu hết các chất khí trên các loại vật liệu đế.

Trong mô hình Langmuir còn có một đại lượng nữa được đưa vào để biểu thị xác suất mà phân tử va chạm nhưng không đúng vào nơi mà nó hướng tới đại lượng đó có thể coi là xác suất mà phân tử va chạm bị lao vào nút khuyết của bề mặt chất rắn, được xác định bởi:

$$\alpha_s \equiv \delta(1-\theta). \qquad (3.5)$$

Sau một số biến đổi từ các công thức đã biết, phương trình (3.4) có dạng:

$$\delta.(1-\theta).P\left(2\pi mkT\right)^{-1/2} = N_s\theta.v.\exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right). \qquad (3.6)$$

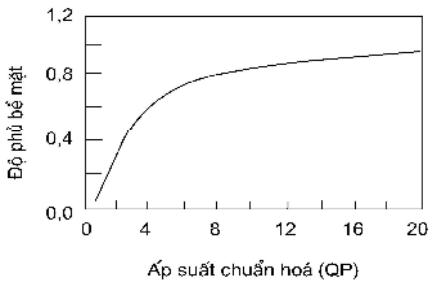
Phương trình trên có thể sắp xếp lại thành:

$$\theta = \frac{QP}{1+QP}\ , \qquad (3.7)$$

trong đó Q là tham số xác định bởi:

$$Q = \frac{\delta\left(2\pi mkT\right)^{-1/2}}{N_s\, v\exp\left(-E_d/kT\right)}. \qquad (3.8)$$

Như minh họa trên hình 3.3, độ phủ bề mặt lý thuyết tăng tuyến tính trong vùng $P \ll 1/Q$ và bão hòa tại giá trị bằng 1 trong giới hạn rất cao của áp suất. Tuy nhiên, khi P đạt giá trị của P_{eq} thì đẳng nhiệt sẽ không diễn ra nữa và độ phủ đạt giá trị bằng 100% (phủ kín bề mặt), ứng với trường hợp hình thành các pha ngưng tụ. Tại áp suất cố định, độ phủ giảm khi nhiệt độ tăng, tốc độ khử hấp phụ tăng theo nhiệt độ, yếu tố quan trọng trong thực tiễn khi cần khử khí hấp phụ để có chân không cao.



Hình 3.3. *Đẳng nhiệt hấp thụ Langmuir tại nhiệt độ cố định.*

Ứng dụng. Sử dụng máy bơm hấp phụ dùng bẫy nitơ lỏng để hút chân không trong chuông 5 lít và chất hấp phụ của bơm là vật liệu lọc phân tử có diện tích bằng 300 acres (1 acres = 4047 m^2); 300 acres là đại lượng đặc trưng của máy bơm thương mại hiện nay. Hỏi độ phủ bề mặt của chất hấp phụ đó là bao nhiêu khi cho chạy máy bơm? Áp suất ở trong chuông là bao nhiêu khi chuông chân không được hút? Cho rằng, mặt phẳng hấp phụ sạch và tất cả phân tử khí đều được hấp phụ, mật độ nút hấp phụ của chất này là 10^{19} m^{-2}.

Số phân tử khí được hút ra khỏi chuông tính theo định luật khí lý tưởng sẽ là:

$$\Delta N = \left[\frac{1{,}01\times 10^{5}\,Pa}{1{,}38\times 10^{-23}\,J/K\times 298K}\right]\times 5\times 10^{-3}\,m^{3} = 1{,}23\times 10^{23}.$$

Độ phủ của chất hấp phụ là:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta N}{N_s\times 300acres} = \frac{1{,}23\times 10^{23}}{10^{19}\,m^{-2}\times 300acres\times 4047m^{2}/acres} = 0{,}010.$$

Chúng ta lại giả thiết xác suất bẫy bằng 1, năng lượng khử hấp phụ bằng $0{,}01\ eV$ và khối lượng trung bình của phân tử khí là 28 đvnt. Trước hết chúng ta tính giá trị của tham số Q:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{\left[2\pi\times 28\times 1{,}66\times 10^{-27}\,kg\times\left(1{,}38\times 10^{-23}\,J/K\right)\right]^{1/2}} \\ &\times\frac{1}{10^{19}\,m^{-2}\times 10^{13}\,Hz\times\exp\left[-0{,}1eV/\left(8{,}62\times 10^{-5}\,eV/K\right)\times 77K\right]} \\ &= 0{,}262\,Torr^{-1}. \end{aligned}$$

Vì đường đẳng nhiệt nằm trong vùng thay đổi tuyến tính, cho nên một cách gần đúng, áp suất trong chuông có thể tính bằng công thức:

$$P \approx \frac{\Delta\theta}{Q} = 0{,}010/0{,}262\,Torr^{-1} = 3{,}9\times 10^{-2}\,Torr.$$ ■

Bây giờ chúng ta xem xét đẳng nhiệt Langmuir cho trường hợp hấp phụ phân ly. Để diễn giải công thức đẳng nhiệt, chúng ta cần đưa ra hai giả thiết. Thứ nhất, nếu một dimer (các hạt đúp) chuyển động va chạm mà lao vào một nút khuyết trên bề mặt thì cũng có nút khuyết bên cạnh bị tác động làm phân ly dimer. Cho rằng bề mặt tinh thể là mặt phẳng của các nguyên tử xếp chặt, điều này có nghĩa là sẽ có 6 nút lân cận có khả năng hấp phụ. Do đó tốc độ hấp phụ là $\delta.z.(1-\theta).6(1-\theta)$. Thứ hai, cho rằng một adatom (nguyên tử bị hấp phụ) có một nút bị chiếm chỗ liền kề nó, vì thế nó có thể khử hấp phụ như một dimer. Do đó tốc độ khử hấp phụ là $N_s.\theta.6\theta/\tau$. Sau một số phép tính đại số đơn thuần, chúng ta nhận được giá trị đẳng nhiệt trong hấp phụ phân ly như sau:

$$\theta = \frac{\sqrt{QP}}{1+\sqrt{QP}}, \tag{3.9}$$

trong đó *z* là tần suất va chạm của dimer và τ là thời gian lưu trú của cặp adatom được tính bởi năng lượng khử hấp phụ $2E_{dA}$ từ hình 3.2. Cho nên Q trong trường hợp này là:

$$Q = \frac{\delta\left(2\pi.mkT\right)^{-1/2}}{N_s v \exp\left(-E_{dA}/kT\right)}. \tag{3.10}$$

Trong thực hành chân không cao, chúng ta biết rất rõ tác hại của hấp phụ hơi nước trên bề mặt bên trong chuông khi nó bị tiếp xúc với khí quyển (lúc xả khí vào chuông để lấy mẫu). Quá trình hấp phụ hơi nước đó xảy ra ở mức độ đáng kể mặc dù áp suất riêng phần của hơi nước nhỏ hơn áp suất P_{eq} đối với nước. Khắc phục điều này rất khó khăn kể cả khi chuông được hút chân không cao trở lại. Ngoài hơi nước còn có các phân tử khí khác cũng có thể hấp phụ trên bề mặt thành chuông và đế, đó là N_2, CO, CO_2 và O_2. Để đẩy các phân tử hơi nước và khí ra (tức là khử hấp phụ) chúng ta cần sấy nóng thành chuông và đốt đế đến 200^oC trong chân không.

3.1.4. Epitaxy lớp nguyên tử

Từ "epitaxy" có nguồn gốc từ tiếng Hy-lạp, nghĩa đen là trải. Trong công nghệ vật liệu linh kiện bán dẫn, epitaxy là phương pháp mọc màng từng lớp. Chúng ta đã quen với khái niệm này, thí dụ khi chế tạo điốt phát quang (LED) vô cơ GaP, GaAs, các lớp giàu hạt tải loại n hay p được mọc bằng phương pháp epitaxy. Đó là kỹ thuật epitaxy từ pha lỏng, mỗi một lần "trải", chiều dày có thể tăng lên đến vài hoặc vài chục micro-mét. Trong kỹ thuật lắng đọng pha hơi vật lý, epitaxy cũng có nghĩa là mọc màng, nhưng quá trình mọc được khống chế chính xác đến từng lớp nguyên tử. Vì vậy chúng ta có kỹ thuật epitaxy lớp nguyên tử (Atomic Layer Epitaxy, viết tắt là ALE). Kỹ thuật ALE dùng để chế tạo màng mỏng hợp chất. Kỹ thuật này lần đầu tiên xuất hiện trong một phát minh của người Phần-Lan với việc chế tạo các lớp mỏng ZnS và ứng dụng công nghệ này để sản xuất màng hiển thị điện huỳnh quang sử dụng chất bán dẫn. Nội dung của kỹ thuật ALE để chế tạo ZnS được mô tả như sau:

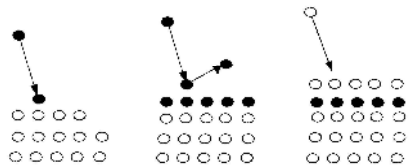
"Bằng kỹ thuật chân không, hơi kẽm (Zn) được hình thành, nó va chạm trên đế thủy tinh nóng. Nếu bề mặt của đế có nhiệt độ đủ cao chúng ta sẽ nhận được điều kiện mà trong đó chỉ có lớp hấp phụ hóa học còn dính lại trên đế. Bốc bay tạm dừng, nếu Zn hấp phụ vật lý cũng hình thành do dòng va chạm thì nó sẽ tái hóa hơi (từ đế bay ra). Quá trình tương tự này được lặp lại cho lưu huỳnh (S), lớp S đầu tiên hấp phụ hóa học lên lớp Zn trước đó, các phân tử S hấp phụ vật lý cũng bị tái hóa hơi khi dừng bốc bay. Như vậy, trên đế chỉ còn hai lớp nguyên tử (lớp kép): một của Zn và một của S, chúng tạo thành ZnS".

Công nghệ này được minh họa trên hình 3.4. Phương pháp ALE được ứng dụng chủ yếu để mọc màng tinh thể bán dẫn hợp chất A_2B_6. Ngoài ra, kỹ thuật ALE lắng đọng phản ứng còn được áp dụng để chế tạo ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe và CdTe.

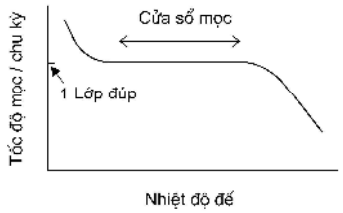
Tuy nhiên, công nghệ ALE có thể giải thích một cách tốt hơn nếu chúng ta dựa trên sự khác biệt giữa hấp phụ hóa học và ngưng tụ. Nhìn chung, có thể đưa ra nguyên lý sau đây: ALE có thể áp dụng để chế tạo hợp chất AB nếu thỏa mãn điều kiện là A trên B và B trên A là hấp phụ hóa học, còn khi hơi A trên rắn A và hơi B trên rắn B là dưới bão hòa. Hơn nữa, nhiệt độ để cần phải chọn sao cho thời gian lưu trú của các lớp hấp phụ hóa học $\gg 1\,s$, để người thực hành kịp thao tác đóng mở nguồn bốc bay một cách hợp lý đối với các giai đoạn bốc bay cho từng chất.

Như vậy, chúng ta có quy trình chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật ALE như sau:

1. Sử dụng hai bộ che nguồn bốc bay (gọi tắt là "che thuyền") cho phép các dòng hơi bay đến đế tương ứng với từng thành phần A và B.
2. Đặt khoảng thời gian hợp lý trong khi mở che thuyền, sao cho mỗi lần vừa kịp hoàn thành một lớp hấp phụ hóa học.
3. Sau khi đóng một che thuyền và trước khi mở cái khác, đặt khoảng thời gian cần thiết để các phân tử hấp phụ vật lý bị khử hoàn toàn, nhưng cũng cần mở che thuyền trước khi lớp hấp phụ hóa học bị khử.



a)



b)

Hình 3.4. *Mô hình lắng đọng màng bằng ALE (a) và "cửa sổ" nhiệt độ đế cho phép lắng đọng màng (b).*

Tốc độ mọc được điều chỉnh chính xác sao cho chỉ một lớp kép (AB) hình thành trong chu kỳ kể trên. Nhiệt độ đế cũng cần được khống chế phù hợp. Nếu nhiệt độ đế quá thấp, quá trình khử hấp phụ vật lý sẽ không xảy ra mà lại có ngưng tụ; nếu nhiệt độ đế quá cao sẽ không giữ được lớp hấp phụ hóa học. Dưới đây là một thí dụ về công nghệ ALE. Như vậy, chúng ta có quy trình chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật ALE như sau:

Sử dụng hai bộ che nguồn bốc bay (gọi tắt là "che thuyền") cho phép các dòng hơi bay đến đế tương ứng với từng thành phần A và B.

Đặt khoảng thời gian hợp lý trong khi mở che thuyền, sao cho mỗi lần vừa kịp hoàn thành một lớp hấp phụ hóa học.

Sau khi đóng một che thuyền và trước khi mở cái khác, đặt khoảng thời gian cần thiết để các phân tử hấp phụ vật lý bị khử hoàn toàn, nhưng cũng cần mở che thuyền trước khi lớp hấp phụ hóa học bị khử.

Tốc độ mọc được điều chỉnh chính xác sao cho chỉ một lớp kép (AB) hình thành trong chu kỳ kể trên. Nhiệt độ đế cũng cần được khống chế phù hợp. Nếu nhiệt độ đế quá thấp, quá trình khử hấp phụ vật lý sẽ không xảy ra mà lại có ngưng tụ; nếu nhiệt độ đế quá cao sẽ không giữ được lớp hấp phụ hóa học. Dưới đây là một thí dụ về công nghệ ALE.

Xác định nhiệt độ đế để chế tạo ZnS bằng phương pháp ALE khi bình thoát tạo ra hơi cần thiết trên đế (hơi lưu huỳnh chứa nguyên tử kép S_2), có hấp phụ phân ly $P_{Zn} = P_{S_2} = 10^{-5}\text{Torr}$ (bình thoát tạo ra dòng tới j_i trên đế). Cho rằng δ=1 và năng lượng khử hấp phụ đối với các chất như sau:

Zn trên bề bặt S của ZnS $E_{dZn} = 2,27\text{eV}$

S trên bề mặt Zn của ZnS $2E_{dS} = 3,31\text{eV}$

Cho rằng mật độ nút hấp phụ bề mặt bằng 10^{19}cm^{-2}.

1. Chúng ta nhắc lại các điều kiện mà nhiệt độ đế phải thỏa mãn: (1) độ phủ cân bằng của Zn trên ZnS và S trên ZnS phải là 100%; (2) Hơi kẽm và lưu huỳnh phải ở trạng thái dưới bão hòa so với kẽm và lưu huỳnh tinh khiết; (3) Thời gian hình thành đơn lớp cho mỗi loại hơi là 0,1s tại áp suất nêu trên. Do đó thời gian lưu trú của ZnS có giá trị vài giây, điều này cho phép thao tác đóng mở che thuyền một cách hợp lý. Giả sử nhiệt độ đế được chọn là 550K (~280°C). Trước hết, chúng ta tính tham số Q trong đẳng nhiệt Langmuir đối với hơi Zn và S trên ZnS:

$$Q_{Zn} = \frac{1}{\left[2\pi \times 65,4 \times 1,66 \times 10^{-27}\text{kg} \times \left(1,38 \times 10^{-23}\text{J/K} \times 550\text{K}\right)\right]^{1/2}} \times \frac{1}{10^{19}\text{m}^{-2} \times 10^{13}\text{Hz} \times \exp\left[-2,27\text{eV}/\left(8,62 \times 10^{-5}\text{eV/K}\right) \times 550\text{K}\right]}$$

$$= 1,15 \times 10^{13}\text{Torr}^{-1}.$$

$$Q_{S_2} = \frac{1}{\left[2\pi \times 2 \pm 32{,}1 \times 1{,}66 \times 10^{-27}\text{kg} \times \left(1{,}38 \times 10^{-23}\text{J/K} \times 550\text{K}\right)\right]^{1/2}}$$
$$\times \frac{1}{10^{19}\text{m}^{-2} \times 10^{13}\text{Hz} \times \exp\left[-3{,}31\text{eV}/\left(8{,}62 \times 10^{-5}\text{eV/K}\right) \times 550\text{K}\right]}$$
$$= 3{,}91 \times 10^{22}\text{Torr}^{-1}.$$

Độ phủ của monomer Zn và S trên ZnS tại áp suất và nhiệt độ trên là:

$$\theta_{Zn} = \frac{1{,}15 \times 10^{13}\text{Torr}^{-1} \times 10^{-5}\text{Torr}}{1 + 1{,}15 \times 10^{23}\text{Torr}^{-1} \times 10^{-5}\text{Torr}} = 0{,}9999...$$

$$\theta_S = \frac{\left(3{,}91 \times 10^{22}\text{Torr}^{-1} \times 10^{-5}\text{Torr}\right)^{1/2}}{1 + \left(3{,}91 \times 10^{22}\text{Torr}^{-1} \times 10^{-5}\text{Torr}\right)} = 0{,}9999...$$

Như vậy độ phủ ở trạng thái tĩnh đạt ~ 100% (tức l à phủ kín).

2. Áp suất hơi cân bằng nhiệt của Zn và S tại nhiệt độ đế kể trên là $P_{Zn} = 5{,}8 \times 10^{-4}\text{Torr}$ và $P_{S_2} = 6{,}4 \times 10^{-2}\text{Torr}$ (các số liệu từ thực nghiệm đã biết). Tại áp suất này sẽ không xảy ra ngưng tụ đơn chất kẽm và lưu huỳnh. Thời gian lưu trú của Zn trên ZnS tại nhiệt độ đế:

$$\tau_{Zn} = \frac{1}{10^3\text{Hz} \times \exp\left[-2{,}27\text{eV}/\left(8{,}62 \times 10^{-5}\text{eV/K}\right) \times 550\text{K}\right]}$$
$$= 6{,}20 \times 10^7\text{s}.$$

Cho rằng adatom của lưu huỳnh sẽ khử hấp phụ như dimer, thời gian lưu trú của S trên ZnS là:

$$\tau_{S_2} = \frac{1}{10^3\text{Hz} \times \exp\left[-3{,}31\text{eV}/\left(8{,}62 \times 10^{-5}\text{eV/K}\right) \times 550\text{K}\right]}$$
$$= 2{,}09 \times 10^{17}\text{s}.$$

Như vậy, có thể tránh được hiện tượng khử hấp phụ trong khoảng vài giây mở che thuyền.

■

Trong kỹ thuật màng mỏng có phương pháp ALE khác mà trong đó sử dụng dòng xung của khí nguồn để lắng đọng pha hơi hóa học (gọi là ALE-CVD). Cơ chế của phương pháp này phức tạp hơn vì nó đòi hỏi có phản ứng trao đổi thay vì phản ứng kết hợp đơn thuần trong ALE chân không (ALE-PVD). Để dễ so sánh hai cơ chế khác nhau của các phương pháp này, chúng ta tham khảo các quá trình xảy ra trong phương pháp ALE-CVD:

- Hấp phụ đơn lớp của phân tử thứ nhất, ví dụ AB.
- Hấp phụ phân tử thứ hai (ví dụ CD) và các phản ứng trao đổi liên tiếp trên bề mặt.

AB (hấp phụ) + CD (hấp phụ) $\rightarrow$ AD (tinh thể) + BC (khí).

Trong phương pháp này, tốc độ mọc màng cũng tương ứng với độ dày của lớp đơn hình thành trong một chu kỳ. Phương pháp ALE-CVD được sử dụng để chế tạo các màng mỏng chất lượng cao như ôxít, nitrua, hợp chất A_3-B_5, A_2-B_6.

3.2. Áp suất hơi

Trong mục này chúng ta sẽ đánh giá áp suất hơi cân bằng nhiệt từ các số liệu hóa nhiệt trong bảng tra cứu quốc tế (thí dụ trên bảng 3.1 và 3.2). Việc tính toán cụ thể sẽ được thực hiện đối với trường hợp Si, cuối cùng là mô hình lý thuyết áp suất hơi cho hợp kim, hợp chất và áp dụng mô hình này cho trường hợp thực tế bốc bay GaAs.

3.2.1. Áp suất hơi hoạt tính nhiệt

Chúng ta xét sự bốc bay của nguyên tố A: $A_l \leftrightarrow A_v$. Trong cân bằng, vì năng lượng tự do Gibbs của pha lỏng (l) và pha hơi (v) bằng nhau, cho nên:

$$\Delta_f G_l^0 = \Delta_{fv} G_v^0 + RT \ln\left(\frac{P_{Aeq}}{P^0}\right), \qquad (3.11)$$

trong đó $\Delta_f G^0$ – năng lượng tự do Gibbs (chuẩn phân tử) của sự hình thành pha hơi hay pha lỏng . Chúng ta chuyển phương trình trên về dạng cần tính áp suất, sẽ nhận được áp suất hơi A trong cân bằng với pha ngưng tụ là hàm phụ thuộc vào đại lượng thay đổi của năng lượng tự do Gibbs chuẩn:

$$P_{Aeq} = P^0 \exp\frac{-\Delta_{evap}G_A^0}{RT}, \tag{3.12}$$

trong đó:

$$\Delta_{evap}G_A^0 = \Delta_f G_{A,v}^0 - \Delta_f G_{A,l}^0. \tag{3.13}$$

Đại lượng thay đổi năng lượng tự do này được gọi là năng lượng tự do Gibbs chuẩn của sự hóa hơi. Bây giờ chúng ta triển khai công thức (3.12) dưới dạng enthalpy và entropy hóa hơi:

$$\begin{aligned} P_{Aeq} &= P^0 \exp\frac{\left(-\Delta_{evap}H_A^0 + T\Delta_{evap}S_A^0\right)}{RT} \\ &= P^0 \exp\frac{\Delta_{evap}S_A^0}{R}\exp\frac{-\Delta_{evap}H_A^0}{RT}. \end{aligned} \tag{3.14}$$

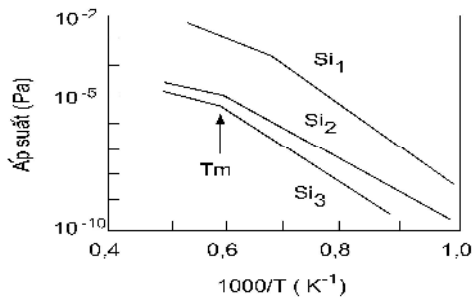
Như vậy, phương trình trên chứng tỏ P_{Aeq} là đại lượng hoạt tính nhiệt. Năng lượng kích hoạt nhiệt chính là enthalpi chuẩn của sự bốc bay và hệ số đứng trước hàm mũ là $P^0 \exp\left(\Delta_{evap}S_A^0/R\right)$.

Đối với nhiều chất, hàm $\log P_{Aeq} \sim 1/T$ là đường thẳng trong dải nhiệt độ khá rộng, phụ thuộc tuyến tính này được tiếp tục khi vượt qua nhiệt độ nóng chảy. Tuy nhiên, hệ số tuyến tính trong đồ thị Arrhenius thay đổi là do sự khác biệt giữa các đại lượng enthalpi của trạng thái bốc bay và thăng hoa.

3.2.2. Áp suất hơi của các nguyên tố

Từ số liệu về áp suất hơi cân bằng của Si phụ thuộc nhiệt độ, có thể dựng đồ thị Arrhenius (hình 3.5). Từ thực nghiệm cho thấy, mặc dù pha hơi của silic là đơn nguyên tử, trong trạng thái cân bằng chúng ta vẫn thấy một lượng đáng kể các phân tử Si gồm hai hoặc ba nguyên tử (Si_2, Si_3).

Bảng 3.1. *Các đại lượng nhiệt hóa của Silic từ bảng tra cứu*.



Hình 3.5. *Áp suất cân bằng nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ của hơi silic.*

T(K)	Pha lỏng			Pha hơi một nguyên tử		
	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$\log K_f$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$\log K_f$
1500	50.51	5.53	-0.193	444.8	228.8	-7.97
1600	50.35	2.53	-0.083	444.0	214.5	-7.01
1685		Tinh thể				
		↓↑				
		Lỏng				
1700	0		0	393.1	200.6	-6.16
1800	0		0	392.5	189.3	-5.49

Bảng 3.2. *Các đại lượng enthalpy chuẩn và entropi hóa hơi của nguyên tố.*

Nguyên tố	Điểm nóng chảy	$\Delta_{vap} H^o (298)$	$\Delta_{vap} H^o (T_m)$	$\Delta_{vap} S^o (298)$	$\Delta_{vap} S^0 (T_m)$
Li	454	159	158	109.8	97.6
Be	1560	324	303	126.9	111.4
Bo	2350	560	500	147.6	122.3
C	-	717	-	152.4	-
Na	371	107	104	148.0	93.3
Mg	923	147	134	115.9	98.8

Al	933	330	314	136.2	117.8
Si	1685	450	393	149.2	113.2
P_2	317	144	142	135.9	129.5
S_2	388	129	123	164.0	147.5
K	336	89	86	95.6	86.4
Ca	1115	178	158	113.3	90.6
Ti	1939	474	438	149.5	124.6
V	2190	516	477	153.4	131.5
Cl	2130	398	349	150.7	118.8
Mn	1519	283	247	141.7	106.2
Fe	1809	416	377	153.2	123.4
Co	1768	427	395	149.4	125.8
Ni	1728	430	401	152.3	129.2
Cu	1358	338	317	133.2	113.9
Zn	693	130	120	119.3	103.3
Ga	303	272	266	128.2	109.7
Ru	313	81	78	93.3	85..2

Nb	2750	733	693	157.7	135.4
Mo	2896	659	589	153.4	119.7
Ba	1000	179	166	107.7	78.8
Ta	3258	782	744	143.7	129.1
W	3680	851	807	141.3	129.7
Hg	234	61	62	99.0	99.0
Pb	601	195	188	110.6	97.6

Ứng dụng. Từ số liệu tra cứu, lập các biểu thức để tính áp suất phụ thuộc nhiệt độ, mà từ biểu thức đó người ta đã dựng được đồ thị trên hình 3.5.

Chúng ta sẽ phải lập hai biểu thức cho hai trạng thái: một cho thăng hoa và một cho bốc bay. Đối với thăng hoa, chúng ta cần lấy số liệu nhiệt hóa tại nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của Si (1685K), cho rằng đại lượng này không thay đổi trong khoảng nhiệt độ đó.

	S^0	$\Delta_{sub}S^0$	$\Delta_{sub}H^0$
$Si_1 crystal$	$204 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$142 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$444 kJ.mol^{-1}$

Thay vào công thức (3.14) chúng ta có:

$$P_{sub}(T) = 10^5 Pa \times \exp\frac{142 J.mol^{-1}.K^{-1}}{8,31 J.mol^{-1}K^{-1}} \times \exp\frac{-444 kJ/mol}{8,31.T.J.mol^{-1}K^{-1}}.$$

Đối với bốc bay, chúng ta lấy số liệu ở trên nhiệt độ nóng chảy và cũng cho rằng đại lượng đó không phụ thuộc nhiệt độ:

	S^0	$\Delta_{evap}S^0$	$\Delta_{evap}H^0$

$Si_1 liquid$	$205 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$113 J.mol^{-1}.K^{-1}$	$393 kJ.mol^{-1}$

$$P_{evap}(T) = 10^5 Pa \times \exp\frac{113 J.mol^{-1}.K^{-1}}{8,31 J.mol^{-1}K^{-1}} \times \exp\frac{-393 kJ/mol}{8,31.T.J.mol^{-1}K^{-1}}.$$

Trong trường hợp pha hơi gồm các phân tử nhiều nguyên tử thì khi tính enthalpi của nó, chúng ta cần lưu ý đến chữ số chỉ số nguyên tử của một phân tử, ví dụ đối với Si_3:

$$\Delta_{vap} S^0_{Si_3} = S^0_{vap} - 3S^3_{liq}.$$

■

Hệ số cân bằng tại áp suất cố định đối với phản ứng hình thành pha hơi (K_p) được biểu thị bằng áp suất hơi cân bằng nhiệt chuẩn hóa theo áp suất chuẩn:

$$K_p = \frac{P_{Aeq}}{P^0}. \quad (3.15)$$

Trong các bảng tra cứu, hệ số này được đưa vào một cột dưới dạng "$\log K_f$". Thí dụ trong bảng 3.1 có 4 giá trị của $\log K_f$ ở gần nhiệt độ nóng chảy của Si (hai giá trị ở dưới và hai giá trị ở trên).

Trong tài liệu tra cứu hiện nay, chúng ta có các biểu thức bán thực nghiệm đối với áp suất hơi của 65 nguyên tố kim loại. Phương trình bán thực nghiệm đó có dạng:

$$\log\left[P_{eq}(Pa)\right] = 5,006 + A + \frac{B}{T} + C\log T + \frac{D}{T^3}. \quad (3.16)$$

Ứng dụng. Tính áp suất hơi nhôm tại 1500K, sử dụng hệ số cân bằng trong bảng tra cứu quốc tế và công thức trên.

Từ bảng tra cứu ta có $\log K_f = -4,872$ (của nhôm) nhận được:

$$P_{Al}(1500K) = 10^{-4,872} At = 1,343 \times 10^{-5} At = 1,361 Pa.$$

Tính theo phương trình (3.16), với các hệ số là:

$$A = 5,911, B = -16211, C = 0, D = 0$$

chúng ta có:

$$P_{Al}(1500K) = 10^{5,006+5,911-16211/1500} Pa = 1,287 Pa.$$

Hai giá trị nhận được chênh nhau 0,074 Pa (khoảng 5.10^{-4}Torr).

■

3.2.3. Áp suất hơi của hợp kim và hợp chất

Áp suất hơi cân bằng của một nguyên tố mà pha ngưng tụ là hợp kim hay hợp chất khác với áp suất hơi cân bằng nhiệt của các hệ nêu trên (trong đó pha ngưng tụ là đơn chất). Nhìn chung, áp suất bị giảm vì hàm lượng của các nguyên tố có ở trong pha ngưng tụ thấp hơn. Ví dụ minh họa là trường hợp áp suất hơi Si và Ge trên pha ngưng tụ hợp kim Si-Ge. Thế nhưng, trong nhiều trường hợp, nếu liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong pha ngưng tụ rất yếu thì áp suất hơi lại tăng lên. Chúng ta xét một ví dụ, trường hợp áp suất hơi Ga và As trên GaAs. Trước hết cho rằng hợp chất AB (hợp chất hai thành phần) là một dung dịch lý tưởng, tác động của thành phần A được thể hiện qua hàm lượng nguyên tử (%n.t.) của nó ở trong dung dịch. Năng lượng tự do Gibbs của thành phần ấy trong dung dịch lý tưởng sẽ giảm đi so với giá trị năng lượng tự do chuẩn của nó (vì $X_A \langle 1$, nên $\ln X_A \langle 0$):

$$G_{A,ideal} = G_A^0 + RT\ln X_A. \qquad (3.17)$$

Áp suất hơi của thành phần A được hình thành trên dung dịch lý tưởng tương ứng với phương trình cân bằng sau:

A(hợp kim) ⇔ A(hơi),

trong đó vế trái là $(P_A / P_0)/X_A$, vế phải là hằng số cân bằng $\exp\left(-\Delta_{vap}G^0/RT\right)$.

Từ đó chúng ta nhận được:

$$P_{A,ideal}(T) = X_A P^0 \exp\frac{-\Delta_{vap}G^0}{RT} = X_A P_{Aeq}, \qquad (3.18)$$

nó bị giảm đi hệ số X_A so với áp suất cân bằng P_{Aeq}.

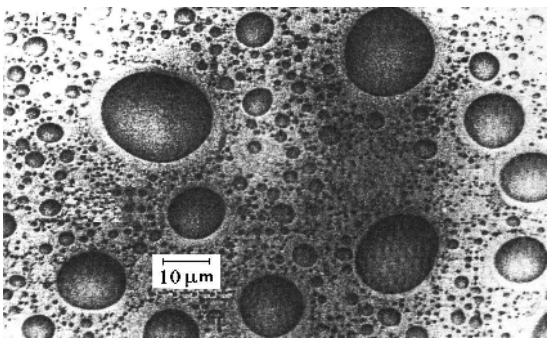
Vì thành phần của pha hơi cân bằng nhiệt $\left(X_A P_{Aeq} / X_B P_{Beq}\right)$ nói chung là không bằng thành phần của pha hơi ngưng tụ $\left(X_A / X_B\right)$, cho nên chúng ta có thể sử dụng mặt lợi thế này để làm sạch hợp kim hoặc làm giàu thành phần loãng nào đó trong hợp kim, tùy thuộc vào áp suất bốc bay tương ứng

của chúng. Mặt khác, quá trình bốc bay không cạnh tranh nhiều khi lại là rất bất lợi cho công nghệ chế tạo màng. Khi bốc bay hợp thức hóa học thường bị phá hủy rất nhanh, cho nên rất khó hình thành màng với hợp thức hóa học mong muốn. Thí dụ, khi thăng hoa GaAs, hơi As có áp suất thấp hơn cho nên nó bốc bay trước và nhanh hơn Ga, dẫn đến kết quả là trên đế GaAs có rất nhiều giọt Ga ngưng tụ (hình 3.6).

Nếu chúng ta có hợp chất thể hiện hành vi của một "dung dịch" không lý tưởng thì trong mô hình tính toán, thay vì tác động đơn thuần của hàm lượng thành phần cần đưa vào hàm phụ thuộc nồng độ của nó:

$$P_{A,nonideal}(T) \equiv a_A P_{Aeq}, \tag{3.19}$$

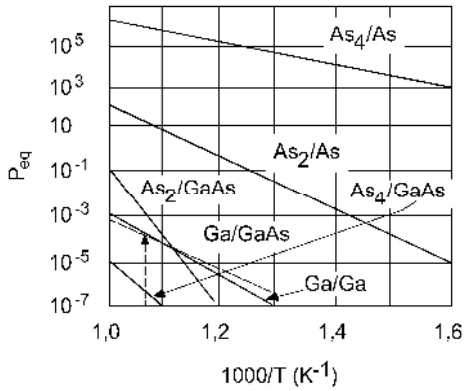
trong đó hệ số a_A là hàm $a_A(X_A)$. GaAs là một chất bán dẫn mà khi hóa hơi đã thể hiện hành vi của một "dung dịch" không lý tưởng. Thực nghiệm cho thấy pha hơi Ga nói chung đều gồm các nguyên tử đơn Ga, trong khi đó hơi As bao gồm cả As_2 và As_4.



Hình 3.6. *Ảnh SEM của màng mỏng GaAs nhận được bằng cách bốc bay (thăng hoa) tinh thể khối GaAs*

Vì thế áp suất ia Ga trên Ga lỏng đơn chất (hình 3.7). Ngược lại, áp suất hơi của As_2 và As_4 trên GaAs lại giảm đến vài bậc so với trường hợp chúng ở trên As rắn đơn chất. Điều này là do sự khác biệt giữa các độ dài liên kết trong GaAs và trong các đơn chất. Từ đó cho chúng ta thấy rằng, để chế tạo màng mỏng đúng hợp thức hóa học, thí dụ GaAs hay các hợp chất bán dẫn nhiều thành phần khác như

GaP, InP, CdTe, ... chúng ta không thể áp dụng phương pháp bốc bay chân không mà sử dụng vật liệu gốc chính là các tinh thể tương ứng. Trong trường hợp này, phương pháp bốc bay chân không cũng có thể áp dụng, nhưng đó là phương pháp bốc bay từ hai nguồn bốc bay có nhiệt độ hóa hơi cho từng thành phần (đồng bốc bay) với sự khống chế chính xác nhiệt độ của từng nguồn. Thí dụ, để nhận màng GaAs, chúng ta sử dụng hai thuyền lá, mỗi thuyền là một nguồn bốc bay Ga và As đơn chất. Chi tiết hơn về công nghệ này sẽ đề cập ở phần sau.



Hình 3.7. *Áp suất hơi cân bằng nhiệt của Ga và As trên GaAs và trên đơn chất Ga, As.*

3.3. Ngưng

Muốn chế tạ m chắc các nguyên lý điề yết định đến quá trình lắng i. Phụ thuộc vào bản chất trường hợp chính sau đây ng hợp thức, pha hơi từ hợ

3.3.1. Ngưng tụ từ pha hơi đơn chất

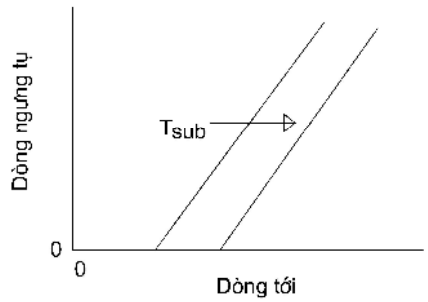
Màng mỏng sẽ ngưng tụ trên đế khi tồn tại pha hơi quá bão hòa trên đế đó. Trên hình 3.8 minh họa trường hợp ngưng tụ lý tưởng, có hai khái niệm: dòng ngưng tụ và dòng tới. Dòng ngưng tụ (đại lượng thực tế được ngưng tụ trên đế) là hàm phụ thuộc dòng tới (dòng mà đơn thuần có tác động lên đế). Có hai nguyên lý được minh họa như sau:

- Tại nhiệt độ đế xác định, dòng tới có một giá trị giới hạn gọi là dòng giới hạn. Khi dòng tới lớn hơn dòng giới hạn thì màng được hình thành và nhỏ hơn nó thì không nhận được lắng đọng.
- Nhiệt độ đế càng cao thì dòng giới hạn càng lớn.

Dòng ngưng tụ được tính bằng công thức:

$$j_c = \alpha_c j_i - \alpha_v \frac{P_{eq}(T_{sub})}{\sqrt{2\pi.mkT_{sub}}}, \qquad (3.20)$$

Nếu không tính đến độ chính xác thì phương trình này gần trùng với phương trình Hertz-Knudsen, trong đó j_i là dòng tới của các phân tử hơi va chạm lên đế.



Hình 3.8. *Nhiệt độ đế và sự thay đổi tương quan giữa dòng ngưng tụ và dòng tới.*

Trong (3.20) α_c là hệ số ngưng tụ, nó cho biết tỷ phần của dòng phân tử bay tới đế được ngưng tụ thực sự. Hệ số này chịu ảnh hưởng của các yếu tố như độ phản xạ (δ) của phân tử (khuếch tán ngược) và độ khử hấp phụ của các adatom đơn lẻ trước khi chúng được "đính" vào cấu trúc ổn định. Để trở thành một bộ phận của màng đang mọc, nguyên tử của dòng tới trên bề mặt màng trước hết phải được hấp phụ, sau đó nó đi qua bề mặt hấp phụ và liên kết với nguyên tử hay một nhóm nguyên tử trong màng. Trong khi khuếch tán qua bề mặt, nó có thể bị khử hấp phụ (xác suất khử hấp phụ được tính từ các đại lượng thời gian khuếch tán trung bình cần thiết và thời gian lưu trú trung bình của adatom). Hệ số ngưng tụ trong hầu hết các trường hợp đơn chất đều có giá trị gần bằng đơn vị.

Tốc độ ngưng tụ hiệu dụng thường nhỏ hơn $\alpha_c j_i$ bởi vì trên thực tế luôn tồn tại sự hóa hơi của các phân tử ngưng tụ. Theo thuyết động học thì đế nóng có thể coi là một nguồn nhiệt, tần suất va chạm của các phân tử trên đế

là $z(T_{sub})$, do đó tốc độ tái bốc bay sẽ là $\alpha_v z(T_{sub})$, trong đó α_v là hệ số chênh lệch giữa tốc độ hóa hơi thực tế và giá trị tính theo lý thuyết Glang. Vật liệu có α_v thấp được gọi là vật liệu "bốc bay trễ".

Đối với bề mặt ở trong trạng thái cân bằng với hơi thì $\alpha_v = \alpha_c$. Tuy nhiên hai hệ số này luôn khác nhau vì độ linh động của nguyên tử trong pha ngưng tụ và trong pha hơi là không đồng nhất.

Một điều dễ hiểu là để mọc màng thì cần phải có trạng thái quá bão hòa của pha hơi. Đó là trạng thái mà trong đó áp suất hơi lớn hơn áp suất cân bằng nhiệt tại nhiệt độ đế. Độ quá bão hòa được biểu thị qua tỷ số dòng tới và dòng tái bốc bay (được trừ đi 1):

$$S \equiv \frac{\alpha_c j_i}{\alpha_v z(T_{sub})} - 1. \qquad (3.21)$$

Phương trình Hertz-Knudsen cho thấy lắng đọng màng chỉ xảy ra khi có quá bão hòa, nghĩa là khi $S > 0$.

3.3.2. Ngưng tụ các hợp chất bảo toàn hợp thức

Trong các hợp chất hai thành phần hoặc tinh thể phân tử có những chất mà hơi của chúng luôn bao gồm các phân tử đúng hợp thức hóa học như trong pha rắn. Khi đó, thành phần hợp chất của màng mỏng nhận được bằng phương pháp bốc bay chân không thường là đúng hợp thức hóa học. Do vậy, chúng được bốc bay trực tiếp từ vật liệu gốc làm từ hợp chất đó, với sự điều chỉnh chế độ công nghệ để loại trừ các yếu tố gây nhiễm bẩn hoặc khuyết tật trong vi cấu trúc. Trên thực tế, công nghệ bốc bay đã áp dụng để chế tạo một số màng mỏng từ các chất đó với độ hợp thức hóa học cao và cấu trúc tinh thể hoàn hảo. Đó là màng mỏng thuộc các nhóm hợp chất:

- Ôxít (kể cả SiO_2, MoO_3, WO_3).
- Sunfua (ZnS, PbS).
- Tinh thể muối (NaCl, KCl, AgCl, MgF_2, CaF_2).

Trong các hợp chất nêu trên, phân tử hơi của chúng gồm các nguyên tử liên kết mạnh. Biểu thức về tốc độ ngưng tụ có thể nhận được từ số liệu tra cứu

trong bảng. Kết quả nhận được phù hợp với kết quả trong trường hợp ngưng tụ đơn chất.

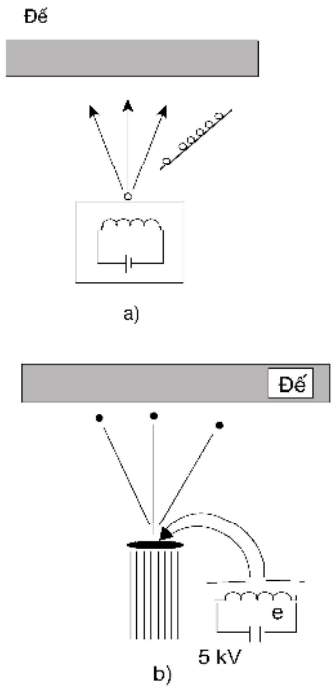
Từ bản chất bốc bay các hợp chất bảo toàn hợp thức kể trên, chúng ta có thể nảy ra ý tưởng áp dụng điều này trong công nghệ chế tạo GaAs đúng hợp thức bằng bốc bay chân không. Điều này có thể nhận thấy từ hình 3.7. Tại nhiệt độ 900K, thành phần pha hơi trên GaAs có tỷ lệ đúng hợp thức (tức là Ga/As = 1,0). Đó là nhiệt độ mà tại đó có thể xảy ra bốc bay cạnh tranh. Tuy nhiên, điều này chỉ có ý nghĩa khoa học mà không có ý nghĩa thực tiễn trong việc sử dụng vật liệu gốc là GaAs để bốc bay chân không. Bởi vì sự khống chế thật chính xác nhiệt độ của nguồn bốc bay cho đúng 900K là điều khó thực hiện.

Pha hơi đúng hợp thức cũng có thể nhận được từ phương pháp phún xạ trên một số loại vật liệu mà các phân tử thoát ra khỏi bia cũng là phân tử đúng hợp thức hóa học. Vật liệu đó lại là các ôxít, tinh thể phân tử và một số loại vật liệu hữu cơ hay polymer.

3.3.3. Hóa hơi nhanh các chất dễ phân ly

Từ các chất mà phân tử của chúng dễ phân ly có thể lắng đọng màng đúng hợp thức bằng phương pháp bốc bay gián đoạn hay còn gọi là bốc bay "chớp nhoáng", một kỹ thuật hóa hơi cực nhanh. Thí dụ, sử dụng phương pháp "rót" bột hay hạt tinh thể của vật liệu gốc lên trên bề mặt (thuyền lá) đang nóng sẵn (hình 3.9a) hoặc bốc bay không cân bằng dùng chùm tia điện tử hội tụ (hình 3.9b) . Hơi hình thành được ngưng tụ lên trên đế nguội hơn. Cả hai phương pháp này tạo ra màng có hợp thức hóa học gần với hợp thức của vật liệu gốc. Mặc dù vậy, phương pháp bốc bay gián đoạn không được áp dụng để chế tạo màng mỏng bán dẫn chất lượng cao. Bởi vì bản thân việc cung cấp nguồn hơi bị gián đoạn, cho nên quá trình ngưng tụ cũng là quá trình gián đoạn. Vì thế, kỹ thuật này tạo ra nhiều lỗ hổng cũng như các khuyết tật cấu trúc khác ở trong màng. Hơn nữa, do nhiệt độ đế thấp, cho nên màng thường không kịp kết tinh hết. Chỉ gần đây khi có kỹ thuật laze xung phát triển mạnh, việc hóa hơi cực nhanh được thực hiện bằng nguồn laze xung với mật độ công suất lớn mới đem lại kết quả tốt khi chế tạo màng

hợp chất nhiều thành phần, như màng siêu dẫn nhiệt độ cao (vấn đề này được đề cập kỹ hơn ở chương sau).



Hình 3.9. *Lắng đọng màng hợp kim và hợp chất:*

a) Bốc bay gián đoạn,

b) Bốc bay không cân bằng dùng chùm tia điện tử

3.3.4. Đồng bay hơi - phương pháp "Ba nhiệt độ"

Phương pháp *Ba nhiệt độ* là một kỹ thuật rất hữu hiệu được áp dụng để lắng đọng màng bán dẫn hợp chất mà pha hơi của chúng có áp suất riêng phần rất khác nhau. Hình 3.10 minh họa tính chất này. Đó là các đường Arrhenuis $(\log P \sim 1/T)$ của các nguyên tố trong hợp chất hai thành phần. Đồ thị này phản ánh năng lượng tự do Gibbs chuẩn của phản ứng phân ly AB lớn hơn

khi hóa hơi thành phần B là đơn chất. Điều này tạo ra một dải nhiệt độ rộng trong đó pha hơi B được quá bão hòa đối với AB, nhưng lại là dưới bão hòa đối với B đơn chất. Kỹ thuật ba nhiệt độ được áp dụng là để giải quyết các vấn đề sau:

Chọn áp suất hơi trên đế tương ứng với dòng lắng đọng khả dĩ của thành phẩn khó hóa hơi hơn, ví dụ là A. Điều này sẽ quyết định tốc độ lắng đọng hợp chất AB.

Chọn áp suất hơi trên đế sao cho dòng lắng đọng của thành phần dễ hóa hơi (ví dụ là B) lớn hơn ~10% so với giá trị mà ứng với nó chúng ta có tỷ số hợp thức. Tỷ số các dòng hơi kể trên không cần phải khống chế quá chính xác, nhưng phải có điều kiện là B dư để đảm bảo A được phản ứng hết. Trong trường hợp này, cấu tạo của hai nguồn bốc bay A và B hoàn toàn tương tự như hai bình thoát lý tưởng (bình Knudsen). Vì vậy, việc chọn hai đại lượng áp suất hơi trên đế thực chất là chọn nhiệt độ của hai bình thoát. Chúng ta đã có hai trong ba nhiệt độ (trong phương pháp ba nhiệt độ). Việc còn lại là chọn nhiệt độ thứ ba, tức là nhiệt độ đế.

Nhiệt độ đế cần phải chọn bên trong dải nhiệt độ, gọi là "cửa sổ ngưng tụ", ΔT_{sub}, như minh họa trên hình 3.10. Giới hạn trên của cửa sổ ứng với áp suất hơi của B trên AB. Nếu nhiệt độ chọn cao hơn thì B sẽ không ngưng tụ, do đó không có mọc màng. Giới hạn dưới ứng với áp suất B trên B tinh khiết, nếu chọn nhiệt độ thấp hơn B sẽ lắng đọng thành B đơn chất, do đó trong màng hình thành hai pha lẫn lộn gồm cả hợp chất AB và đơn chất B.

Hệ số lắng đọng đối với B được tính bằng công thức:

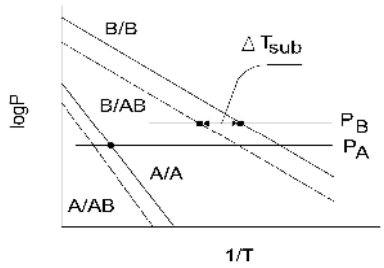
$$\alpha_{cB} = \frac{j_{cA}}{j_{cB}}. \qquad (3.22)$$

Khối lượng chất B lắng đọng được quyết định bởi khối lượng chất A lắng đọng, còn phần B dư sẽ bị loại bởi khử hấp phụ. Dưới đây là bài thực hành áp dụng kỹ thuật ba nhiệt độ để chế tạo màng GaAs đúng hợp thức.

Điều trước tiên là phải chọn dòng tới khả dĩ của Ga, ví dụ giá trị dòng đó là $10^{15}\,cm^{-2}s^{-1}$ (giá trị này tương đương tốc độ hình thành lớp đơn trong 1 giây). Nó tương ứng với áp suất hơi trên đế khoảng 10^{-6}Torr. Hình 3.7 cho chúng ta thấy Ga tinh khiết có áp suất này tại nhiệt độ ứng với $1000/T = 1,06$, tức là T = 943K. Nhiệt độ đế chắc chắn không cao như thế, cho nên Ga sẽ ngưng tụ trên đế.

Tiếp theo, cho rằng hơi của acxen chỉ gồm As_4 là chính, như vậy tỷ số dòng hợp thức sẽ là $As_4/Ga = 1/4$. Chọn dòng tới của acxen dư 10% (tức là 0,1), chúng ta có áp suất hơi acxen khả dĩ trên đế là:

$$P_{As4} \approx \frac{1,1}{4} \times 10^{-4} \text{Pa} = 2,8 \times 10^{-5} \text{Pa}.$$



Hình 3.10. *Bốc bay hợp chất hai thành phần đúng hợp thức, sử dụng "cửa sổ" ngưng đọng.*

Đối với As_4 trên As tinh khiết, để có áp suất này sẽ chỉ cần nhiệt độ cỡ 430 K - nhiệt độ thấp hơn giới hạn dưới của "cửa sổ ngưng tụ". Cho nên nhiệt độ đế cần phải chọn cao hơn nhiệt độ này để tránh lắng đọng As đơn chất.

Từ áp suất hơi As_4 trên GaAs là $2,8 \times 10^{-5}$ Pa , tìm được nhiệt độ tương ứng là 1020 K (hình 3.7). Nhiệt độ đế chắc chắn thấp hơn nhiệt độ này, nhưng giới hạn trên của cửa sổ ngưng tụ cần được chọn theo Ga, mà không phải theo As. Bởi vậy nhiệt độ đế được chọn trong khoảng $420 \langle T_{sub} \langle 943$ để đáp ứng yêu cầu của phương pháp ba nhiệt độ. Còn hai nhiệt độ nữa, tức là nhiệt độ của hai nguồn bốc bay Ga và As (bình thoát) được tính tính toán từ các phương trình đã biết sao cho chúng tạo ra dòng tới của các phân tử với các giá trị như đã nêu ở trên.

3.3.5.Bốc bay phản ứng

Bốc bay hay lắng đọng phản ứng là phương pháp bay hơi vật liệu trong môi trường khí oxy hoặc các khí làm việc khác. Thí dụ, để tạo màng SiO_2 chúng ta có thể bốc bay nhiệt hay chùm tia điện tử từ vật liệu gốc là SiO trong chuông chân không với áp suất khí oxy trong khoảng 10^{-3} đến 10^{-5} Torr.

Nhìn chung, hầu hết các vật liệu oxyt hay florit khi bốc bay đều thiếu hụt O_2 hay F. Cho nên, để chế tạo màng mỏng oxit đúng hợp thức, chúng ta cần đưa thêm một lượng oxy hoặc flor khí cần thiết vào chuông trong quá trình lắng đọng màng. Các phân tử hơi của vật liệu gốc bay lên từ thuyền / chén, trên đường đến đế tác dụng với oxy hoặc flor tạo ra phản ứng oxy hóa, rồi lắng đọng lên đế.

Một trong các thí dụ về kỹ thuật bốc bay phản ứng tạo ra sản phẩm m àng mỏng chất lượng cao là công nghệ chế tạo màng nitrua titan (TiN). Màng TiN có màu vàng hoàn toàn giống như vàng trang sức, nhưng độ cứng và độ bền hóa học của màng TiN thì cao hơn hẳn so với màng vàng. Để có màng TiN đúng hợp thức, chúng ta cần chọn áp suất nitơ và tốc độ bay hơi titan thích hợp, sao cho trong qua trình bay hơi tần suất va chạm của N_2 lớn hơn hoặc bằng nửa giá trị dòng tới của hơi titan. Một cách chính xác hơn, điều kiện công nghệ trên được mô tả bởi hệ thức sau:

$$\alpha_s z_{N_2} \rangle \alpha_c j_{iTi} /2 .$$

Thực chất, đồng bay hơi cũng là bốc bay phản ứng, trong đó các hơi của vật liệu gốc đóng vai trò các tác nhân tham gia phản ứng. Trong thực tế, tất cả các quá trình bay hơi hay phún xạ, dù muốn hay không cũng đều là lắng đọng phản ứng. Bởi vì, trong chuông lắng đọng luôn tồn tại một lượng khí dư nhất định. Hàm lượng tạp chất bẩn (f) trong màng gây nên bởi khí dư được xác định bởi công thức:

$$f = \frac{\alpha_s \times z}{\alpha_s z + \alpha_c j_i}. \qquad (3.23)$$

Để hạn chế tối đa hoặc loại trừ hiện tượng lắng đọng phản ứng không mong muốn, chúng ta cần phải tạo ra chân không cao hoặc si êu cao, sao cho tần suất va chạm của khí dư là rất bé so với dòng hơi phân tử.

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Phân biệt hấp phụ vật lý và hoá học; khi nào thì xảy ra hấp phụ hoá học?
2. Nguyên lý và các bước xảy ra trong phương pháp chế tạo màng đơn tinh thể bằng epitaxy lớp nguyên tử?
3. Phương pháp ba nhiệt độ và đồng bay hơi có ưu điểm gì, ứng dụng của chúng trong kỹ thuật tạo màng mỏng nhiều thành phần?

Chương 4

Vật lý và kỹ thuật chân không cao

Trong chương này, trước hết chúng ta làm quen với một số loại máy bơm chân không đang được sử dụng phổ biến. Đó là:

1) Bơm chân không sơ cấp, hay còn gọi là bơm cơ học, mức độ cao nhất của chân không đạt được là 10^{-3} Torr,
2) Bơm chân không cao cấp, mức độ chân không đạt được đến 10^{-6} Torr (chân không cao) hoặc cao hơn 10^{-7} Torr, thậm chí đến 10^{-11} Torr (chân không siêu cao).

Tiếp theo, chúng ta đề cập đến nguyên lý bơm (hay hút) chân không và các tính chất của khí trong hệ chân không khi có các máy bơm hoạt động. Sự liên hệ giữa các đại lượng trong hệ bơm chân không, như dòng phân tử tổng hợp, dòng hút, độ dẫn khí, chênh lệch áp suất được thể hiện giống như các đại lượng vật lý trong mạch điện, như điện lượng, dòng điện, độ dẫn điện và hiệu điện thế. Phần cuối mô tả quá trình hút khí của một hệ chân không thực tế và các hiện tượng ảnh hưởng đến áp suất trong chuông chân không. Cuối cùng là nguyên lý hoạt động của đầu đo chân không.

4.1. Một số loại bơm chân không

Để hạ áp suất trong chuông chân không có thể sử dụng các phương pháp bơm theo hai nguyên lý khác nhau. Theo nguyên lý thứ nhất, khí ở trong chuông được đẩy ra ngoài chuông bằng phương pháp vật lý. Nguyên lý thứ hai mang tính hoá học: phân tử khí trong chuông được ngưng tụ (hoặc bị hấp thụ) trên một phần bề mặt của chuông mà không bị đẩy ra ngoài. Trong khuôn khổ giáo trình này chúng ta sẽ đề cập đến các loại bơm thuộc nhóm

thứ nhất. Đại lượng đặc trưng cho dòng hút của máy bơm kí hiệu là Q_p, đơn vị tính là Torr.l/s. Đó là lượng khí thoát ra khỏi chuông qua cổ bơm trong một đơn vị thời gian (1 giây) tại nhiệt độ phòng, Q_p phụ thuộc vào áp suất. Thông số đặc trưng cho khả năng bơm nhanh hay chậm của một máy bơm gọi là tốc độ bơm (S), nó được xác định bởi dòng hút trên một đơn vị áp suất:

$$S = Q_p / P, \tag{4.1}$$

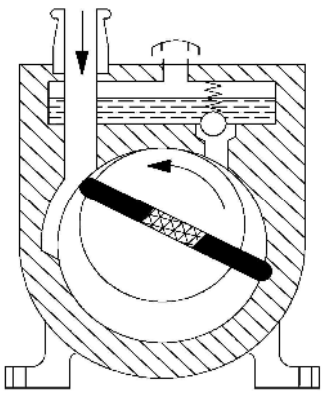
đơn vị của tốc độ bơm là lít/giây. Hầu hết các loại bơm đều có tốc độ bơm cố định trong khoảng một vài bậc của áp suất. Dưới hoặc trên khoảng áp suất này, tốc độ bơm đều không đạt được giá trị danh định.

4.1.1. Bơm cơ học

Hút chân không bằng bơm cơ học (còn được gọi là bơm sơ cấp) thực hiện theo nguyên lý khí được hút từ trong chuông, qua bơm rồi đẩy ra ngoài nhờ quá trình vận hành một cách tuần hoàn của hệ roto và stato. Vận chuyển khí như thế có thể thực hiện bằng nhiều cách khác nhau. Với mục đích tạo ra chân không để chế tạo màng mỏng vật rắn, chúng ta đề cập đến ba loại bơm cơ học: bơm quay khít dầu; bơm roto đúp (còn gọi là bơm Roots) và bơm tuốc-bô phân tử.

a) Bơm quay khít dầu

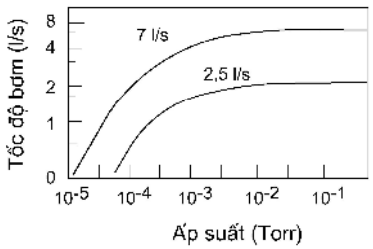
Loại bơm này thường dùng để bơm chân không sơ cấp trước khi vận hành bơm chân không cao cấp. Các loại bơm thiết kế khác nhau được phân biệt qua cách vận chuyển khí bằng cách quay các roto trục chính và cơ chế trượt để hút khí vào bơm và đẩy khí ra khỏi bơm. Trên hình 4.1 là thí dụ về một loại bơm quay khít dầu điển hình. Đó là bơm kiểu roto-phiến. Roto trong bơm này được thiết kế lệch tâm với stato, sao cho



Hình 4.1. *Mặt cắt của bơm cơ học hay bơm sơ cấp.*

phần trên của roto kín khít với thành stato. Hai phiến gắn lò xo có thể trượt tự do theo phương đường kính của roto, luôn ép chặt khít vào thành trong của stato. Lớp mỏng dầu chân không có tác dụng giảm thiểu ma-sát của thành stato với roto và hai phiến trượt. Ống thoát lồi được đóng kín nhờ áp suất của van trong bơm. Khi roto quay, các phím lò xo và van làm việc một cách đồng bộ, kết quả là khí được hút từ trong chuông đẩy ra ngoài qua cổ bơm.Tốc độ hút của máy bơm quay khít dầu một tầng giảm đáng kể khi áp suất trong chuông thấp hơn 1 Torr. Do đó, để tăng hiệu quả bơm người ta lắp hai máy bơm liên tiếp nhau.

Trên hình 4.2 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc vào áp suất của tốc độ hút đối với hệ bơm lắp liên tiếp. Hai đường cong trên đồ thị là hai đường phụ thuộc áp suất của tốc độ bơm đặc trưng cho hai loại bơm có tốc độ 2,5 lít/giây và 7 lít/giây. Hiệu quả bơm cao nhất nằm trong khoảng áp suất lớn hơn 10^{-3} Torr, áp suất tới hạn của hệ bơm này đạt được vào khoảng 10^{-4} Torr. Các loại bơm quay khít dầu thông dụng thường có tốc độ nằm trong khoảng từ 20 lít/phút đến vài nghìn lít/phút. Một loại bơm trung bình, tốc độ 2,5 lít/giây như mô tả trên hình 4.1, có khả năng duy trì chân không trong vùng trung chuyển từ chuông đến cổ bơm khuếch tán đường kính 150 mm. Để hút chân không của chuông với dung tích 100 lít đường kính 460 mm, cần sử dụng loại bơm công suất lớn hơn.



Hình 4.2. *Tốc độ bơm của bơm cơ học phụ thuộc vào áp suất trong chuông.*

Thời gian bơm (t), tính theo giây, cần thiết để hạ áp suất trong thể tích V (tính theo lít) từ áp suất P_0 xuống áp suất P được tính bằng công thức:

$$t = \frac{4,6.V}{S_o + S}\log\frac{P_o}{P}, \qquad (4.2)$$

trong đó S_0 và S là tốc độ bơm (tính theo lít/giây) ứng với áp suất đầu và áp suất cuối.

Với hệ chân không dung tích cỡ 100 lít sử dụng máy bơm công suất *7 lít/giây*, muốn đạt chân không cỡ 10^{-2} Torr thì phải hút trong 5 phút. Để tính thời gian bơm trong các điều kiện áp suất thấp hơn, áp dụng công thức trên không còn đúng nữa. Bởi vì để nhận công thức này, ta đã bỏ qua hiệu ứng nhả khí từ thành chuông. Bình thường, đối với các bơm quay trong dầu người ta thường sử dụng loại dầu có áp suất hóa hơi tương đối cao (từ 10^{-3} đến 10^{-5} Torr tại 50°C). Tuy nhiên, đối với hệ chân không thì cần phải sử dụng loại dầu với áp suất hơi thấp hơn để tránh hiện tượng hơi dầu khuếch tán vào trong chuông gây nhiễm bẩn chuông và các chi tiết trong chuông. Loại dầu chân không sơ cấp hiện nay đang được sử dụng có nhãn hiệu BM1, BM2 (do các hãng CHLB Nga sản xuất) hay VO302, VO304 (do các hãng Nhật Bản sản xuất), …

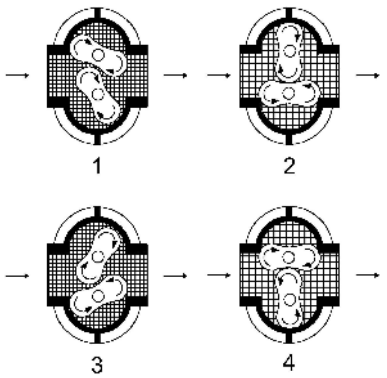
Để khắc phục hiện tượng hơi dầu khuếch tán ngược vào trong chuông, người ta phải sử dụng bẫy dầu lắp đặt trên đoạn trung chuyển từ bơm sơ cấp đến bơm khuếch tán và từ bơm khuếch tán đến chuông. Có hai loại bẫy làm việc theo hai cơ chế khác nhau. Một là, lắng đọng hơi dầu trên thành ống làm lạnh bởi nitơ lỏng. Hai là, hấp phụ hơi dầu bởi các hạt xốp nhỏ của vật liệu hoạt tính. Loại bẫy này cần được sấy theo chu kỳ để khôi phục chức năng hoạt tính của vật liệu hấp phụ. Thực nghiệm đã chứng minh khi không có bẫy dầu thì tốc độ khuếch tán ngược của hơi dầu là khá lớn, vào khoảng 10^{-3}g.cm^{-2}.s^{-1}. Bẫy dầu bằng nitơ lỏng làm giảm tốc độ khuếch tán hơi dầu 0,1% so với không có bẫy. Bẫy dầu bằng chất hoạt tính AlO_3 tốt hơn rất nhiều so với hoạt tính xeolit hoặc than hoạt tính. Hoạt tính AlO_3 làm giảm dòng khuếch tán ngược đến 99%, tuy nhiên tốc độ bơm cũng giảm 10-20%. Trong một hệ chân không sử dụng bơm sơ cấp và bơm khuếch tán thì hơi dầu từ bơm khuếch tán cũng có thể khuếch tán ngược vào chuông. Dùng bẫy nitơ lỏng lắp đặt ngay trên cổ bơm khuếch tán sẽ loại trừ hiện tượng khuếch tán ngược, trong trường hợp này, không cần phải sử dụng bẫy dầu ở sau bơm sơ cấp nữa.

b) Bơm roto đúp (bơm Roots)

Khác với bơm quay khít dầu, bơm roto đúp (hay còn gọi là bơm Roots) không cần dầu chân không.Cấu tạo của loại bơm Roots được trình bày trên hình 4.3. Đặc trưng cơ bản trong cấu tạo của bơm Roots là hệ roto gồm hai roto có mặt cắt hình số tám, được lắp ráp sao cho khi quay chúng luôn kín

khít nhau và tạo ra khoảng hút và nén khí. Chu trình hoạt động của bơm Roots có thể chia thành bốn giai đoạn ứng với bốn vị trí quay của bơm, như mô tả trên hình vẽ. Ở giai đoạn đầu (vị trí thứ nhất), từ cổ bơm thứ nhất khí được dồn vào, sau đó một phần của nó bị hút bởi roto dưới, ứng với vị trí thứ hai. Trong hai vị trí sau (vị trí ba và bốn), lượng khí này được đẩy ra khỏi cổ thứ hai của bơm. Rõ ràng là ứng với vị trí này, roto trên đã chiếm vị trí mới với lượng khí sẽ được đẩy ra ngoài trong vị trí thứ tư. Hai roto quay ngược chiều nhau và đồng bộ chính xác, chúng làm việc không cần đến dầu hay mỡ bôi trơn. Hệ số nén khí bị giới hạn bởi lưu lượng khí ngược chiều, do đó giới hạn của chân không phụ thuộc rất nhiều vào áp suất tại đầu vào. Có thể hút trực tiếp từ khí quyển, song trong trường hợp này, để giảm thiểu nhiệt lượng do ma sát gây nên cần phải áp dụng hệ làm nguội cưỡng bức cho bơm.

Vấn đề trên trở nên phức tạp và kém hiệu quả, do đó người ta thường lắp bơm quay khít dầu vào cổ thứ nhất của bơm Roots, khi đó tỷ số tốc độ hút của bơm quay dầu và roto đúp thường được chọn là 1:10. Do đó bơm roto đúp cần phải có tốc độ hút cao, trong khoảng 10^2 đến 10^4 lít/giây. Trong tổ hợp bơm quay một tầng khít dầu dải áp suất làm việc của bơm Roots nằm trong khoảng 1 đến 10^{-3} Torr, đối với loại bơm quay hai tầng, dải áp suất đó nằm trong khoảng 10^{-3} đến 10^{-5} Torr. Mặc dù trong bơm Roots không có dầu, nhưng vì trong hệ chân không sử dụng cách lắp liên kết với bơm quay khít dầu cho nên vẫn có hiện tượng khuếch tán ngược của hơi dầu. Dưới áp suất chuông cỡ 10^{-4} Torr vẫn còn một lượng nhỏ các thành phần khí sinh ra từ hơi dầu tồn tại trong chuông, như CO và C; thậm chí có một lượng nhỏ hơn là H_2O và H_2. Ưu điểm nổi bật nhất của bơm Roots là trong dải áp suất



Hình 4.3. *Sơ đồ nguyên lý làm việc của bơm Roots.*

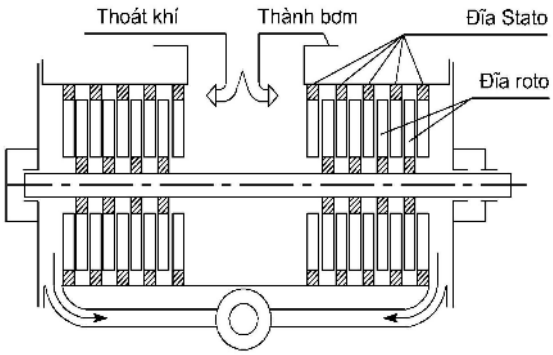
kể trên hiệu suất làm việc của chúng cao hơn hẳn bơm quay khít dầu và bơm khuếch tán. Bơm Roots không được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị chân không cao.Tuy nhiên, trên quan điểm kinh tế loại bơm này có ưu điểm khi cần hệ chân không công nghiệp làm việc trong điều kiện áp suất từ 10 đến 10^{-2} Torr.

c) Bơm tuốc-bô phân tử

Bơm tuốc-bô phân tử làm việc theo nguyên lý sau đây: các đĩa kim loại được quay với tốc độ cực nhanh (tốc độ đạt trên 27.000 vòng/phút), truyền cho phân tử khí bị va chạm với bề mặt của đĩa một xung lượng chuyển động thẳng tạo nên dòng khí văng ra khỏi cổ bơm tuốc-bô đến phần hút của bơm sơ cấp. Trong điều kiện áp suất gần với áp suất khí quyển, các phân tử khí va chạm với bề mặt đĩa kim loại có thành phần tốc độ theo hướng quay tăng lên. Khi va chạm, chúng truyền xung lượng này cho các phần tử khác, do đó độ lớn của dòng khí tạo thành tỷ lệ thuận với độ nhớt của khí. Dưới áp suất thấp, toàn bộ dòng khí trở thành dòng phân tử và hầu hết số phân tử này đều tham gia vào quá trình va chạm với bề mặt quay của bơm. Kết quả là hiệu suất bơm tăng lên và hệ số nén không còn phụ thuộc vào áp suất từ phía cổ bơm. Hệ số này càng cao khi khe hở giữa mặt phẳng quay và thành chuông để khí đi qua càng hẹp. Về lý thuyết, hệ số áp suất (hệ số nén) khi khe hở vô cùng bé có thể đạt tỷ số $1:10^4$. Các bơm tuốc-bô phân tử thế hệ đầu tiên đã có khe hở đủ nhỏ, đến cỡ 30 μm. Tuy nhiên, khe nhỏ như thế dễ dẫn đến sự cố hỏng bơm do dãn nở nhiệt của các đĩa quay hay do các hạt kích thước lớn lọt vào trong bơm. Do vậy, thiết kế bơm tuốc-bô khe nhỏ như vậy là không thực tiễn. Để khắc phục nhược điểm này, Becker đã thiết kế loại bơm phân tử gồm các đĩa quay liên tiếp nhau, khe hở rộng đến 1 mm (hình 4.4). Mặc dù áp suất chênh lệch giữa hai đĩa kề nhau là không lớn, do có nhiều tầng đĩa liên tiếp đã tạo ra hệ số nén tổng hợp đạt giá trị cao. Thí dụ, với một bơm có tốc độ quay 16.000 vòng/phút, hệ số nén khí hyđrô bằng 250, không khí bằng 10^6. Đối với các chất khí có trọng lượng phân tử lớn hơn thì hệ số nén còn cao hơn nữa.

Hiện nay, có các loại bơm tuốc-bô kích thước khác nhau với tốc độ bơm phân tử không khí đạt từ 260 đến 4000 lít/giây. Tuy nhiên, khi áp suất trong chuông lớn hơn 10^{-2} Torr, công suất bơm giảm đột ngột và đối với áp suất

khí bằng 1 Torr thì giá trị công suất chỉ đạt vài phần trăm giá trị của mức danh định. Do vậy, bơm tuốc-bô phân tử chỉ nên vận hành khi áp suất thấp hơn 10^{-2} Torr, nghĩa là bơm tuốc-bô cần được lắp đặt tiếp theo bơm sơ cấp và chỉ vận hành khi bơm tuốc-bô đã được hút chân không đến 10^{-3} Torr. Giới hạn thấp nhất của áp suất đạt được đối với bơm tuốc-bô khó có thể đánh giá đầy đủ và chính xác. Từ hệ số nén khí của loại bơm này có thể suy ra chân không tới hạn đạt được không kém hơn 10^{-10} Torr. Mặc dù vậy, cho đến nay áp suất phổ biến nhận được trong chuông chân không chỉ vào khoảng từ 10^{-8} đến 10^{-9} Torr.



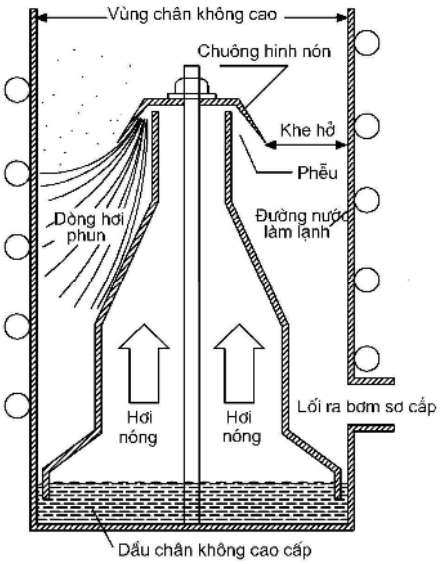
Hình 4.4. *Sơ đồ mặt cắt của bơm tuốc-bô phân tử*

Trong thành phần khí đọng lại trong chuông chân không cao có các khí phân tử lượng nhỏ như H_2 hoặc He. Mặc dù trong bơm tuốc-bô không có dầu bôi trơn, hơi dầu vẫn không thể loại trừ tuyệt đối vì khả năng khuếch tán ngược của hơi dầu từ bơm sơ cấp hay từ các loại van và các chi tiết khác vẫn tồn tại. Trong một giây, lượng hơi dầu lọt qua khe hở vào chuông tới 10^{-10} phân tử từ dầu chân không. Với các hệ máy bơm hiện đại dùng roto từ tính có thể loại trừ hiện tượng nhiễm hơi dầu và chân không có thể nâng cao trên 10^{-10} Torr. Tuy nhiên, loại bơm này rất hiếm vì giá thành chế tạo vô cùng lớn. Chúng chỉ được sử dụng trong các cơ sở nghiên cứu mạnh và với các mục đích rất đặc biệt.

4.1.2. Bơm khuếch tán

a) Nguyên lý hoạt động

Trên hình 4.5 là sơ đồ cấu tạo của bơm khuếch tán. Nhờ đốt bằng bếp điện, nhiệt độ của chất lỏng (dầu chân không cao cấp) tăng lên đến nhiệt độ sôi, hơi nóng bay lên đường dẫn hơi, qua phễu kim loại, phụt mạnh ra khỏi vùng chân không cao. Chuyển từ vùng áp suất cao hơn xuống vùng áp suất thấp hơn, hơi nóng nở ra. Trong trường hợp này, phân bố tốc độ của phân tử thay đổi: tăng thành phần trong hướng giãn nở, hơn nữa về giá trị nhiệt lượng, tốc độ bị đổi hướng và trở nên lớn hơn so với tốc độ của hệ khí tĩnh. Vì thế, tại nhiệt độ này, tia hơi nóng phụt ra có thể đạt tốc độ của siêu âm. Điều này có ý nghĩa rất lớn. Bởi vì bình thường các phân tử khuếch tán ra từ phân bố chuẩn của tốc độ không tạo nên hiệu ứng hút khí. Các phân tử khí từ vùng chân không cao khuếch tán vào trong bơm qua lối vào, và khi va chạm với các phân tử của dầu chân không tạo nên thành phần tốc độ hướng về vùng chân không sơ cấp (cổ bơm cơ học). Kết quả là ở lân cận phễu kim loại xuất hiện vùng áp suất khí bị giảm mạnh, hướng theo vùng này quá trình khuếch tán khí từ vùng chân không cao cũng được tăng cường. Vì tia hơi nóng truyền ra càng xa phễu kim loại thì mật độ của nó càng bé đi, do sự va chạm mà khả năng đổi hướng của chuyển động bị hao đi một phần. Do đó phần dưới (đáy) của bơm khuếch tán được hình thành vùng áp suất tăng, từ đó mà khí tích tụ bị bơm sơ cấp hút ra ngoài. Để ngưng tụ hơi dầu và nhận được lớp biên đậm đặc hơn, bơm khuếch tán được làm nguội bằng nước lạnh chảy vòng quanh trong



Hình 4.5. *Sơ đồ cấu tạo bơm khuếch tán*

các ống đồng dẫn nước, mà ống đồng này được hàn liền với thành ngoài của bơm. Để tăng hiệu suất bơm (tức là tăng cả hướng và giá trị vận tốc của luồng hơi), các bơm khuếch tán thường được thiết kế cấu tạo từ nhiều tầng phễu kim loại (phổ biến là ba tầng) làm việc nối tiếp nhau.

Để tránh hiện tượng phun hơi dầu và tạp chất của chúng vào trong vùng chân không cao (trong chuông), dầu chân không cao cấp cần thoả mãn các yêu cầu sau:

- Không bị phân hủy nhiệt và không bị ôxy hóa tại nhiệt độ làm việc;
- Có áp suất hơi rất thấp tại nhiệt độ phòng. Điều kiện này để đảm bảo khi bơm không làm việc hơi dầu không có khả năng khuếch tán vào các bộ phận khác trong hệ chân không.

Trước đây, khi chưa có nền công nghiệp dầu khí thì chỉ có chất lỏng như thuỷ ngân mới đáp ứng các yêu cầu trên. Về sau và nhất là gần đây, với việc giải quyết được các kỹ thuật chế biến, tách sản phẩm dầu nhiệt độ cao, người ta đã chế tạo được nhiều chất lỏng thích hợp cho mục đích sử dụng làm dầu chân không khuếch tán. Trên bảng 4.1 trình bày một số loại dầu chân không cao cấp và các thông số hoá lý cơ bản của chúng. Với một số loại dầu cao cấp chất lượng cao cùng với việc thiết kế hoàn hảo của bơm khuếch tán và bơm cơ học, áp suất trong một hệ chân không có thể đạt được giá trị rất cao, trong khoảng 10^{-7} -10^{-10} Torr.

b) Dòng hơi dầu ngược

Từ bảng 4.1, chúng ta nhận thấy rằng, mức độ chân không cao cấp đạt được bằng bơm khuếch tán có giới hạn áp suất còn thấp hơn áp suất hơi dầu tại nhiệt độ tương ứng. Thực nghiệm cho thấy, tại vùng áp suất 10^{-7}-10^{-8} Torr bơm khuếch tán đã "nhả" một lượng khí phân tử (hơi tạp chất) tương đương với lượng khí mà chúng bơm được. Thậm chí, nếu như hơi tạp chất chưa bão hoà ở nhiệt độ của chuông chân không thì tại áp suất 10^{-7} Torr chỉ trong vài giây cũng đã phát hiện lớp đơn của chất hấp phụ hình thành.Trong thực nghiệm chân không cao, việc tồn tại dòng hơi dầu ngược (hơi dầu từ bơm khuếch tán) lọt vào trong chuông là vấn đề rất nghiêm trọng. Bởi vì phân tử của hơi dầu chính là tạp chất rất có hại một khi chúng xâm nhập vào trong sản phẩm màng mỏng. Ngoài ra, lớp mỏng hơi dầu ngưng tụ trên bề mặt đế trước khi tạo màng chính là nguyên nhân làm giảm chất lượng của màng, như mật độ mầm khuyết tật tăng và độ bám dính của màng trên đế

giảm,…Do đó, cần phải có giải pháp kỹ thuật để khắc phục dòng hơi dầu khuếch tán ngược ngay trong lòng bơm khuếch tán.

Bảng 4.1. *Tính chất vật lý của một số dầu khuếch tán.*

Ký mã hiệu	Phân tử gam trung bình (g/mol)	Áp suất hơi tại 25°C, (Torr)	Nhiệt độ sôi tại 0,5Torr (°C)	Khối lượng riêng (g/cm^3)
Octoil	391	2.10^{-7}	183	0,983
Octoil-S	427	5.10^{-8}	199	0,912
Conwoil-20	400	8.10^{-6}	190	0,86
Conwalecs-10	454	2.10^{-9}	275	1,2
Cantowak-5	446	1.10^{-9}	260	-
Cantowak-6	538	1.10^{-9}	300	-
DC-702	530	5.10^{-7}	180	1,071
DC-704	484	2.10^{-8}	215	1,066
DC-705	546	3.10^{-10}	245	1,095

Thí dụ, hiện tượng hơi dầu bay lên do đỉnh phễu kim loại quá nóng có thể khắc phục bằng cách tăng cường làm nguội ở phía trên. Hiện tượng các tia phụt ra từ phễu bị gián đoạn hoặc xé thành các hạt (trên hình 4.5 là các tia đứt và các dấu chấm nằm trên phễu) cũng tạo ra dòng khuếch tán ngược khá lớn. Hiện tượng này được khắc phục bằng cách lắp đặt thêm đường ống nước làm nguội bao quanh vùng biên của phễu. Tuy nhiên, để khắc phục hiện tượng khuếch tán ngược của các phân tử bị tách ra khỏi dầu khuếch tán thì cần phải lắp đặt thêm các loại bẫy khác nhau giữa bơm khuếch tán và chuông chân không, trong đó có bẫy nitơ lỏng.

Ngày nay bơm khuếch tán công suất lớn thường được sử dụng trong các nhà máy xí nghiệp sản xuất hàng tiêu dùng mà liên quan đến kỹ thuật chân không. Trong khoa học kỹ thuật, nhất là trong lĩnh vực nghiên cứu vật liệu mới, thay vì sử dụng bơm khuếch tán, để hút chân không cao cấp cần sử dụng bơm tuôc-bô phân tử hay bơm cryo.

4.2. Nguyên lý chân không

4.2.1. Tốc độ bơm

Như trên đã giới thiệu về các loại máy bơm chân không. Xem xét tốc độ bơm chân không từ lý thuyết động học chất khí, có thể nhận thấy rằng chuông (thường được làm bằng thủy tinh hay thép không gỉ) được hút chân không là nhờ sự chênh lệch áp suất tạo ra bởi máy bơm chân không. Nhờ đó các phân tử khí được hút qua cổ bơm với tốc độ bằng tích của tần suất va chạm tổng hợp $(z_{out} - z_{in})$ và diện tích thiết diện cổ bơm (A). Trên hình 4.6 là sơ đồ hệ chân không đơn giản nhất, nó chỉ gồm máy bơm và chuông. Để dễ theo dõi khi phân tích, bên cạnh hình vẽ đó là minh họa sơ đồ một mạch điện tương đương (chúng ta coi sự dẫn khí trong hệ chân không giống như dẫn điện trong mạch điện).Do đó dòng khí - dòng của các phân tử - J được biểu thị bởi biểu thức sau:

$$J \equiv \frac{dN}{dt} = -\left(z_{out} - z_{in}\right)A. \tag{4.3}$$

Dòng khí có giá trị dương khi khí được xả vào chuông. Dòng phân tử khí ra khỏi chuông đạt giá trị lớn nhất khi $z_{in} = 0$, sử dụng biểu thức đã biết về tần suất va chạm ở chương 2:

$$J_{max} = -z_{out}.A = -n\nu_{av}.A/4. \tag{4.4}$$

trong đó:

N là tổng số phân tử trong chuông,

t là thời gian,

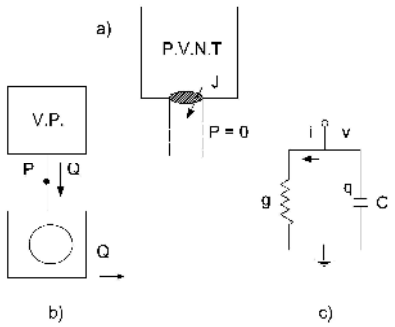
v_{av} là tốc độ trung bình của phân tử va chạm.

Khả năng bơm của một hệ còn được đặc trưng bởi tốc độ bơm (S), tốc độ dòng khối, đơn vị tính là m^3/h hoặc l/s. Dòng phân tử khí ra khỏi chuông chính là tích của tốc độ bơm và mật độ phân tử trong chuông. Vì thế S liên hệ với dòng tổng J bằng biểu thức đơn giản là:

$$S \equiv -\frac{J}{n}. \tag{4.5}$$

Tương tự, tốc độ hút đạt giá trị lớn nhất khi $J = J_{max}$, bằng:

$$S \equiv v_{av}.A/4. \tag{4.6}$$



Hình 4.6. *a)Hệ chân không đơn giản,*
b)Mô tả nguyên lý dòng hút khí bơm chân không,
c) So sánh với mạch điện tương đương.

Trên thực tế cần phải lựa chọn một cách thích hợp giữa khả năng bơm của máy và đường kính cổ bơm. Có hai khả năng xảy ra, nếu lựa chọn sai:

- Tốc độ bơm lớn nhưng cổ bơm lại nhỏ. Trường hợp này dẫn đến quá trình bơm không hiệu quả, tổn hao nhiều năng lượng, máy bơm dễ bị nóng;
- Tốc độ bơm thấp nhưng diện tích cổ bơm lớn. Trong trường hợp này, máy bơm phải làm việc lâu mà hệ chân không vẫn không đạt được chân không cao cần thiết.

Công thức (4.6) là ứng với điều kiện lý tưởng, thực tế tốc độ bơm không đạt được giá trị lớn như thế, mà thường là nhỏ hơn nhiều. Nguyên nhân chính là do kỹ thuật cơ khí chính xác chưa đảm bảo để dòng khí ngược không quay trở lại bơm.

Nói chung, trong kỹ thuật chân không và công nghệ màng mỏng thì đơn vị của S được lấy theo l/s. Điều này phù hợp với thói quen của người sử dụng các loại bơm trong thực tiễn, nhất là khi làm việc với các thiết bị bơm cơ học kiểu roto (quay) hay piston (nén). Một khi máy bơm kiểu roto bắt đầu hoạt động và van được mở thì khí sẽ được hút từ chuông vào bơm cho đến khi hệ chân không đạt được trạng thái cân bằng. Tốc độ bơm trong trường hợp này được hiểu là tích của thể tích khí (mà máy bơm hút được trong một

vòng quay) với tốc độ quay của roto. Khái niệm này cũng được sử dụng cho máy bơm piston (Mặc dù loại bơm này cho đến nay hầu như không còn sản xuất), và các loại máy bơm khác. Nói theo cách khác, máy bơm chân không đã hút tất cả các loại phân tử khí ra khỏi chuông (hay bình) chân không với tốc độ S lít/giây. Vì áp suất trong chuông sẽ giảm sau một khoảng thời gian bơm, cho nên dòng phân tử khí bị hút ra khỏi chuông cũng giảm, Mặc dù tốc độ bơm của máy bơm không thay đổi.

Ứng dụng. Một bơm khuếch tán thương mại có tốc độ bơm (đối với không khí bình thường) là 5600 *l*/s. Đường kính của cổ bơm là 31 cm. So sánh tốc độ bơm thực tế với tốc độ bơm theo lý thuyết.

Để đơn giản chúng ta coi trong không khí chỉ có khí nitơ với khối lượng 28 đvnt. Khi đó chúng ta có:

$$v_{av} = \left[\frac{8\times\left(1,38\times10^{-23}\,\mathrm{J/K}\right)\times 298\mathrm{K}}{\pi\times 28\times 1,66\times10^{-27}\,\mathrm{kg}}\right]^{1/2} = 475\mathrm{m/s}.$$

Diện tích của cổ bơm là:

$$\pi\times\left(\frac{0,31\mathrm{m}}{2}\right)^2 = 7,55\times10^{-2}\,\mathrm{m}^2,$$

do đó:

$$S_{max} = \frac{\left(475\mathrm{m/s}\right)\times 7,55\times10^{-2}\,\mathrm{m}^2}{4} = 8956\ \mathrm{l/s}.$$

Như vậy giá trị của tốc độ bơm thực tế của máy bơm thấp hơn nhiều so với giá trị tính được từ lý thuyết. Điều này phản ánh kỹ thuật chế tạo bơm chân không vẫn còn khoảng cách lớn để đạt được một máy bơm lý tưởng.

■

Trong hầu hết các thiết bị chân không, thí dụ như mô tả trên hình 4.6 thì cổ bơm có cấu trúc hình ống. Cấu trúc này có *độ dẫn khí* nhất định, gọi là C, nó liên hệ độ lớn của dòng phân tử qua cổ bơm với độ chênh lệch của mật độ khí giữa hai đầu cổ bơm, như đã được nói đến ở phần trên. Biểu thức miêu tả liên hệ này là phương trình tính độ dẫn:

$$C \equiv -\frac{J}{\Delta n}. \qquad (4.7)$$

Từ biểu thức này thấy rằng, độ dẫn của cổ bơm bằng tốc độ bơm lý tưởng, vì khi không có dòng khí ngược, thì $\Delta n = n$, do đó:

$$C \equiv -\frac{J}{n}.$$

Tất cả các cấu trúc khác như ống nối, van chu trình, van xả khí hay các khe hở không mong muốn trong hệ chân không đều có độ dẫn đặc tr ưng.

Các biểu thức của S cho chúng ta tốc độ bơm tối đa (về lý thuyết) của một máy bơm đối với một hệ khí và tại nhiệt độ xác định. Vì vậy, một máy bơm có tốc độ bơm lớn nhất có thể cũng chỉ bằng giá trị của độ dẫn của cổ b ơm. Tuy nhiên, cũng có những bơm, thí dụ bơm khuếch tán, có thể đạt được tốc độ bơm gần với tốc độ bơm lý thuyết.

Bây giờ chúng ta xem, khi máy bơm làm việc thì áp suất trong bơm giảm theo thời gian như thế nào. Sử dụng định luật khí lý tưởng, ta có:

$$dP/dt = \frac{(dN/dt)\times kT}{V} = -nS\times kT/V = -SP/V.$$

Lời giải của phương trình trên là:

$$P = P(0).\exp\left(-\frac{St}{V}\right). \tag{4.8}$$

Như vậy, áp suất trong chuông giảm theo hàm số mũ của thời gian và tỷ số S/V.

Điều gì xảy ra khi chuông chân không có khe hở nhỏ? Trong tr ường hợp này khe hở được coi là một cấu trúc dẫn khí giống như ống hẹp, do đó nó có độ dẫn khí nhất định, ký hiệu C_L. Nếu như áp suất của chuông chân không rất nhỏ so với áp suất môi trường (1 atmosphe), thì tốc độ mà các phân tử khí lọt vào chuông qua khe hở sẽ là đại lượng cố định, $dN/dt\big|_L = C_L n$, vì $\Delta n \to n$ (mật độ khí ở ngoài chuông, trong môi trường). Sau một thời gian bơm, áp suất trong chuông cũng sẽ đạt được giá trị nhỏ nhất và bão hòa.. Trong trạng thái này, cả dP/dt và dN/dt đều bằng 0. Lúc này ta có:

$$dN/dt = dN/dt\big|_L - nS = dN/dt\big|_L - P_{ult}S/kT = 0.$$

Trong điều kiện bão hòa $P \to P_{ult}$ (áp suất tới hạn), do đó:

$$p_{ult} = \frac{kT\left(dN/dt\big|_L\right)}{S}. \tag{4.9}$$

Ứng dụng. Cho rằng, chuông chân không có một khe hở nhỏ với độ dẫn là 10^{-4} l/s. Hỏi dòng các phân tử khí lọt vào trong bơm có độ lớn là bao nhiêu? Mật độ khí tại nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển là:

$$n = \frac{760\text{Torr}}{\left(1,38\times10^{-23}\text{J/K}\right)\times 298\text{K}} = 2,46\times10^{25}\text{m}^{-3}.$$

Khi đó:

$$\frac{dN}{dt} = \left(10^{-4}\text{l/s}\right)\times 2,46\times10^{25}\text{m}^{-3} = 2.46\times10^{18}\text{s}^{-1}.$$

Giả sử dùng bơm chân không kể trên, hỏi khi có khe hở như vậy thì áp suất tới hạn của hệ chân không đạt được là bao nhiêu?
Áp dụng công thức (4.9), ta có:

$$P_{ult} = \frac{1,38\times10^{-23}\text{J/K}\times 298\text{K}\times 2,46\times10^{18}\text{s}^{-1}}{5600\text{l/s}} = 1,36\times10^{-5}\text{Torr}.$$

■

4.2.2. Dòng hút khí

Khái niệm hút khí được sử dụng cùng với các biểu thức của tốc độ bơm và độ dẫn khí để tính dòng khí và để mô hình hóa động học bơm và các hệ chân không. Nhìn chung, khái niệm hút khí là rất phổ biến, nhưng việc giải thích ý nghĩa và sự đóng góp của nó vào các biểu thức trong động học chất khí, thậm chí trong cả kỹ thuật chân không thì vẫn còn rất hạn chế.
Dễ nhận thấy rằng, tốc độ thay đổi của số lượng các phân tử khí trong chuông có liên quan với áp suất của chuông. Để làm rõ vấn đề này, chúng ta sử dụng các định luật khí lý tưởng cho hệ chân không, với giả thiết chúng ta đang có một hệ cân bằng (áp suất và nhiệt độ đồng nhất, ngay cả gần khu vực cổ bơm và lỗ hổng). Trong trường hợp này, chúng ta có:

$$\frac{d(PV)}{dt} = \frac{d(NkT)}{dt}. \tag{4.10}$$

Vì thể tích của chuông và nhiệt độ là không thay đổi, ta có:

$$V\frac{dP}{dt} = kT\frac{dN}{dt} = kTJ. \tag{4.11}$$

Vế bên trái của biểu thức trên miêu tả dòng hút khí của hệ chân không, khi áp suất tăng đại lượng này có giá trị dương:

$$Q_c = V\frac{dP}{dt}. \tag{4.12}$$

Theo quy định của Hội Chân không Hoa Kỳ (American Vacuum Society) thì dòng hút khí được định nghĩa "*là một lượng khí trong hệ đặc trưng bởi thể tích - áp suất đi qua một thiết diện mở nào đó trong một đơn vị thời gian, tại nhiệt độ nhất định*". Như vậy, dòng hút khí cũng chính là tích của dòng phân tử (dN/dt) và kT. Biểu thức bên phải của (4.11) tương ứng với dòng hút khí có giá trị dương trong trường hợp phân tử khí từ bên ngoài lọt vào chuông:

$$Q_L \equiv kTJ_L. \tag{4.13}$$

Chúng ta thấy, dòng các phân tử khí lọt vào trong chuông qua khe hở (J_L) đặc trưng cho khe hở ấy, nhưng dòng hút khí của khe hở lại chính là giá trị của dòng này nhân với kT.

Từ đây chúng ta cũng có thể áp dụng khái niệm dòng hút khí cho một máy bơm trong hệ chân không. Dòng hút thoát ra từ hệ chân không nhờ máy bơm được xác định bởi biểu thức:

$$Q_p \equiv kTJ_p = SP. \tag{4.14}$$

Ở đây Q_p nhận giá trị dương trong trường hợp các phân tử khí bị hút vào bơm (cũng có thể xảy ra điều ngược lại, khi các phân tử khí bị hút ngược lại vào chuông, do van chu trình hoạt động sai quy trình đóng mở hệ chân không. Trong trường hợp này vì trong bơm cơ học hoặc khuếch tán đang có sẵn dầu chân không, cho nên dầu bị hút vào chuông. Hiện tượng này gọi là

"sục dầu", sự cố sục dầu thường không xảy ra đối với các hệ chân không hiện đại, trong đó các van chu trình được thiết kế hoạt động tự động theo đúng quy trình đóng và mở hệ chân không, kể cả khi có sự cố mất điện đột ngột.

Cuối cùng, dòng hút khí qua các cấu trúc như ống, mà đại lượng đặc trưng của nó là độ dẫn C_t, được biểu diễn bằng công thức:

$$Q_t \equiv kTJ = kTC_t\,\Delta n = C_t \Delta p. \qquad (4.15)$$

Biểu thức (4.15) hoàn toàn tương tự biểu thức về định luật ôm trong mạch điện. Các đại lượng đặc trưng cho một cấu trúc dẫn khí như dòng hút khí, chênh lệch áp suất và độ dẫn khí có thể so sánh tương tự với các đại lượng vật lý trong một mạch điện như dòng điện, hiệu điện thế và độ dẫn của điện trở.

Ứng dụng. Tính dòng hút của khe hở trong thí dụ trên.

Áp dụng công thức (4.15), ta có:

$$\begin{aligned} Q_L &= \left(1,38\times10^{-23}\,J/K\right)\times 298K\times 2,46\times10^{18}/s \\ &= 7,6\times10^{-2}\,Torr.l/s. \end{aligned}$$

■

Từ công thức (4.15) chúng ta nhận thấy dòng hút của một vết rò hay lỗ hổng nói chung thay đổi theo nhiệt độ, Mặc dù số lượng các phân tử lọt vào chuông không thay đổi.

4.2.3. Độ dẫn của hệ chân không

Chúng ta biết rằng, một hệ chân không bao giờ cũng bao gồm các bộ phận từ máy bơm đến chuông chân không, các hệ thống van chu trình, các đầu và cổ nối, van xả khí, ... Chúng liên kết với nhau thành một hệ kín để khi vận hành đạt được môi trường trong chuông có áp suất thấp nhất (tức là chân không cao nhất có thể). Như vậy, độ dẫn của hệ chân không phải là độ dẫn hiệu dụng, tức là độ dẫn tổng từ các độ dẫn của từng cấu trúc chi tiết, thí dụ các van nối tiếp nhau hay các ống nối song song. Giống như trong kỹ thuật điện, các điện trở được mắc nối tiếp hay song song sẽ có điện trở tổng hợp của

toàn mạch. Tuy nhiên, vấn đề lập biểu thức về độ dẫn cho toàn hệ chân không là không thể, bởi vì chúng ta không có đủ dữ kiện cần thiết đối với từng cấu trúc của các bộ phận dẫn khí. Để hiểu một cách khái quát, dưới đây chúng ta xem xét thí dụ cụ thể.

Như trong chương 2, chúng ta đã nhận được biểu thức về độ dẫn cho hai cấu trúc cơ bản là ống dẫn và lỗ hổng ở hai chế độ dòng khí là chế độ nhớt và chế độ phân tử (Knudsen). Thí dụ, độ dẫn của một ống dài, tương ứng ở chế độ nhớt và chế độ Knudsen là $C_{m,tube} = \pi.a^2\left(2v_{av}a/3L\right)$ và $C_{v,tube} = \left(\pi.a^4/8\eta kTL\right)P_{av}$. Rõ ràng, khi độ dài của ống bằng 0 thì biểu thức đầu không còn có ý nghĩa. Điều này trên thực tiễn là không đúng. Khắc phục khó khăn này chúng ta cần đưa vào khái niệm độ dẫn tổng hợp của một hệ có cấu trúc dẫn khí, mà ít nhất trong đó có cả ống và lỗ hổng, điều mà trên thực tế bao giờ cũng xảy ra. Khi đó chúng ta có biểu thức về độ dẫn tổng hợp trong cấu trúc mắc nối tiếp là:

$$1/C_{total} = 1/C_{tube} + 1/C_{oriff}. \qquad (4.16)$$

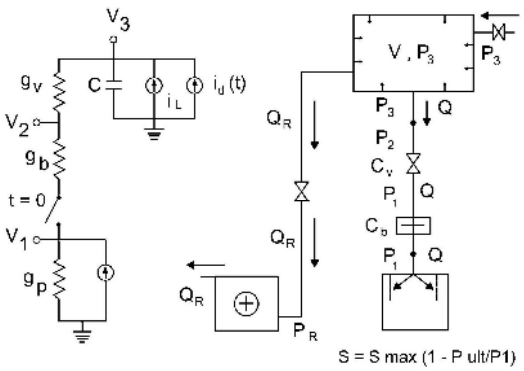
Công thức trên đã được kiểm chứng, đúng cho hai trường hợp đặc biệt là ống rất dài hoặc rất ngắn. Còn trong trường hợp trung gian thì nó không còn đúng về định lượng. Đã có nhiều tác giả cố gắng giải quyết vấn đề này một cách triệt để, nhưng kết quả nhận được cũng chỉ phù hợp cho từng cấu trúc dẫn khí cụ thể. Điều đó chứng tỏ tính phức tạp của động học chất khí trong các hệ chân không thực, mà dưới đây chúng ta sẽ xem xét các đặc tính động học cơ bản của nó.

4.3. Đặc tính chung của hệ chân không

4.3.1. Các khái niệm động học cơ bản

Một mô hình gần thực tế của một hệ chân không được mô tả trên hình 4.7. Để thuận tiện theo dõi, trong sơ đồ này chúng ta coi tất cả các khe hở nhỏ không mong muốn có tác dụng như một van thông với không khí, gọi tắt là "van thông". Dòng hút của van thông được ký hiệu là Q_L, đại lượng này hầu như không đổi, chừng nào áp suất trong chuông $P_3 \langle\langle 1at$. Trong hệ còn có bẫy (nước hoặc nitơ lỏng) và vách ngăn bơm khuếch tán với chuông. Chúng

đặc trưng bởi độ dẫn tương ứng là C_b và C_v. Máy bơm có tốc độ bơm thực là S, nhưng đối với cả hệ chân không, sẽ có tốc độ bơm hiệu dụng. Bởi vì, ngoài cổ bơm còn phải tính đến cả bẫy và van vách ngăn, do đó $S_{eff} < S$. Bơm này có áp suất tới hạn là P_{ult}, giá trị của áp suất này sẽ thấp hơn khi đóng các van thông.



Hình 4.7. *Mô hình của một hệ chân không (phải) và sơ đồ mạch điện tương đương (trái)*

Tiếp theo, chúng ta sẽ thấy hiện tượng *khử hấp phụ* từ các chi tiết trong chuông và từ thành trong của chuông. Hiện tượng *khử hấp phụ* là quá trình ngược của hiệu ứng *hấp phụ* trên bề mặt của thành chuông. Các đại lượng khác được ghi trên sơ đồ hệ chân không. Để dễ theo dõi khi phân tích nguyên lý làm việc của hệ chân không với các khái niệm về chênh lệch áp suất, dòng khí, độ dẫn khí, chúng ta để bên cạnh một sơ đồ tương đương của một mạch điện đặc trưng bởi hiệu điện thế, dòng điện và độ dẫn. Cần lưu ý, đây không phải là sơ đồ mắc điện cho mạch điều khiển hệ chân không này. Dòng hút của "van thông" là không đổi, trong khi quá trình *khử hấp phụ* cho ta dòng hút thay đổi theo thời gian phụ thuộc vào lịch sử hấp phụ của hệ chân không. Trên hình 4.7 quá trình nhả khí không miêu tả bằng một ký hiệu nào, trên thực tế dòng hút của quá trình này là rất bé, coi như bằng 0.

So sánh với mạch điện tương đương, thời điểm đóng công tắc điện ($t = 0$) là tương ứng với thời điểm mở vách ngăn (bơm khuếch tán với chuông) để

bắt đầu hút chân không cao trong chuông (cho rằng lúc này chuông đã được hút chân không sơ cấp đến mức cần thiết).

Có bốn đại lượng đặc trưng trong hệ này là P_1, P_2, P_3 và Q. Các phương trình tương ứng mô tả quá trình bơm là:

$$V\frac{dP_3}{dt} = -kT\frac{dN_a}{dt} + Q_L - Q, \tag{4.17}$$

$$Q = C_v\left(P_3 - P_2\right), \tag{4.18}$$

$$Q = C_b\left(P_2 - P_1\right) \tag{4.19}$$

và:

$$Q = SP_1 = S_{max}\left(1 - \frac{P_{ult}}{P_1}\right)P_1. \tag{4.20}$$

$N_a(t)$ là tổng số các phân tử bị hấp phụ bên trong chuông. Vì thế, chúng cho đóng góp vào dòng hút của quá trình *khử hấp phụ* là $-kTdN_a/dt$. Từ lý thuyết hấp phụ và *khử hấp phụ*, có thể thấy tốc độ *khử hấp phụ* được tính bằng thương của tốc độ hấp phụ trên thời gian lưu trú (τ) của phân tử bị hấp phụ. Dễ nhận thấy, khử hấp phụ là một quá trình hoạt tính nhiệt. Thời gian lưu trú là khoảng thời gian trung bình mà các phân tử hấp phụ ở lại trên bề mặt cho đến khi chúng tích đủ năng lượng để thoát khỏi bề mặt ấy (khử hấp phụ). Vì thế, khi bỏ qua hấp phụ đồng thời thì tốc độ khử hấp phụ sẽ là:

$$\frac{-dN_a}{dt} = \frac{N_a}{\tau}, \tag{4.21}$$

(Chính xác hơn, vế phải của biểu thức này còn có thêm đại lượng nhỏ là tích $-\alpha_s zA_c$, nhưng vì tích này cũng rất nhỏ, cho nên có thể bỏ qua). Vì thế, số phân tử hấp phụ giảm theo hàm mũ:

$$N_a(t) = N_a(0)\exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \tag{4.22}$$

Cuối cùng, N_a cũng sớm trở nên quá bé và do đó có thể bỏ qua được.

Sau khoảng thời gian hút chân không bằng bơm khếch tán (hay bơm tuốc-bô) thì áp suất ở đầu cổ bơm (gần van ngăn) cân bằng với áp suất tới hạn của

bơm (P_{ult}) do đó dòng hút $Q \to 0$ (xem phương trình (4.20)). Trong trường hợp này trên thực tế dòng hút SP_{ult} vẫn tồn tại để duy trì trạng thái cân bằng áp suất trong chuông. Lúc này dòng khí được hút có thể xem như dòng điện i_{ult} trong sơ đồ mạch điện tương đương (dòng đi qua g_p cũng bé đến mức gần bằng 0).

Dưới đây chúng ta đề cập đến tốc độ bơm hiệu dụng S_{eff}. Trước hết, chúng ta thiết lập biểu thức cho độ dẫn hiệu dụng (C_{eff}) của cấu trúc tổ hợp bẫy – van ngăn. Tổ hợp này giống như các điện trở trong mạch điện, và như vậy, độ dẫn hiệu dụng của cấu trúc này, giống như trong trường hợp mạch điện mắc hai điện trở nối tiếp, sẽ là tổng hợp của hai độ dẫn có từ van ngăn và bẫy, cụ thể là:

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_b} + \frac{1}{C_v}, \tag{4.23}$$

hay:

$$C_{eff} = \frac{C_b \times C_v}{C_b + C_v}. \tag{4.24}$$

Bây giờ chúng ta tính tốc độ bơm hiệu dụng trước thời điểm P_1 đạt giá trị bằng P_{ult}. Có thể thấy rằng, dòng hút của tổ hợp bẫy - van ngăn phải bằng dòng hút của bơm, nghĩa là $C_{eff}\left(P_3 - P_1\right) = S(P_1 - P_{ult})$. Lúc này P_{ult} là rất bé so với P_3 và do đó tỉ số P_{ult} / P_3 coi như không đáng kể và có thể viết: $P_1 / P_3 = C_{eff} /(S + C_{eff})$.

Tốc độ bơm hiệu dụng của cấu trúc gồm tổ hợp từ bơm đến cổ bơm, bẫy và van ngăn được xác định từ phương trình:

$$S_{eff} P_3 \equiv SP_1, \tag{4.25}$$

vì thế:

$$S_{eff} = \frac{S \cdot C_{eff}}{S + C_{eff}}. \tag{4.26}$$

Nói cách khác, *tốc độ bơm hiệu dụng của một hệ bằng tốc độ bơm của tổ hợp bơm và tất cả các cấu trúc dẫn khí cần thiết được gắn từ bơm đến chuông chân không.*

Công thức tính tốc độ bơm của hầu hết các máy bơm chân không cao cấp, thí dụ bơm tuốc-bô phân tử tại vùng áp suất gần đạt áp suất tới hạn có dạng:

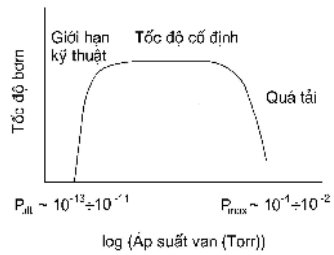
$$S = S_{max}\left(1 - \frac{P_{ult}}{P_p}\right), \tag{4.27}$$

trong đó P_p lá áp suất hơi cân bằng nhiệt tại nhiệt độ làm việc của bơm. Điều này được minh họa trên hình 4.8. Khi áp suất đạt giá trị tới hạn thì tốc độ bơm giảm xuống bằng 0.

Áp suất tới hạn $P_{3,ult}$ của chuông bị ảnh hưởng bởi các khe hở hay lỗ rò khí, nếu như Q_L là đủ lớn so với SP_{ult}. Để tính giá trị của đại lượng áp suất này, chúng ta giả thiết rằng hệ hút chân không đang ở trạng thái tĩnh. Dòng hút của lỗ rò cân bằng với dòng hút của bơm, nghĩa là $Q_L = S_{eff}P_{ult}$. Vì thế:

$$P_{3ult} = \frac{Q_L}{S_{eff}}. \tag{4.28}$$

Mặc dù thể tích của chuông chân không đóng một vai trò nhất định trong quá trình bơm chân không, nó không ảnh hưởng đến đại lượng áp suất tới



Hình 4.8. *Tốc độ bơm phụ thuộc áp suất của hệ chân không*

hạn như vừa nhận được. Trong trường hợp áp suất trong chuông (P_3) rất thấp thì Q_L hầu như không phụ thuộc vào áp suất này, và vì thế có thể thấy $Q_L = C_L \times 1\text{at}$. Cũng cần nhấn mạnh rằng C_L chính là độ dẫn khí của một cấu trúc được tính theo chế độ Knudsen hay dòng nhớt là tùy thuộc vào diện tích của bề mặt lỗ rò (kích thước của lỗ hổng).

4.3.2. Các hiện tượng khử hấp phụ, nhả khí và thẩm thấu

Trong hầu hết các hệ chân không cao, đều quan sát thấy quá trình hút chân không bị hạn chế do khử hấp phụ. Điều này xảy ra chỉ sau vài giây kể từ khi mở van ngăn và có thể tiếp diễn trong vài giờ, thậm chí trong vài tuần lễ. Sự thay đổi áp suất trong chuông theo thời gian phụ thuộc rất nhiều vào quá trình khử hấp phụ từ bề mặt thành chuông hay các chi tiết cơ khí khác trong chuông. Hành vi khử hấp phụ có thể mô tả qua phương trình liên hệ giữa dòng hút do khử hấp phụ và dòng do bơm chân không. Gọi N_a là tổng số phân tử hấp phụ, ta có:

$$-kT\frac{dN_a}{dt} = S_{eff}\,P_3. \tag{4.29}$$

Vì thế:

$$P_3 = \frac{-kT}{S_{eff}} \times \frac{dN_a}{dt} = \left(\frac{kT}{S_{eff}}\right)\left(\frac{N_a(0)}{\tau}\right)\exp\left(\frac{-t}{\tau}\right). \tag{4.30}$$

Với một thể tích chuông và tốc độ bơm cho trước thì quá trình khử hấp phụ thường làm cho thời gian bơm chân không tăng lên rất nhiều, thậm chí hơn cả thời gian dự kiến được tính toán từ các dữ kiện thực nghiệm.

Giá trị ban đầu của N_a (tại thời điểm bắt đầu bơm) phụ thuộc vào nguồn gốc trạng thái môi trường của hệ chân không (tức là việc chuông chân không có được hút sơ cấp liên tục, để sẵn chân không cao hay để thông với môi trường bên ngoài, ...). Người ta thường dùng khí nitơ khô để thổi vào trong chuông, điều này có tác dụng thúc đẩy quá trình khử hấp phụ diễn ra nhanh hơn, giảm thời gian lưu trú của các phân tử hấp phụ. Trong số phân tử hấp phụ thì hơi nước có thời gian lưu trú (τ) trên bề mặt của thành chuông dài nhất. (Vì vậy nhiều hệ chân không mới đã được thiết kế hai buồng: một buồng chính để bốc bay, một buồng phụ để thao tác đưa mẫu vào và lấy mẫu ra. Như thế sẽ tránh được hiện tượng hơi nước hoặc các tạp chất khí khác từ không khí lọt vào chuông). Khử hấp phụ là một quá trình hoạt tính nhiệt, cho nên quá trình hút chân không có thể tăng tốc một khi thành chuông được sấy nóng. Có thể thực hiện điều đó bằng cách sử dụng đường ống làm nguội

chuông để cấp nước nóng vào quanh chuông trong khi hút chân không sơ cấp.

Còn có các quá trình vật lý khác cũng đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng lên hệ chân không thực. Thứ nhất, đó là hiện tượng *nhả khí*. Nhả khí là quá trình khuếch tán một số khí từ trong vật liệu dùng để chế tạo chuông và các chi tiết khác ra khỏi bề mặt để rồi chúng lại trải qua quá trình khử hấp phụ. Khí nhả thường thấy đối với chuông đã làm sạch (tức là đã loại trừ hơi nước) là H_2, CH_4, CO và CO_2. Các doăng chân không hay các vật liệu cao su thường nhả khí CH. Thứ hai, đó là hiện tượng *thẩm thấu* - hiện tượng thường thấy đối với một hệ chân không cao, đặc biệt là siêu cao (áp suất dưới 10^{-8} Torr). Thẩm thấu là quá trình xuyên thủng vật rắn của một số chất khí đặc biệt, thí dụ hiện tượng He xuyên thủng thủy tinh hay thủy tinh hữu cơ đã quan sát thấy thường xuyên. Với khả năng ấy thẩm thấu đã tạo ra "lỗ hổng" có kích thước vi mô (đường kính lỗ hổng gần bằng khoảng cách giữa các nguyên tử), lỗ hổng này cũng có độ dẫn khí nhất định. Vì kích thước của nó rất nhỏ, cho nên dòng hút khí của các lỗ hổng này có thể coi là đại lượng không đổi.

4.3.3. Đo chân không và đơn vị áp suất

a) Đầu đo chân không

Để theo dõi quá trình hút chân không (đo áp suất trong hệ chân không) người ta sử dụng các đầu đo chân không. Kích thước (đường kính ngoài) của các đầu đo này được chế tạo phù hợp với kích thước (đường kính trong) của ống thông ra ngoài trên các bộ phận của hệ chân không, thí dụ cổ nối bơm sơ cấp với bơm khuếch tán, nối khuếch tán với chuông và ở ngay trên thành chuông. Giữa đầu đo và ống thông còn có rãnh hình xuyến đồng trục để đặt doăng chân không, bằng cách vặn ốc hãm doăng cao xu hay doăng đồng được ép chặt đến mức độ kín của chuông đạt mức độ chân không cao hoặc siêu cao. (Ngày nay trong hệ chân không siêu cao người ta chỉ dùng doăng làm bằng đồng đỏ, sử dụng một lần để tránh hiện tượng nhả khí hoặc thẩm thấu như đã nói ở phần trên).

Hiện nay có hai loại đầu đo chân không thông dụng nhất vẫn được sử dụng là đầu đo nhiệt và đầu đo ion. Đầu đo nhiệt làm việc theo nguyên lý sau. Độ dẫn nhiệt của khí còn lại trong chuông phụ thuộc vào áp suất của chuông. Đầu đo nhiệt có cấu tạo khá đơn giản, nó gồm bốn chân kim loại kín chân không. Các đầu phía ngoài được đấu vào nguồn dòng và mạch điều khiển. Hai trong bốn đầu bên trong được gắn sợi đốt làm bằng volfram hoặc platin, hai đầu còn lại có cấu tạo như một can nhiệt, nơi xảy ra hiệu ứng nhiệt điện (hình 4.9a). Nhiệt của sợi đốt truyền sang cho đầu can nhiệt, chúng ta nhận được sức điện động tương ứng với sự chênh lệch nhiệt độ giữa đầu nóng của can nhiệt với đầu lạnh là nhiệt độ phòng.

Từ thuyết động học chất khí, chúng ta đã thấy dòng nhiệt truyền qua một mặt phẳng được tính bằng công thức:

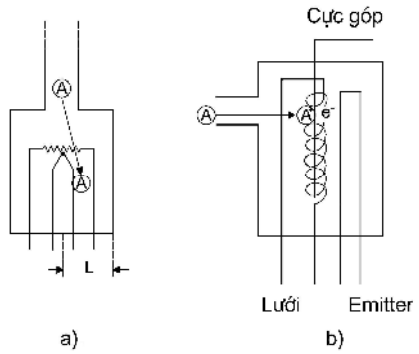
$$j_i = -z\left(C_p/N_o\right)\left(dT/dy\right)\lambda.$$

Khi áp suất trong chuông giảm từ 760 Torr xuống 50 Torr độ dẫn nhiệt của khí giảm mạnh. Dưới áp suất thấp hơn nữa, khi mà quãng đường tự do của chất khí lớn hơn rất nhiều khoảng cách giữa hai thành ống đối diện của đầu đo (L) thì phương trình của dòng nhiệt truyền đi trong chế độ dòng phân tử sẽ có dạng:

$$j_i = -z\left(C_p/N_o\right)\left(dT/dy\right)L. \qquad (4.31)$$

Như vậy, dòng nhiệt chỉ còn phụ thuộc vào áp suất thể hiện trong công thức của tần suất va chạm $z = \left(P/2\pi mkT\right)^{1/2}$. Dó đó, khi áp suất giảm, dòng nhiệt cũng giảm làm cho nhiệt độ của can nhiệt, nghĩa là sức điện động của nó cũng giảm theo. Trên vỏ của các đầu đo nhiệt đều có ghi giá trị dòng đốt cần thiết (thí dụ, với đầu đo do CHLB Nga sản xuất mà vỏ làm bằng kim loại, dòng đốt cần đặt là 128 mA, đối với đầu đo có vỏ bằng thủy tinh, dòng đốt là 110 mA). Bán kèm theo đầu đo nhiệt là bảng hoặc đường cong chuẩn cho biết giá trị sức điện động (mV) ứng với áp suất đạt được. Độ chính xác của đầu đo này chỉ đạt yêu cầu với dải áp suất cần đo trong khoảng từ 10^{-3} - 1,0 Torr. Khi áp suất giảm hơn nữa thì độ dẫn nhiệt của chất khí dư đạt trạng thái bão hòa, không còn phụ thuộc vào áp suất.

Để đo áp suất thấp hơn 10^{-3} Torr, người ta sử dụng đầu đo ion. Sơ đồ cấu tạo của đầu đo ion được trình bày trên hình 4.9b. Nguyên lý hoạt động của đầu đo ion cũng dựa trên bản chất va chạm của chất khí còn dư trong chuông. Các nguyên tử va chạm nhau cùng với sự tác động của điện tử phát ra từ emitter của đầu đo làm cho một phần nguyên tử bị ion hóa. Dòng ion đo được phản ánh mật độ ion sinh ra trong chuông chân không mà mật độ này tỷ lệ với mật độ khí dư trong chuông. Mật độ khí lại tỷ lệ với áp suất. Do đó áp suất càng giảm thì dòng ion càng thấp. Tại áp suất còn khá cao thì tần suất va chạm của các nguyên tử còn rất lớn, do đó dễ làm cháy cực góp. Cho nên khi chạy máy chân không, trước khi bật đầu đo ion chúng ta cần kiểm tra mức độ chân không đạt đến giới hạn cuối cùng của đầu đo nhiệt.
Kết hợp cả hai đầu đo nhiệt và ion một dải rộng của áp suất trong hệ chân không có thể đo là từ 1 đến 10^{-11} Torr.



Hình 4.9. *Đầu đo chân không từ sơ cấp đến cao cấp:*
a) Đầu đo nhiệt
b) Đầu đo ion

b) Đơn vị áp suất

Trong hệ đơn vị đo lường quốc tế (hệ SI) đơn vị áp suất được gọi là pascal (tức là 1 N/m^2): "Pascal bằng một áp suất sinh ra từ lực 1N tác động đều trên diện tích một mét vuông". Tuy nhiên trong thực tiễn, người ta còn sử dụng các đơn vị áp suất khác nhau do thói quen của từng nơi và từng công việc, thí dụ trong đời sống dân

dụng, áp suất hay được nói đến là atmotphe (At), trong khoa học kỹ thuật thì dùng đơn vị là bar, milimét cột thủy ngân, trong kỹ thuật chân không hay sử dụng Torr,... Trên bảng 4.2, các đơn vị đo áp suất được chuyển đổi sang pascal.

Bảng 4.2. *Đơn vị đo áp suất tính theo pascal.*

Đơn vị áp suất	Tính theo Pascal (Pa)
1 Atmosphe (at)	$1,01 \times 10^5$
1 Torr	133
1 mmHg	133
1 Bar	10^5

Ứng dụng: Trong thực tiễn người ta cần bốc bay màng nhôm lên đế thủy tinh để làm gương phản xạ cao (độ phản xạ tại bước sóng sử dụng không dưới 99,5%), ứng dụng trong hệ dẫn sóng laser. Màng nhôm cần được bốc bay trong điều kiện áp suất tối đa 1×10^{-6} Torr. Cho biết, bậc chân không lúc bốc bay và áp suất tương ứng tính theo đơn vị pascal.

Áp suất cỡ 1×10^{-6} Torr nằm trong dải chân không từ 10^{-5} đến 10^{-9} Torr, vì thế được gọi là chân không cao. Đổi ra đơn vị pascal, ta có:

$$1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \times 133 \text{ Pa/Torr} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa}..$$

■

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Môi trường chân không là gì, làm thế nào để có chân không cao 10^{-5} Torr, 10^{-7} Torr và 10^{-12} Torr
2. Liên hệ tính tương đồng của độ dẫn của ldây dẫn và độ dẫn của cấu kiện chân không; nguyên lý mạch hút chân không?
3. Giải thích cách đo chân không sơ cấp và cao cấp dựa trên lý thuyết về dòng khí?
4. Nêu cấu tạo của một hệ chân không cao, những yêu cầu bắt buộc khi thiết kế và chế tạo hệ chân không cao đến 10^{-10} Torr?

Chương 5

Lý thuyết bốc bay chân không

Sử dụng thuyết động học chất khí để giải thích hiện tượng bốc bay cho phép hình thành lý thuyết bốc bay chân không. Một trong những khái niệm quan trọng trong lý thuyết này là tốc độ bốc bay. Những người đầu tiên đã đánh giá một cách bán định lượng tốc độ bốc bay là Hertz, Knudsen và Langmuir, họ nêu ra định nghĩa về tốc độ bốc bay như sau: tốc độ bốc bay là lượng vật chất mà một vật ở trạng thái rắn chuyển sang trạng thái hơi trong đơn vị thời gian (1giây). Lý thuyết bốc bay đề cập đến các phần chính là động học phản ứng, nhiệt động học và vật lý chất rắn. Các vấn đề liên quan đến hướng chuyển động của phân tử (nguyên tử) bốc bay được giải thích thông qua lý thuyết về xác suất của các hiệu ứng trong động học chất khí và lý thuyết hấp phụ.

5.1. Tốc độ bốc bay

5.1.1. Phương trình Hertz-Knudsen

Thí nghiệm đầu tiên để xác định tốc độ bốc bay trong chân không được Hertz tiến hành vào năm 1882. Ông đã chưng cất thủy ngân và xác định độ tổn hao trọng lượng, đồng thời đo áp suất hơi trên bề mặt bốc bay. Ông nhận thấy tốc độ bốc bay bị giới hạn một khi không cung cấp đủ nhiệt độ trên bề mặt. Trong nhiều thí nghiệm, ông đã phát hiện tốc độ bốc bay của thủy ngân luôn tỷ lệ thuận với độ chênh lệch giữa áp suất cân bằng nhiệt (P_{eq}) tại nhiệt độ bề mặt và áp suất hơi (P) trên chính bề mặt ấy. Từ các thực nghiệm của mình, Hertz đã kết luận: các chất lỏng kể cả các chất nóng chảy có khả năng đặc biệt là bốc bay, hơn nữa tốc độ bốc bay của một chất lỏng tại nhiệt độ bốc bay không thể vượt quá giá trị tối đa nhất định. Mặc dù nhiệt vẫn được cung cấp không giới hạn. Hơn nữa, tốc độ tối thiểu, về lý thuyết, chỉ có thể đạt được trong trường hợp mà từ bề mặt một lượng phân tử bốc bay đủ để tạo ra áp suất cân bằng P_{eq} trên bề mặt đó, và với điều kiện không có phân tử nào trong số đó quay ngược lại bề mặt bốc bay. Điều

này có nghĩa là cần phải tạo ra điều kiện lý tưởng để áp suất hơi P dần về 0. Trên cơ sở lý thuyết và thực nghiệm như trên, có thể nhận thấy số phân tử dN_e bốc bay từ một đơn vị diện tích của bề mặt A_e trong một đơn vị thời gian bằng hiệu số giữa số phân tử va chạm với bề mặt ấy trong một đơn vị thời gian (1s) tại áp suất P_{eq} và số phân tử của pha hơi quay ngược lại tại áp suất hơi P:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = (2\pi mkT)^{-1/2}\left(P_{eq} - P\right), \text{ với đơn vị tính là } cm^{-2}s^{-1}. \qquad (5.1)$$

Hertz là người đầu tiên đưa ra phương trình trên. Giá trị của tốc độ bốc bay xác định từ thực nghiệm có sai số hơn 10%. Để giải thích nguyên nhân của hiện tượng này Knudsen cho rằng có những phân tử khi va chạm với bề mặt hóa hơi đã quay ngược trở lại (pha rắn) mà không hòa nhập vào pha lỏng. Do đó, có một phần các phân tử mà chúng đã đóng góp vào áp suất hơi (của vật chất bị hóa hơi), nhưng lại không tham gia vào nhóm các phân tử chuyển từ pha lỏng sang pha hơi. Do đó trong công thức (5.1), vế phải cần được bổ sung hệ số α_v. Hệ số này xác định tỷ số giữa tốc độ bốc bay trong chân không nhận được trên thực tế và tốc độ tính toán bằng lý thuyết dựa trên công thức này. Vì thế, phương trình mô tả tốc độ bốc bay có dạng chính xác hơn là:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = \alpha_v (2\pi.mkT)^{-1/2}\left(P_{eq} - P\right).$$

Phương trình này được gọi là phương trình Hertz-Knudsen. Trong thí nghiệm quan sát thủy ngân bốc bay, Knudsen cũng đã phát hiện rằng độ lớn của hệ số bốc bay phụ thuộc rất mạnh vào độ sạch của bề mặt thủy ngân. Trong trường hợp bề mặt chất bốc bay luôn được giữ sạch tinh khiết (không có tạp chất của pha hơi) thì dòng phân tử ngược có thể coi bằng 0, do đó chúng ta nhận được tốc độ bốc bay lớn nhất, như sau:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = (2\pi mkT)^{-1/2}\ P_{eq}. \qquad (5.2)$$

5.1.2. Bốc bay tự do - sự thoát phân tử

Langmuir là người đầu tiên chứng tỏ phương trình Hertz-Knudsen áp dụng có hiệu quả cho trường hợp các phân tử bốc bay từ mặt phẳng tự do của vật

rắn. ông thực hiện thí nghiệm trong đó sợi dây volfram đ ược bốc bay trong bình thủy tinh hút chân không. Ông phát hiện ra rằng, d ưới áp suất thấp h ơn 1 Torr, tốc độ bốc bay của volfram đạt được giá trị đúng bằng giá trị nhận được trong trường hợp bề mặt bốc bay nằm trong trạng thái cân bằng với pha hơi của volfram. Trong quá trình bốc bay từ trạng thái rắn đã không quan sát thấy hiện tượng ngưng tụ ngược lại của các phân tử h ơi như trong quá trình bốc bay từ pha lỏng. Vì vậy, ông đã nhận được giá trị của tốc độ bốc bay hoàn toàn trùng với kết quả tính toán từ ph ương trình (5.2). Khi biết độ tổn hao trọng l ượng của dây volfram có thể tính ra tốc độ bốc bay, v à từ đó, xác định được áp suất của hơi volfram trong quá tr ình bốc bay tại nhiệt độ hóa hơi. Dễ nhận thấy rằng, độ tổn hao trọng l ượng của dây volfram trong khoảng thời gian bốc bay dt chính là tốc độ bốc bay tính theo khối lượng. Tốc độ này bằng tích của dòng phân tử hóa hơi (tức là tần suất va chạm) và khối lượng của phân tử. Do vậy, chúng ta có ph ương trình biểu thị tốc độ bốc bay theo khối l ượng phụ thuộc vào áp suất như sau:

$$\Gamma = m\frac{dN_e}{A_e dt} = z \times m = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} P_{eq}. \qquad (5.3)$$

Nếu đơn vị áp suất tính theo Torr, chúng ta có:

$$\Gamma = 5{,}834 \times 10^{-2}\left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} P_{eq}, \quad \text{với đơn vị tính: g.cm}^{-2}\text{.s}^{-1}.$$

Gọi toàn bộ khối lượng vật chất bốc bay trong khoảng thời gian cho tr ước là M_e, chúng ta có:

$$M_e = \iint_{tA_e} \Gamma \, dA_e \, dt. \qquad (5.4)$$

Nếu có thể giữ cho tốc độ bốc bay không đổi trong suốt quá tr ình bốc bay và cho rằng tốc độ bốc bay l à đồng nhất trên toàn bộ bề mặt, chúng ta có thể xác định tốc độ bốc bay từ thực nghiệm. Sử dung công thức (5.3), có thể tính áp suất hơi của vật liệu bốc bay. Thực nghiệm cho thấy, tại áp suất $P_{eq} = 10^{-2}$ Torr, tốc độ bốc bay của hầu hết các nguy ên tố (đơn chất) thường có giá trị cỡ 10^{-4} g.cm^{-2}s^{-1}. Quá trình chuyển pha kiểu bốc bay từ bề mặt tự do như trên được gọi là chuyển pha Langmuir hay c ̀on gọi là bốc bay tự do. Nói chung, điều kiện thực nghiệm để thỏa m ãn $\alpha_v = 1$ (tốc độ bốc bay đạt

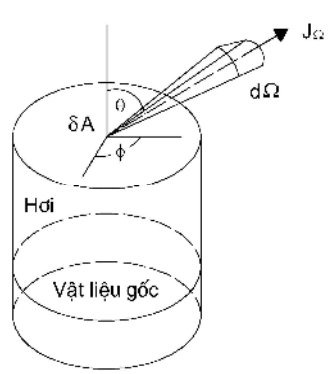
giá trị tối đa) là rất khó thực hiện. Knudsen là người đưa ra phương pháp bốc bay trong điều kiện đặc biệt để hệ số này đạt giá trị gần bằng đơn vị. Trong phương pháp Knudsen, sự bốc bay xảy ra giống quá trình thoát phân tử từ lỗ hổng của một thể tích đẳng nhiệt. Thể tích như thế được giới hạn trong một hộp hình trụ để hở một lỗ hổng nhỏ ở nắp trên, hộp này trong kỹ thuật chân không gọi là *bình Knudsen*. Cấu tạo của bình Knudsen (hình 5.1) phải thỏa mãn các điều kiện sau:

1. Trong bình chứa pha lỏng và hơi ở trạng thái cân bằng.
2. Quãng đường tự do trong bình lớn hơn rất nhiều bán kính lỗ hổng.
3. Bề mặt lỗ hổng là mặt phẳng.
4. Đường kính lỗ hổng phải rất nhỏ so với khoảng cách từ bình đến đế (nơi các phân tử lắng đọng thành màng).
5. Bề dày mặt trên của bình phải nhỏ hơn rất nhiều đường kính lỗ hổng (tức là bề dày của thành lỗ hổng coi như vô cùng nhỏ).

Chúng ta phân tích các điều kiện trên. Điều kiện thứ nhất là để đảm bảo các phân tử hơi trong bình có phân bố tốc độ Maxwell-Boltzmann với nhiệt độ đặc trưng bằng nhiệt độ của pha ngưng tụ và tạo ra trạng thái cân bằng áp suất trong bình. Điều kiện thứ hai đảm bảo dòng các phân tử thoát ra khỏi bình tuân theo chế độ Knudsen. Điều kiện thứ ba tạo ra nguồn bốc bay có cấu hình phẳng, không phải hình trụ hay hình cầu. Điều kiện thứ tư đảm bảo việc các phân tử va chạm nhau trên mặt của đế là đi từ một nguồn duy nhất. Cuối cùng, điều kiện thứ năm cho thấy sẽ không có hiện tượng phản xạ hay phát xạ của các phân tử từ thành của lỗ hổng. Với bình Knudsen, chúng ta có thể nhận được các chùm phân tử bốc bay thẳng từ nguồn bốc bay đến đế mà hầu như không va chạm nhau trên quãng đường bay. Bình này cũng đảm bảo sự bốc bay tự do, trong điều kiện gần lý tưởng và do đó tốc độ bốc bay có thể đạt giá trị lớn nhất. Khi đó $\alpha_v = 1$ và nếu như diện tích lỗ hổng bằng A_e thì tổng số phân tử thoát ra từ bình Knudsen trong 1 giây sẽ là:

$$A_e (2\pi.mkT)^{-1/2} \left(P_{eq} - P\right).$$

Trên đây đã mô tả cấu tạo của bình Knudsen lý tưởng. Trên thực tế, vấn đề nảy sinh ở chỗ, các bình bốc bay không thể đáp ứng các điều kiện của bình lý tưởng. Một trong các điều kiện khó khăn nhất là làm thế



Hình 5.1. *Sơ đồ cấu tạo bình thoát phân tử (bình Knudsen)*

nào để có thành bình mỏng đến mức hầu như không có bề dày (nói cách khác là bề dày của bình phải cùng thứ bậc với khoảng cách giữa các phân tử bốc bay). Do vậy, đối với các bình có bề dày nhất định thì phương trình mô tả quá trình thoát phân tử cần được bổ sung thêm hệ số hiệu chỉnh. Để có được hệ số này cần phải sử dụng các phương trình liên quan đến độ dẫn của các cấu trúc dẫn khí tổ hợp bao gồm cả lỗ hổng và ống. Ngay như đối với các lỗ hổng không có hình dạng chuẩn thì giải bài toán về độ dẫn khí cũng đã rất phức tạp, điều này đòi hỏi áp dụng các chương trình tính toán bằng máy tính với việc mô hình hóa và mô phỏng các cấu trúc dẫn khí sát với thực tế nhất.

5.1.3. Các cơ chế bốc bay

Như trên chúng ta đã biết, hệ số α_v được đưa vào phương trình Hertz-Knudsen để chính xác hóa biểu thức về tốc độ bốc bay cho phù hợp với thực tế, α_v là hệ số phản ánh xác suất phản xạ của các phân tử hơi từ bề mặt nơi xảy ra quá trình bốc bay. Trong nhiều trường hợp cụ thể, hệ số này có thể được gọi là hệ số ngưng tụ (α_c), nó xác định tỷ số giữa các phân tử ngưng tụ trên bề mặt và tổng số phân tử va chạm với bề mặt. Quá trình bốc bay từ pha lỏng và pha rắn có những đặc điểm khác nhau. Dưới đây trình bày những nét cơ bản về cơ chế bốc bay trong hai quá trình này.

a) Bay hơi từ pha lỏng

Trong mô hình đơn giản áp dụng cho quá trình bốc bay thì pha ngưng tụ được xem như một hệ dao động mà trong đó các phân tử bề mặt của nó được liên kết bởi năng lượng bốc bay nhất định (E_v). Cho rằng quá trình pha lỏng chuyển thành pha hơi bắt đầu từ thời điểm mà năng lượng dao động của phân tử trên bề mặt đạt và vượt đại lượng E_v. Ngoài ra, giả thiết rằng tất cả các nguyên tử bề mặt có cùng một năng lượng liên kết và xác suất bốc bay. Trên cơ sở mô hình này Polanyi và Wigner đã đánh giá đại lượng xác suất bốc bay (p) là:

$$p = \frac{2E_v}{kT} \times \gamma \times \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \qquad (5.5)$$

trong đó γ là tần số dao động của phân tử trên bề mặt. Một cách chính xác hơn, khi mô tả trạng thái phân tử trên bề mặt có thể sử dụng phân bố Maxwell theo năng lượng và phân bố không gian liên quan đến dao động quanh vị trí cân bằng của phân tử. Quá trình bốc bay sẽ xảy ra khi mà các phân tử dao động lệch khỏi vị trí cân bằng với thế năng bằng hoặc lớn hơn năng lượng bốc bay. Sử dụng mô hình này cho phép nhận xác suất bốc bay từ một đơn vị diện tích và thời gian 1giây là:

$$p = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \times \frac{Q_v}{Q_c} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \tag{5.6}$$

trong đó Q_v và Q_c tương ứng là các hàm thống kê của pha hơi và pha ngưng tụ. Phương trình (5.6) hoàn toàn có thể nhận được từ thuyết động học chất khí, bằng cách thay xác suất bốc bay bằng tốc độ bốc bay $dN_e/A_e dt$ và thay bằng $(kT/2\pi m)^{1/2}$ từ công thức tính v_{av} (2.15), hơn nữa cũng đã chứng minh được:

$$\frac{Q_v}{Q_c} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) = \frac{N}{V}.$$

Do vậy phương trình (5.6) được coi là tương đương với phương trình Hertz-Knudsen khi mà tốc độ bốc bay đạt giá trị lớn nhất (xem phương trình (5.2)). Thực nghiệm cho thấy cơ chế bốc bay ứng với mô hình hệ phân tử dao động chỉ phù hợp cho pha lỏng trong đó quá trình bốc bay xảy ra do sự trao đổi các nguyên tử riêng biệt với pha hơi đơn phân tử. Hầu hết kim loại nóng chảy đáp ứng với mô hình mô tả ở trên. Hệ số $\alpha_v = 1$ cũng được thực nghiệm kiểm chứng, thí dụ khi bốc bay thủy ngân, kali hay beri nóng chảy.

Tương tự, điều đó cũng đã nhận được đối với các chất lỏng hữu cơ mà phân tử của chúng có đối xứng hình cầu và đại lượng entropi hóa hơi nhỏ. Thí dụ CCl_4. Để giải thích các hiện tượng bốc bay mà trong đó $\alpha_v \langle 1$, chúng ta cần xem xét sự thay đổi trạng thái năng lượng của phân tử. Đối với các chất chứa các phân tử mà bậc tự do của chúng ở trạng thái ngưng tụ và hóa hơi khác nhau, thì khi bốc bay không những năng lượng chuyển động tịnh tiến thay đổi mà nội năng của phân tử cũng thay đổi theo. Biểu thức toán học mô tả quá trình bốc bay mà trong đó xảy ra sự thay đổi năng lượng có thể nhận được khi chúng ta sử dụng lý thuyết tốc độ tuyệt đối của các phản ứng. Thí

dụ, có thể xem xét trường hợp mà bậc tự do trong trạng thái lỏng là có giới hạn, còn trong trạng thái hơi là vô hạn. Trên cơ sở lý thuyết tốc độ phản ứng người ta đã thiết lập được phương trình Hertz-Knudsen, có dạng:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = \left(\frac{Q_{R^*}}{Q_{R_V}}\right)(2\pi mkT)^{-1/2}\left(P_{eq} - P\right),$$

trong đó: Q_{R^*} và Q_{R_V}, tương ứng là hàm thống kê của chuyển động đối với trạng thái lỏng kích thích và của trạng thái hơi. Như vậy hệ số bốc bay α_v trong trường hợp này có thể coi là tỷ số của hai hàm thống kê đó. Theo lý thuyết trên thì sự hạn chế bốc bay $(\alpha_v \langle 1)$ xảy ra là do bậc tự do của hệ đã giảm đi một đơn vị, điều này làm giảm số trạng thái khả dĩ của các phân tử trong pha lỏng. Chuyển pha hạn chế như thế gọi là chuyển pha hạn chế entropi.

Quá trình bốc bay còn bị hạn chế bởi sự nhiễm bẩn bề mặt bốc bay, như đã đề cập ở trên khi diễn giải phương trình Knudsen. Tuy nhiên, để giải thích vì sao quá trình bốc bay xảy ra khó khăn hơn khi bề mặt không còn tinh khiết cũng chỉ có thể đưa ra các cơ chế định tính. Thí dụ, có nhiều tác giả cho rằng khi bề mặt bị nhiễm tạp chất thì các phân tử tạp đã tác dụng với bề mặt làm cho năng lượng kích hoạt bốc bay tăng lên. Có cách giải thích khác nữa là khi bề mặt nhiễm bẩn tạp chất, trên nó xuất hiện một lớp màng siêu mỏng, lớp này cản trở quá trình khuếch tán ra khỏi bề mặt của các phân tử đã bị hóa hơi. Đó là những vấn đề còn tồn tại trong lý thuyết bốc bay. Tuy nhiên, trong thực nghiệm ngày nay thì việc loại trừ bề mặt bẩn không phải là vấn đề quá khó khăn. Thí dụ, khi chế tạo gương phản xạ toàn phần bằng bốc bay màng nhôm (để làm gương dẫn sóng laser hay gương phản xạ trong một số thiết bị quang học) người ta dùng che thuyền (che nguồn bốc bay) để loại bỏ phần bốc bay nhôm ở giai đoạn đầu, lúc mà bề mặt chất lỏng nhôm có thể bị nhiễm bẩn. Sau đó khi bề mặt đã trở nên sạch tinh khiết che thuyền được mở ra để hơi nhôm bốc bay lên đế thủy tinh.

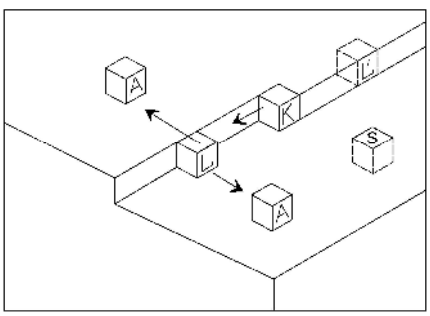
b) Bay hơi từ vật liệu tinh thể

Mô hình lý thuyết bốc bay nói trên đã dựa trên giả thiết cho rằng năng lượng liên kết của tất cả các phân tử trên bề mặt của vật chất là như nhau. Mô hình

này phù hợp để áp dụng cho quá trình bốc bay từ pha lỏng. Nhưng đối với trường hợp bốc bay vật rắn có cấu trúc tinh thể thì việc áp dụng mô hình trên không còn đúng nữa. Dễ nhận thấy rằng, trên bề mặt tinh thể các nguyên tử chiếm chỗ ở các vị trí khác nhau có lực liên kết khác nhau. Do đó, năng lượng cần thiết để bốc bay chúng cũng khác nhau.

Hình 5.2 minh họa cấu trúc bề mặt của một vật rắn có cấu trúc tinh thể. Đối với các nguyên tử kiểu S nằm dưới bề mặt hay nguyên tử kiểu L' nằm ở bậc trên mặt phẳng thì số nguyên tử lân cận lớn hơn số nguyên tử liền kề trung bình. Do đó, để hóa hơi các nguyên tử này đòi hỏi cung cấp năng lượng cao hơn năng lượng của mạng tinh thể. Ngược lại, đối với các nguyên tử nằm hẳn trên mặt phẳng tự do (A và L), thì số nguyên tử lân cận ít hơn giá trị trung bình, cho nên chúng có thể thoát ra khỏi mạng khi bị tác động bởi năng lượng tương đối thấp. Riêng các nguyên tử kiểu K nằm ở vị trí đặc biệt là đúng nút mạng của cấu trúc tinh thể. Chúng có năng lượng liên kết đúng bằng năng lượng hình thành mạng. Vì thế, quá trình cạnh tranh giữa bốc bay và tinh thể hóa có thể xảy ra. Quá trình này được quyết định bởi trạng thái cân bằng của bốc bay hay mọc tinh thể trên bề mặt. Cho nên việc "tách" ra hay "nhập" vào mạng của các nguyên tử nút mạng là một quá trình thuận nghịch.

Dùng biểu thức về năng lượng liên kết để tính xác suất các nguyên tử trực tiếp chuyển từ vị trí nút mạng sang pha hơi nhận được giá trị rất thấp so với tốc độ bốc bay trên thực tế. Theo mô hình của Volmer, quá trình bốc bay tinh thể xảy ra trong trạng thái cân bằng tuân theo trật tự dịch chuyển của các nguyên tử từ vị trí nút mạng sang vị trí biên. Sự dịch chuyển ấy được mô tả bằng các mũi tên trên hình 5.2. Như vậy, nguyên tử nằm hẳn trên bề mặt tinh thể ở vị trí biên có hành vi giống như trong trường hợp các phân tử hấp phụ trên bề mặt chuông (như đã nói đến ở chương 3). Để xảy ra khử hấp phụ (tức là để các nguyên tử thoát hẳn ra khỏi mặt tinh thể) nguyên tử này cần được cung cấp một năng lượng thực hiện quá trình dịch chuyển tịnh tiến dọc theo mặt bề mặt của adatom (nguyên tử hấp phụ). Một cách định tính, có thể thấy rằng, quá trình bốc bay tinh thể được quyết định bởi sự hình thành và dịch chuyển các " bậc thang " mới ra ngoài biên trên bề mặt tinh thể và sự khuếch tán của các adatom dọc theo bề mặt. Đối với các cấu trúc tinh thể mà khi bốc bay pha hơi của nó cấu tạo bởi các cụm nhiều phân tử,



Hình 5.2. *Sơ đồ cấu tạo mặt tinh thể: Các nguyên tử A thoát lên bề mặt, nguyên tử S nằm dưới mạng tinh thể nên khó bay hơi nhất*

thì α_v có giá trị tương đối nhỏ, chỉ vào khoảng 1/3. Còn đối với các tinh thể mà trên bề mặt của chúng luôn hình thành nhiều bậc thang khác nhau thì quá trình bốc bay xảy ra thuận lợi hơn và $\alpha_v \to 1$. điều này khiến chúng ta liên tưởng đến cơ chế mọc tinh thể: khi mầm tinh thể không có nhiều bậc thang thì đòi hỏi năng lượng kết tinh cao hơn, khi mầm tinh thể đã có sẵn các bậc và lớp thì các nguyên tử gần đó dễ dàng "bị bắt" và ở lại đó để tạo ra các bậc thang mới. Do đó năng lượng kết tinh nhỏ hơn. Như vậy, đối với một vật liệu tinh thể nhất định, từ việc xem xét cơ chế bốc bay, phần nào có thể suy ra cơ chế kết tinh chúng.

5.2. Phân bố phân tử bốc bay theo các hướng

Khi đề cập đến cơ chế bốc bay, chúng ta đã quan tâm đến tổng số phân tử thoát ra khỏi bề mặt bốc bay. Giả thiết rằng, tương tác giữa bề mặt pha ngưng tụ với phân tử hóa hơi (lý tưởng) quyết định hướng thoát ra khỏi bề mặt mà theo đó các phân tử bốc bay. Để giải đáp vấn đề về phân bố của các phân tử trong quá trình bốc bay, chúng ta cần xem xét trạng thái năng lượng của phân tử ở đúng vào thời điểm hóa hơi. Dựa trên phân bố theo động năng trong pha hơi của các phân tử, như đã biết, có thể thiết lập phân bố phân tử trong không gian của chuông chân không. Để bài toán đỡ phức tạp chúng ta xem xét trường hợp bốc bay từ bình Knudsen lý tưởng.

5.2.1. Định luật phân bố cosin

Trên hình 5.3 là sơ đồ của bình Knudsen lý tưởng, trong đó có lớp đẳng nhiệt và mặt trên dày không đáng kể chứa lỗ hổng với diện tích rất nhỏ là dA_e. Cho rằng trong lớp này có N phân tử mà tốc độ của chúng được phân bố theo định luật Maxwell. Hầu hết các phân tử này va chạm với thành bình và phản xạ lại nhưng đặc trưng phân bố của chúng thì không thay đổi. Tuy nhiên, các phân tử chuyển động đến lỗ hổng thì thoát ra khỏi bình với hướng và tốc độ như chúng đã có trước khi thoát. Cũng cho rằng, trong quá trình bốc bay hai trạng thái ngưng tụ và hóa hơi nằm ở điều kiện cân bằng. Do đó, số phân tử hơi của lớp đẳng nhiệt là không đổi. Khi đó phân bố tốc độ của các phân tử trong cụm pha hơi được xác định bởi phân bố của các phân tử theo tốc độ ở trong bình và có thể mô tả bởi biểu thức đối với số phân tử ở

trong góc không gian nhỏ $d\Omega$ theo hướng chuyển động cho trước. Ký hiệu θ là góc giữa hướng chuyển động của tốc độ với pháp tuyến của mặt phẳng dA_e. Trước hết, xem xét số phân tử có tốc độ chuyển động là v. Tổng số các phân tử này có trong bình, như đã biết là $dN_v = N\Phi(v^2)dv$. Sau thời gian dt chỉ có những phân tử có trong hình trụ nghiêng (độ dài dt, mặt đáy xiên dA_e) mới có thể đi đến bề mặt dA_e và thoát ra khỏi bình theo hướng θ (phần đánh dấu trên hình 5.3). Như vậy, số phân tử này được tính bằng $vdt\cos\theta.dA_e/V$. Cũng cần nhớ rằng, không phải tất cả số phân tử này đều có thể đi qua thiết diện lỗ hổng. Nhưng vì tốc độ của chúng phân bố một cách đẳng hướng, cho nên chúng ta dễ nhận thấy sẽ có một phần $d\Omega/4\pi$ trong số đó là chuyển động hướng tới bề mặt lỗ hổng dA_e. Vì vậy, số phân tử có tốc độ v thoát ra khỏi bình theo hướng θ có thể biểu diễn bởi công thức sau đây:

$$d^4N_{e,v}(\theta) = n.v\Phi(v^2)dvdA_e dt\cos\theta\,\frac{d\Omega}{4\pi}.$$

Tích phân theo tất cả tốc độ chúng ta sẽ nhận được tổng số phân tử nằm trong góc $d\Omega$:

$$d^3N_e(\theta) = \frac{1}{4}n.v_{av}\,dA_e dt\cos\theta\,\frac{d\Omega}{\pi}, \tag{5.7}$$

ở đây chúng ta đã sử dụng kết quả tích phân:

$$\int_0^\infty v.\Phi\left(v^2\right)dv = v_{av}.$$

Khối lượng của tổng số phân tử trên là:

$$d^3M_e(\theta) = m\,d^3N_e(\theta),$$

mặt khác,

$$\frac{n\,v_{av}}{4}\times m = \Gamma,$$

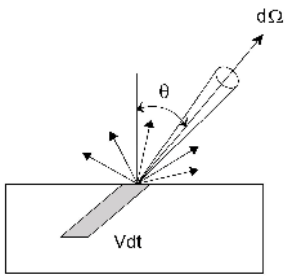
cho nên:

$$d^3M_e(\theta) = \Gamma\,dA_e dt\cos\theta\,\frac{d\Omega}{\pi}. \tag{5.8}$$

Sau khi thay đại lượng biểu thị tổng khối lượng vật chất bốc bay trong khoảng thời gian nhất định vào công thức trên (xem công thức (4.4)), chúng ta có:

$$dM_e(\theta) = M_e(\theta)\cos\theta\,\frac{d\Omega}{\pi}. \qquad (5.9)$$

Hai phương trình (5.8) và (5.9) mô tả *định luật phân bố cosin* theo khối lượng bốc bay trong chân không, biểu thức này hoàn toàn tương tự với định luật Lambert trong quang học. Theo định luật phân bố cosin, vật liệu bốc bay ra khỏi nguồn được phân bố không đồng đều cho các hướng, trong đó hướng vuông góc với thiết diện bề mặt bốc bay ($\cos\theta = 1$) có mật độ vật chất bốc bay cao nhất.



Hình 5.3. *Phân bố phân tử từ bình thoát Knudsen*

Định luật phân bố cosin còn được biểu thị dưới dạng phân bố của dòng phân tử va chạm với thành bình Knudsen (j_Ω). Biểu thức của phân bố này cũng dễ nhận được từ công thức (5.7) nếu nó được viết dưới dạng:

$$\frac{d^3N_e(\theta)}{dA_e\,dt\,d\Omega} = \frac{nv_{av}}{4} \times \frac{\cos\theta}{\pi},$$

Vì như đã biết, $nv_{av}/4 = z$ (tần suất va chạm), vế trái của phương trình trên chính là j_Ω, do đó chúng ta có:

$$j_\Omega = \frac{z.\cos\theta}{\pi}. \qquad (5.10)$$

Khi đó cường độ chùm phân tử J_Ω bốc bay từ diện tích δA của lỗ hổng sẽ bằng $j_\Omega \times \delta A$, hay là bằng:

$$j_\Omega = \frac{z.\delta A.\cos\theta}{\pi} \qquad (5.11)$$

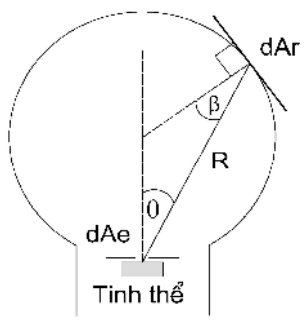
Như vậy cũng dễ hiểu rằng lượng vật chất lắng đọng trên bề mặt đế đặt đối diện với nguồn bốc bay (trong trường hợp này là bình Knudsen) cũng phụ thuộc vào khoảng cách từ vị trí trên đế tới nguồn. Từ hình 5.4 có thể thấy lượng vật chất bay ra trong phạm vi góc $d\Omega$ sẽ lắng đọng trên diện tích mà độ lớn của diện tích này tăng theo cả khoảng cách đến nguồn và góc lắng đọng β (góc tới). Diện tích đó tính theo $d\Omega$, R và β là:

$$dA_r = R^2 d\Omega / \cos\beta.$$

Do đó khối lượng vật chất lắng đọng trên đơn vị diện tích bề mặt bằng:

$$\frac{dM_r}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi R^2}\cos\theta\cos\beta. \qquad (5.12)$$

Định luật phân bố cosin có ý nghĩa rất quan trọng trong thực tiễn công nghệ chân không và màng mỏng. Trên thực tế, định luật này cũng đã được nhiều tác giả chứng minh bằng các thí nghiệm của mình. Định luật phân bố cosin không những đúng cho trường hợp bốc bay từ pha lỏng mà còn đúng cho cả trường hợp bốc bay từ pha rắn, một khi bốc bay thỏa mãn điều kiện phân bố tốc độ theo hàm Maxcell.



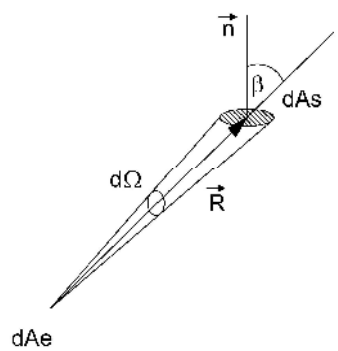
Hình 5.4. *Sơ đồ bốc bay từ nguồn diện tích nhỏ trên đế hình cầu. Trong trường hợp này, chiều dày của màng đồng nhất.*

Về mặt lý thuyết, điều kiện này tương ứng với trường hợp bốc bay tự do, tức là hệ số bốc bay $\alpha_v = 1$. Trong trường hợp này theo định luật hai nhiệt động học thì các phân bố năng lượng và phân bố góc của các phân tử bay ra từ bề mặt phải trùng với các phân bố của các phân tử đi tới bề mặt từ hơi cân bằng. Nhưng nếu quá trình bốc bay bị cản trở bởi entropi thì sẽ xảy ra sai lệch khỏi định luật phân bố cosin. Thực tế đã chứng tỏ rằng, trong đa số các

thực nghiệm, bốc bay đối với vật liệu hoá hơi từ pha lỏng hay một số tinh thể thăng hoa (từ nguồn điểm) thì các kết quả nhận được đều thỏa mãn định luật phân bố cosin. Nếu chúng ta đặt trong chuông chân không nguồn bốc bay và đế sao cho trên bất cứ điểm nào của bề mặt đế đều thỏa mãn điều kiện $\cos\theta = \cos\beta = R/2R_0$ (hình 5.4), thì bề mặt của đế (lúc này là một phần hình cầu) sẽ được phủ một lớp vật chất có bề dày đồng nhất. Kết luận này có ý nghĩa thực tiễn khi chúng ta cần chế tạo gương cầu chất lượng cao.

5.2.2. Phân bố phân tử bốc bay từ nguồn điểm

Trong phần trên, chúng ta đã đề cập đến sự phân bố của các phân tử bốc bay từ nguồn bốc bay có diện tích nhỏ, phân bố đó phụ thuộc vào các góc đặc trưng. Bây giờ chúng ta cho rằng nguồn bốc bay hình cầu có thể tích rất nhỏ, nguồn bốc bay như thế gọi là nguồn điểm. Tổng diện tích của nguồn điểm là dA_e. Và cho rằng tốc độ của các phân tử vào thời điểm bốc bay cũng được phân bố theo định luật Maxwell. Khi đó, từ nguồn điểm các phân tử sẽ chuyển động theo tất cả các hướng với xác suất như nhau. Trường hợp này được mô tả trên hình 5.5. Tốc độ bốc bay theo khối lượng không còn phụ thuộc vào hướng, cho nên biểu thức về khối lượng vật chất trong một góc không gian nhỏ $d\Omega$ có dạng:



Hình 5.5. *Góc khối phân bố dòng tới trên đế*

$$d^3M_e = \Gamma\, dA_e\, dt\, \frac{d\Omega}{4\pi}. \tag{5.13}$$

Vì $\iint_{tA_e} \Gamma\, dA_e\, dt$ chính là toàn bộ khối lượng vật chất bốc bay, cho nên:

$$dM_e = M_e \frac{d\Omega}{4\pi}. \tag{5.14}$$

Chúng ta cũng có thể diễn giả công thức tính dòng phân tử mà trên thực tế bề mặt của đế nhận được, gọi là dòng tới $\dot{J}_i$. (Nên nhớ $\dot{J}_\Omega$ gọi là phân bố

dòng tới, để tránh nhầm lẫn với khái niệm dòng tới). Từ hình hình 5.5 chúng ta thấy:

$$d\Omega = \frac{(\vec{R} \times \vec{n}) \times dA_s}{R^3}. \qquad (5.15)$$

trong đó dA_s là diện tích của thiết diện mà mặt phẳng đế và góc khối cắt nhau. Cùng nhân hai vế của (5.15) với J_Ω, rồi chuyển dA_s sang bên trái, chúng ta có:

$$\frac{J_\Omega d\Omega}{dA_s} = \frac{J_\Omega (\vec{R}.\vec{n})}{R^3}. \qquad (5.16)$$

Vế trái chính là dòng tới j_i, và góc giữa $\vec{R}$ và $\vec{n}$ là góc lắng đọng β, do đó phương trình (5.16) có dạng:

$$j_i = \frac{J_\Omega . \cos\beta}{R^2}. \qquad (5.17)$$

Về thực chất, hai công thức (5.12) và (5.17) có cùng ý nghĩa vật lý như nhau, tuy nhiên trong từng trường hợp cần lý giải cụ thể sử dụng công thức này có những thuận lợi hơn so với sử dụng công thức kia.

Đối với một diện tích nhỏ trên đế dA_r nằm trong không gian của góc $d\Omega$ thì trong trường hợp nguồn điểm phụ thuộc của đại lượng này vào khoảng cách nguồn-đế và vào hướng bốc bay cũng giống như trong trường hợp nguồn bốc bay diện tích nhỏ. Vì $dA_r = R^2 d\Omega / \cos\beta$, từ công thức (5.14) dễ nhận được biểu thức về khối lượng vật chất lắng đọng trên đế từ nguồn điểm, như sau:

$$\frac{dM_r}{dA_r} = \frac{M_e}{4\pi . R^2} \cos\beta. \qquad (5.18)$$

Như vậy, để bốc bay trên đế với bề dày đồng nhất thì trước hết đế phải có dạng hình cầu và nguồn bốc bay (điểm) cần phải đặt vào tâm của hình cầu đó, trong trường hợp này chúng ta có $R = \text{const}$ và $\cos\beta = 1$.

Tuy nhiên, trong thực tế chúng ta ít khi dùng nguồn điểm để bốc bay, bởi vì:

- Nguồn này không chứa được nhiều vật liệu gốc (vật liệu dùng để bốc bay).

- Đế dùng để bốc bay đa phần có hình phẳng hoặc các hình phức tạp khác, ngoại trừ trường hợp gương cầu. Người ta thường dùng nguồn bốc bay hình lá, dây, rỏ, hay cốc,… Tuy nhiên, công thức (5.13) vẫn có thể áp dụng để tính chiều dày màng mỏng với điều kiện chúng ta coi nguồn bốc bay là tập hợp của nhiều nguồn điểm.

5.3. Phân bố màng mỏng theo chiều dày

Phân bố vật chất bốc bay phụ thuộc vào góc tới và khoảng cách nguồn-đế được miêu tả bằng hai phương trình đã biết ở mục trên (5.12) và (5.18). Từ các phương trình này, có thể thiết lập kiểu dạng phân bố màng mỏng theo chiều dày cho mọi hình dạng diện tích đế và ở vị trí bất kỳ trên mặt đế trong tương quan với cấu trúc nguồn bốc bay. Tuy nhiên trên thực tế đế phẳng hay được sử dụng hơn cả. Khi bốc bay, chúng cũng thường được đặt song song với mặt phẳng bốc bay hiệu dụng. Vì thế, dưới đây chúng ta chỉ xem xét phân bố màng mỏng theo chiều dày phụ thuộc vào cấu trúc của nguồn bốc bay đối với đế phẳng đặt theo chiều kể trên.

5.3.1. Nguồn diện tích nhỏ và nguồn điểm

Khối lượng vật chất bốc bay đến một điểm có tọa độ R, θ và β được biểu thị bằng phương trình (5.12) và (5.18). Đại lượng này liên quan đến chiều dày của màng (d) nhận được trong khoảng thời gian bốc bay nhất định thông qua khối lượng riêng của màng (ρ). Có thể thấy thể tích mà khối lượng dM_r chiếm trên đế bằng $dA_r \times d$, do vậy chúng ta có:

$$d = \frac{1}{\rho} \times \frac{dM_r}{dA_r}. \qquad (5.19)$$

Đối với đế phẳng đặt song song với mặt phẳng của nguồn bốc bay và cách nguồn một khoảng h, thì góc tới β sẽ bằng góc bay θ và do đó $\cos\beta = \cos\theta = h/R$. Sơ đồ hệ nguồn-đế cho trường hợp này được minh họa trên hình 5.6. Khoảng cách (R) từ nguồn đến vị trí đang xem xét dA_r trong trường hợp mặt phẳng đế song song giữ nguyên khoảng cách h thì chỉ thay đổi trong khoảng l (khoảng cách từ tâm của đế đến điểm

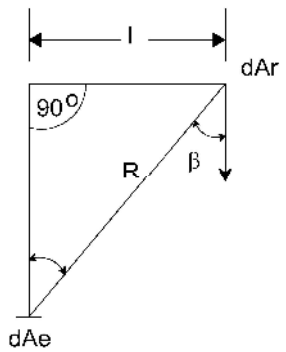
dA_r). Sự thay đổi đó luôn tuân theo định luật Pitago: $R^2 = h^2 + l^2$. Thay biểu thức này vào phương trình (5.12) và (5.18) chúng ta nhận được, tương ứng:

- Đối với nguồn diện tích nhỏ:

$$d = \frac{M_e}{\pi \rho h^2 \left[1 + (l/h)^2\right]^2},$$

- Đối với nguồn điểm:

$$d = \frac{M_e}{4\pi \rho h^2 \left[1 + (l/h)^2\right]^{3/2}}.$$



Hình 5.6. *Bốc bay lên đế đặt song song với nguồn*

Khi diễn giải để nhận các phương trình trên, chúng ta đã cho rằng cả hai loại nguồn bốc bay đều rất nhỏ, vì thế vật liệu đặt trong nguồn để bốc bay (vật liệu gốc) cũng rất ít. Do đó M_e và d đều là các đại lượng rất bé. Nếu chúng ta gọi d_0 là chiều dày của màng tại tâm của đế, ứng với trường hợp $l = 0$, hai phương trình trên có thể đưa về biểu thức miêu tả phân bố của chiều dày tương đối:

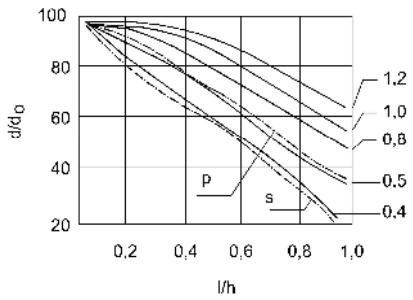
- Đối với nguồn diện tích nhỏ:

$$d/d_0 = \left[1 + (l/h)^2\right]^{-2}. \qquad (5.20)$$

- Đối với nguồn điểm:

$$d/d_0 = \left[1 + \left(l/h\right)^2\right]^{-3/2} \quad . \tag{5.21}$$

Trên hình 5.7 là đồ thị phân bố chiều dày tương đối (theo %) nhận được từ (5.20) và (5.21). Do số mũ ở phương trình (5.21) có giá trị tuyệt đối nhỏ hơn số mũ ở phương trình (5.20), cho nên chiều dày của màng bốc bay từ nguồn điểm giảm chậm hơn chiều dày của của màng bốc bay từ nguồn diện tích nhỏ.



Hình 5.7. *Phân bố màng mỏng theo chiều dày: Bốc bay từ nguồn diện tích nhỏ (s), nguồn điểm (p) và nguồn là đĩa tròn (các đường liền).*

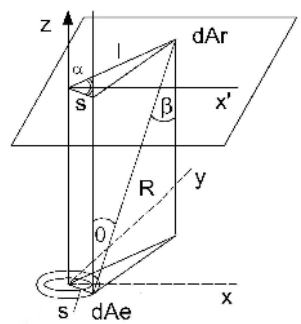
5.3.2. Nguồn hình tròn và nguồn đĩa

Trên thực tế, việc bốc bay luôn được thực hiện từ nguồn với diện tích bề mặt của chúng không phải là quá nhỏ mà có thể bỏ qua như nguồn diện tích nhỏ và nguồn điểm. Do vậy, khi sử dụng nguồn có diện tích bề mặt nhất định thì phân bố màng theo chiều dày cần diễn giải bằng cách tích phân các phương trình (5.8) và (5.9). Điều này được hiểu như việc thực hiện phép cộng chiều dày tại một điểm trên đế nhận được khi bốc bay từ tất cả nguồn diện tích nhỏ dA_e, cho rằng tốc độ bốc bay từ tất cả các điểm trên nguồn đều như nhau.

Trước hết, chúng ta xem xét trường hợp nguồn bốc bay có cấu trúc như một cái đĩa tròn bán kính s. Bề mặt đĩa (tức bề mặt bốc bay) đặt song song với mặt đế. Vì vậy, ta có thể thấy phân bố vật chất bốc bay trên đế có đối xứng

tâm, nó được biểu thị qua một biến số l – khoảng cách tới tâm của đế. Sơ đồ hệ nguồn-đế của trường hợp này được minh họa trên hình 5.8. Yếu tố vi phân bề mặt nguồn lúc này có hình vòng tròn siêu mỏng với diện tích dA_e mà $dA_e = s \times d\alpha \times ds$, trong đó α là góc tạo bởi l và hình chiếu của s trên mặt phẳng đế. Vì mặt phẳng đế song song với mặt phẳng nguồn, nên $\cos\theta = \cos\beta = h/R$. Thay các giá trị này vào phương trình (5.13) và (5.9) đối với nguồn diện tích nhỏ chúng ta sẽ nhận được biểu thức phân bố chiều dày khi bốc bay từ nguồn đĩa, như sau:

$$d = \iiint_{ts\alpha} \frac{\Gamma s\, d\alpha\, ds}{\pi\rho} \times \frac{h^2}{R^4} dt.$$



Hình 5.8. *Sơ đồ tương quan các khoảng cách trong bốc bay từ nguồn vòng tròn dA_e lên điểm dA_r ở trên đế song song với nguồn*

Trong công thức trên, tích phân bậc ba xuất hiện là do chúng ta đã xét tổng khối lượng bốc bay M_e từ tất cả các nguồn bốc bay nhỏ dA_e và sự phụ thuộc vào thời gian của đại lượng này, xem phương trình (5.3). Sau khi thay giá trị R bằng các đại lượng đặc trưng cho vị trí của diện tích trên đế đang xét trong tương quan với nguồn bốc bay, $R^2 = h^2 + l^2 + s^2 - 2ls.\cos\alpha$ (hình 5.8), tích phân lấy theo α từ 0 đến 2π, kết quả nhận được là:

$$d = \iint_{ts} \frac{2\Gamma h^2}{\rho} \times \frac{h^2 + l^2 + s^2}{\left[\left(h^2 - l^2 + s^2\right)^2 + \left(2l \times h\right)\right]^{3/2}} \times s.ds.dt. \quad (5.22)$$

Vì $2\pi s ds \int \Gamma dt = M_e$ là khối lượng của vật chất bốc bay từ nguồn vòng tròn siêu mỏng. Cho nên biểu thức dưới đây sẽ là phân bố màng theo chiều dày d trong trường hợp nguồn là vòng tròn diện tích nhỏ.

$$d = \frac{M_e}{\pi \rho h^2} \times \frac{1 + (l/h)^2 + (s/h)^2}{\left\{\left[1 - (l/h)^2 + (s/h)^2\right]^2 + 4(l/h)^2\right\}^{3/2}}. \quad (5.23)$$

Từ đó, độ đồng nhất theo chiều dày của màng nhận được khi bốc bay từ nguồn vòng tròn rộng và mỏng cũng dễ dàng đánh giá, trước hết chúng ta sử dụng chiều dày của màng tại tâm của đế ($l = 0$) là d_0 :

$$d_0 = \frac{M_e}{\pi \rho h^2} \times \frac{1}{\left[1 + (s/h)^2\right]^2}. \quad (5.24)$$

Trong trường hợp này, thông số để đánh giá độ đồng nhất của màng cũng là tỷ số d/d_0. Tỷ số này càng gần đơn vị thì độ đồng nhất theo chiều dày của màng càng cao. Ngoài đại lượng khoảng cách tương đối l/h, trong biểu thức (5.23) và (5.24) còn chứa đại lượng bán kính tương đối của nguồn so với khoảng cách nguồn-đế (s/h). Trên hình 5.9 là kết quả tính bằng máy tính về sự phân bố màng theo chiều dày đối với nguồn bốc bay hình tròn có giá trị s/h tương đối lớn. Nếu như bán kính của nguồn vòng tròn rất bé so với khoảng cách nguồn-đế $(s \le 0{,}1h)$, thì phân bố từ nguồn này sẽ hầu như trùng với phân bố từ nguồn diện tích nhỏ. Điều này có thể thấy từ cách nhìn nhận biểu thức toán học, khi thay $(s/h)^2 << 1$ vào phương trình (5.23). Như vậy, có thể nhận thấy rằng, hoàn toàn có thể bốc bay lên đế phẳng các lớp màng mỏng đồng nhất theo chiều dày, nếu trong thực nghiệm chúng ta dùng thuyền bốc bay là một vòng tròn bán kính đủ lớn so với khoảng cách nguồn-đế. Thực nghiệm cho thấy khi bán kính tương đối của nguồn (s/h) có giá trị trong khoảng từ 0,7 đến 0,8 thì màng nhận được có độ đồng nhất tốt hơn cả.

Bây giờ chúng ta xem xét trường hợp nguồn là một đĩa tròn. Phương trình (5.22) sẽ phải tích phân theo bán kính (s) của đĩa. Sau khi thực hiện phép tích phân này chúng ta nhận được:

$$d = \int_t \frac{\Gamma}{2\rho}\left[1 - \frac{h^2 + l^2 - s^2}{\sqrt{\left(h^2 - l^2 + s^2\right)^2 + \left(2ls\right)^2}}\right]dt. \qquad (5.25)$$

Tổng khối lượng bốc bay có thể biểu thị bằng tích phân:

$$M_e = \pi s^2 \int_t \Gamma\, dt.$$

Cho nên phương trình biểu thị phân bố chiều dày trong trường hợp bốc bay từ nguồn đĩa tròn có dạng:

$$d = \frac{M_e}{\pi \rho s^2}\left\{1 - \frac{1 + \left(l/h\right)^2 - \left(s/h\right)^2}{\sqrt{\left[1 - \left(l/h\right)^2 + \left(s/h\right)^2\right]^2 + 4\left(l/h\right)^2}}\right\}.$$

và:

$$d_0 = \frac{M_e}{2\pi\rho.s^2} \times \frac{2\left(s/h\right)^2}{1 + \left(s/h\right)^2}.$$

Chúng ta trở lại hình 5.7. Trên hình này các đường cong liền là đồ thị tính bằng máy tính đối với phân bố theo chiều dày khi bốc bay từ nguồn đĩa tròn kích thước tương đối lớn. Có một điều thú vị là khi nguồn bốc bay có kích thước và khoảng cách nguồn-đế thỏa mãn tỷ số $s/h) = 0{,}5$ thì phân bố chiều dày hầu như trùng với phân bố trong trường hợp bốc bay từ nguồn điểm. Tăng tỷ số lên cao hơn chúng ta cũng nhận được phân bố đều hơn, tuy nhiên điều này là không hiệu quả bằng sử dụng nguồn hình vòng tròn bán kính lớn.

Đối với nguồn đĩa bán kính giới hạn trong khoảng $s/h \le 0{,}1$ vế phải của phương trình (5.26) cần phân tích thành dãy, kết quả gần đúng cho công thức phân bố chiều dày tương đối có dạng như sau:

$$d/d_0 = \frac{1 + \left(s/h\right)^2}{\left[1 + \left(l/h\right)^2\right]^2 + \left[1 - \left(l/h\right)\right]\left(s/h\right)^2}.$$

Phương trình (5.26) xét về thực tiễn có thể sử dụng để tính phân bố theo chiều dày từ nguồn bốc bay là hình tròn với kích thước chiều rộng của bề mặt bốc bay không quá nhỏ. Điều này thực hiện bằng cách lấy khối lượng bốc bay từ cả nguồn đĩa trừ đi khối lượng bốc bay từ nguồn đĩa nhỏ (nằm trong đĩa lớn). Trên hình 5.9 trình bày đồ thị phân bố theo chiều dày từ nguồn vòng tròn "thực" này với kích thước tối ưu (s/h) trong khoảng 0,7 đến 0,8. Mặc dù bề rộng của nguồn vành khuyên này là tương đối lớn, nhưng kết quả tính toán cho thấy phân bố theo chiều dày trong trường hợp này hoàn toàn trùng với phân bố từ nguồn vòng tròn siêu mỏng với $s/h = 0{,}75$.

Cuối cùng, cũng cần nhấn mạnh rằng mặc dù nguồn bốc bay hình đĩa hay vành khuyên với bề rộng không nhỏ nhưng trong trường hợp khoảng cách nguồn-đế đủ lớn thì phân bố theo chiều dày nhận được cũng giống như trường hợp nguồn diện tích nhỏ hay vòng tròn siêu mỏng. Trong thực tiễn của kỹ thuật màng mỏng thì nguồn có bề mặt bốc bay lớn còn có ưu điểm là trong cùng một áp suất thì tốc độ bốc bay lớn hơn rất nhiều nguồn có diện tích bốc bay nhỏ, nhờ đó hạn chế đáng kể tác dụng của phản ứng hóa học xảy ra giữa nguồn bốc bay (thuyền hoặc chén) và vật liệu gốc. Thí dụ, khi chế tạo màng kim loại nhôm khối lượng lớn (để làm gương dân dụng) người ta dùng nhiều thuyền rỏ volfram để bốc bay vừa nhanh (đỡ hại thuyền do hợp kim nhôm và volfram hình thành trong quá trình bốc bay chậm) lại vừa giảm được thời gian hút chân không do không cần đến chân không quá cao. Ngược lại khi bốc bay vàng để tạo tiếp xúc ômic thì chúng ta dùng thuyền lá volfram ở giữa có hố nhỏ vừa đủ đặt "gọt" kim loại vàng để tránh lãng phí. Trong trường hợp này để nhận được độ đồng đều về chiều dày chúng ta cần sử dụng bộ gá đế có khả năng vừa quay vừa chuyển động tịnh tiến theo hai phương nằm ngang.

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Quá trình thoát phân tử là gí, ý nghĩa của quá trình này trong kỹ thuật màng mỏng?

2. Nêu cấu tạo của bình Khudsen, ứng dụng của bình này trong kỹ thuật tạo màng mỏng chất lượng cao?
3. Phân bố chiều dày màng mỏng trong trường hợp nguồn bốc bay nhỏ và hình đĩa; ứng dụng của phương trình phân bố chiều dày màng?

Chương 6

Chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật chân không

Chế tạo màng mỏng bằng việc sử dụng kỹ thuật chân không là công nghệ lắng đọng pha hơi vật lý, bởi vì trong công nghệ này, các phần tử hóa hơi (như phân tử, nguyên tử, cụm nguyên tử) nhận được bằng phương pháp vật lý. Trong các chương trên, chúng ta đã nghiên cứu động học chất khí và lý thuyết bốc bay chân không, đó là những kiến thức cần thiết để tiến hành các thực nghiệm về kỹ thuật chân không và công nghệ chế tạo màng mỏng. Dưới đây chúng ta sẽ đề cập một cách chi tiết hơn từ các phương pháp công nghệ chế tạo màng mỏng trong chân không từ đơn chất (như nhôm, vàng, bạc, kẽm,…) đến hợp kim hay các ôxyt và hợp chất nhiều thành phần. Tuỳ thuộc vào nguồn hóa hơi trong chân không, vào các kỹ thuật tạo ra nguồn bốc bay khác nhau, chúng ta có các phương pháp chế tạo màng mỏng như sau:

- Bốc bay nhiệt truyền thống (bốc bay nhiệt);
- Bốc bay bằng chùm tia điện tử (bốc bay chùm tia điện tử);
- Bốc bay bằng laze xung (bốc bay laze);
- Epitaxy chùm phân tử.

6.1. Bốc bay nhiệt

6.1.1. Giới thiệu chung

Phương pháp bốc bay trong chân không dùng thuyền điện trở làm nguồn cung cấp nhiệt là phương pháp bốc bay nhiệt truyền thống. Phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện và hiệu quả cao. Để thực hiện quá trình bốc bay

chúng ta cần có nguồn bốc bay để chứa vật liệu cần bốc bay và để cung cấp nhiệt tạo ra áp suất hơi cần thiết và duy trì quá trình bốc bay vật liệu. Trong phương pháp này, tốc độ lắng đọng màng có thể nằm trong khoảng rộng từ $1^{o}A/s$ đến $1000^{o}A/s$. Hơn nữa, vật liệu khác nhau có nhiệt độ bốc bay rất khác nhau. Nhiệt độ bốc bay của vật liệu phụ thuộc rất mạnh vào áp suất, nó giảm theo chiều giảm của áp suất trong chuông chân không. Nói cách khác là chân không càng cao thì nhiệt độ bốc bay càng giảm.

Bốc bay trong chân không thấp đòi hỏi nhiệt độ nguồn bốc bay cao hơn, điều này thúc đẩy các phản ứng hóa học giữa nguồn bốc bay và vật liệu cần bốc bay (vật liệu gốc). Thí dụ, khi bốc bay nhôm dùng thuyền điện trở W dễ nhận được hợp kim Al-W, nhiệt độ nóng chảy của hợp kim này thấp hơn hẳn so với nhiệt độ nóng chảy của W, do đó dẫn đến đứt thuyền khi chất nóng chảy nhôm còn chưa hóa hơi. Để khắc phục các hiện tượng phản ứng hóa học giữa nguồn và vật liệu gốc, trong nhiều trường hợp, người ta sử dụng chén đựng vật liệu (chén được đặt trong thuyền). Các loại chén được chế tạo từ vật liệu có nhiệt độ nóng chảy rất cao, như oxit nhôm hay oxit bery, thory, zircony,... Chúng được gọi chung là vật liệu khó nóng chảy.

Trên bảng 6.1 liệt kê một số nguyên tố điển hình được bốc bay trong chân không, bảng này cho chúng ta biết các thông số cần thiết khi bốc bay chân không, như nhiệt độ, áp suất, vật liệu gốc và các loại thuyền và chén có thể sử dụng.

Bảng 6.1. *Thông số bốc bay nhiệt của các nguyên tố*

Vật liệu bốc bay và hơi của chúng	Điểm nóng chảy	Nhiệt độ bốc bay (^{o}C) tại 10^{-2} Torr	Thuyền dây / lá	Chén	Chú thích
Nhôm (Al)	659	1220	W	C,BN, TiB_2-BN	Tạo hợp kim với W, phản ứng với C
Antimon (Sb_4; Sb_2)	630	530	Mo,Ta, Ni	Corun, BN, C	Hơi gồm nhiều nguyên tử, hiệu suất bốc bay thấp
Acxen (As_4, As_2)	820	300	-	Ôxít, C	Độc hại, thăng hoa, hơi lẫn các phân tử 2

					và 4 nguyên tử

Bảng 6.1 *(tiếp theo)*

Vật liệu bốc bay và hơi của chúng	Điểm nóng chảy	Nhiệt độ bốc bay (^oC) tại 10^{-2} Torr	Thuyền dây / lá	Chén	Chú thích
Bari (Ba)	710	610	W, Mo Ta, Ni	Kim loại	Không tương tác với thuyền
Bismut (Bi, Bi_2)	271	670	W,Mo, Ta, Ni	Ôxít, C, Kim loại	Hơi độc hại
Coban (Co)	1495	1520	W	Al_2O_3, BeO	Hợp kim hóa, bay hơi 30%
Đồng (Cu)	1084	1260	W,Mo, Ta	Mo,C, Al_2O_3	Không hợp kim hóa
Gali (Ga)	30	1130	-	BeO, Al_2O_3	Hợp kim hóa
Gecmani (Ge)	940	1400	W,Mo, Ta	W,C, Al_2O_3	Dính thuyền W
Vàng (Au)	1063	1400	W, Mo	Mo, C	Hợp kim hóa với Ta, dính thuyền W, Mo
Inđi (In)	156	950	W, Mo	Mo, C	Nên dùng Mo
Mangan (Mn)	650	940	W,Mo, Ta	Al_2O_3	Hợp kim hóa
Niken (Ni)	1450	1530	W, lá W phủ Al_2O_3	Ôxít khó nóng chảy	Hợp kim hóa
Palađi (Pd)	1550	1460	W, lá W phủ Al_2O_3	Al_2O_3	Thăng hoa chậm, kợp kim hóa
Platin (Pt)	1770	2100	W	ThO_2, ZrO_2	Hợp kim hóa; Nên dùng chùm tia điện tử

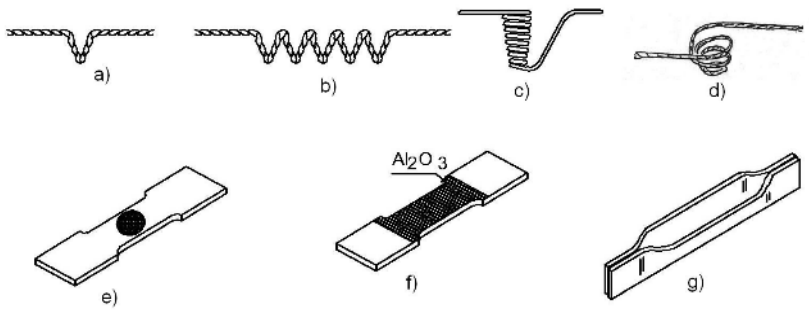
Silíc (Si)	1410	1350	-	BeO, C, ZrO_2	Hình thành SiO từ chén
Bạc (Ag)	961	1130	Mo, Ta	Mo, C	Thuyền Mo tốt nhất
Tantan (Ta)	3000	3060	-	-	Dùng chùm tia điện tử

Bảng 6.1 *(tiếp theo)*

Vật liệu bốc bay và hơi của chúng	Điểm nóng chảy	Nhiệt độ bốc bay (^oC) tại 10^{-2} Torr	Thuyền dây / lá	Chén	Chú thích
Thiếc (Sn)	232	1250	W. Ta	C, Al_2O_3	Phá hủy thuyền Mo
Titan (Ti)	1700	1750	W, Ta	ThO_2, C	Hợp kim hóa; dùng chùm tia điện tử
Volfram (W)	3380	3230	-	-	Dùng chùm tia điện tử
Vanađi (V)	1920	1850	Mo, W	Mo	Thăng hoa chậm
Molipden (Mo)	2620	2530	-	-	Dùng chùm tia điện tử
Kẽm (Zn)	420	2400	W,Ta, Ni	Fe, C Al_2O_3,	Thăng hoa nhanh, khuếch tán mạnh

6.1.2. Nguồn bốc bay bằng dây và lá kim loại

Các nguồn bốc bay được làm bằng dây hay lá kim loại chịu nhiệt độ cao (nhiệt độ nóng chảy của chúng thường là rất cao). Nguồn này cung cấp nhiệt bốc bay theo định luật Jun-Lenxơ. Các nguồn kiểu này được gọi chung là thuyền điện trở, mặc dầu không phải tất cả chúng đều có h ình dạng như cái



Hình 6.1. *Các loại thuyền điện trở bằng kim loại: dây (a-d) và lá (e-g).*

"thuyền" (hình 6.1).

Tăng nhiệt độ của thuyền được thực hiện bằng cách tăng dòng điện chạy qua thuyền. Tùy từng loại vật liệu cần bốc bay mà có thể dùng thuyền khác nhau cả về hình dạng và chất liệu. Các kim loại nóng chảy nhiệt độ cao thường dùng để làm thuyền điện trở là dây hoặc lá W, Mo, Ta. Đối với vật liệu bốc bay ở nhiệt độ thấp hơn $800^{o}C$ có thể dùng thuyền Pt hay Ni. Trên Bảng 6.2 là tính chất vật lý cơ bản của các vật liệu dùng làm thuyền. Bảng này cũng cho thấy số vật liệu dùng làm thuyền không nhiều, thường chỉ có ba loại (W, Mo và Ta) là đáp ứng yêu cầu trong kỹ thuật màng mỏng.

Cũng cần biết rằng, ở nhiệt độ cao volfram và molipđen dễ dàng tác dụng với hơi nước hoặc ôxy tan trong hơi nước còn sót lại trong chuông tạo thành tạp chất bẩn, tạp chất này cũng bay lên cùng các phân tử của vật liệu cần bốc bay, do đó chất lượng của màng sẽ bị giảm đáng kể. Các loại thuyền xoắn (hình 6.1) thường được làm bằng dây volfram đường kính từ 0,5 đến 1,5 mm. Sau khi bốc bay, nhất là trong trường hợp dùng lại thuyền nhiều lần, thuyền và vật liệu bốc bay tương tác với nhau tạo thành hợp kim. Lớp hợp kim này bám chặt vào thành thuyền nhờ sức căng bề mặt của chúng, lớp này rất khó tẩy sạch. Để khắc phục hiện tượng hợp kim hóa khi bốc bay, chúng ta cần rải đều vật liệu bốc bay lên trên dây điện trở để làm tăng diện tích tiếp xúc của thuyền và vật liệu gốc, như thế thời gian bốc bay giảm mà phân bố màng theo chiều dày cũng đồng đều hơn. Có các cách sau đây để phân bố đồng đều vật liệu gốc trên thuyền: treo các đoạn dây vật liệu bốc bay (vàng, niken) lên mỗi vòng xoắn của thuyền, phủ điện hóa vật liệu gốc lên thuyền (nếu vật liệu bốc bay thích hợp cho phương pháp này), đặt toàn bộ thuyền vào chén để vật liệu gốc có thể tiếp xúc trực tiếp với tất cả các vòng xoắn của thuyền), …

Bằng cách cuốn thuyền xoắn từ dây volfram có thể tạo ra nguồn bốc bay để chế tạo màng mỏng kim loại như nhôm, niken, sắt và platin. Thông thường các màng này vẫn nhiễm tạp chất từ thuyền. Để tránh hiện tượng nhiễm bẩn này, cần thiết kế thuyền có diện tích bốc bay lớn và dùng vật liệu gốc với khối lượng không quá nhiều và thực hiện bốc bay trong chân không cao. Trong nhiều trường hợp cần có thuyền lớn hơn và có khả năng tập rung nhiệt, tăng nhiệt độ nhanh hơn, loại thuyền xoắn được cuốn thành hình dạng như cái giỏ, cho nên loại thuyền này được gọi là *thuyền giỏ*.

Bảng 6.2. *Tính chất của kim loại khó nóng chảy.*

Tính chất	Volfram	Molipđen	Tantan
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC	3380	2610	3000
T, ^oC tại P =10^{-6} Torr	2410	1820	2240
Điện trở suất, $10^{-6}\Omega.cm$			
tại: 20 ^oC	5,5	5,7	13,5
1000 ^oC	33	32	54
2000 ^oC	66	62	87
Độ giãn nở nhiệt, %			
Từ 0 -1000 ^oC	0,5	0,5	0,7
Từ 0 - 2000 ^oC	1,1	1,2	1,5

Có hai cách cuốn thuyền giỏ. Cách thứ nhất là dùng dây đơn để cuốn, cách thứ hai là dùng dây đúp (sau khi hai dây đơn đã được xoắn với nhau, rồi mới cuốn thành giỏ) trong cách thứ hai thì loại giỏ có hai tai ở hai phía trên cùng của thuyền (hình 6.1d) có tác dụng tốt hơn kiểu một tai trên một tai dưới (6.1 c). Từ thực tế cho thấy, loại thuyền giỏ này có ưu điểm vượt trội là tạo ra màng chất lượng cao và kéo dài thời gian sử dụng thuyền, nhất là khi bốc bay kim loại với một lượng lớn. Điều này được giải thích là do:

(i) khi hai dây W được xoắn lại với nhau, chúng tạo ra các rãnh, làm tăng diện tích bốc bay. Các rãnh này giống như những "khe" chứa kim loại nóng chảy khỏi bị rơi khỏi thuyền,

(ii) loại thuyền hai tai như trên có đáy nhỏ, cùng với đáy này các vòng cuốn phía trên tạo ra các nguồn bốc bay giống kiểu nguồn hình tròn, như đã xét ở chương 5.

Khi dòng đốt tăng lên đến mức nhiệt độ thuyền đạt điểm nóng chảy của kim loại, chất lỏng này xoáy theo chiều của vòng cuốn và bay lên với tốc độ lớn như mong muốn, do đó có thể bốc bay hết vật liệu gốc.

Các thuyền lá volfram, molipden và tantan thường được chế tạo từ lá kim loại tương ứng có bề dày từ 0,13 đến 0,38 mm. Phần ở giữa thuyền thường được dát mỏng hơn để tăng điện trở ở trung tâm, do đó nhiệt tập trung tốt hơn ở chỗ để vật liệu gốc. Trong nhiều trường hợp, người ta tạo một hố nhỏ, ngoài tác dụng tập trung nhiệt như trên, hố này còn cho phép tiết kiệm vật

liệu quý hiếm khi bốc bay. Trong kỹ thuật chế tạo thuyền lá, để tránh hiện tượng hợp kim hóa giữa thuyền và vật liệu gốc người ta phủ lên phần giữa thuyền một lớp mỏng các oxit kim loại khó nóng chảy như Al_2O_3, ThO_2. Còn hai tai thuyền được giữ nguyên để không ảnh hưởng đến tiếp xúc với bộ gá điện cực. Loại thuyền này có bề dày quãng 0,25 mm, lớp phủ cũng dày tương tự. Vì lớp phủ cách điện tốt, độ truyền nhiệt giảm, cho nên sử dụng thuyền loại này đòi hỏi công suất bốc bay tăng lên từ 20% đến 30% so với trường hợp thuyền không được phủ. Khi dùng thuyền lá phủ oxit để bốc bay chúng ta sẽ thấy hiện tượng các giọt hình cầu hình thành trên thuyền, chúng nhỏ dần khi bốc bay. Hiện tượng này là do bề mặt tinh thể oxit rất mịn cho nên chất lỏng của vật liệu gốc không có khả năng bám dính vào thuyền giống như trường hợp không phủ. Sử dụng thuyền phủ oxit tránh được hiện tượng hợp kim hóa của nguồn bốc bay và vật liệu gốc, tuy nhiên trong nhiều trường hợp vẫn xuất hiện các oxit nhẹ (ví dụ SiO khi bốc bay Si). Điều này là do nguyên tử kim loại của vật liệu bốc bay tương tác với lớp phủ oxit. Dùng thuyền lá phủ oxit có thể bốc bay hầu hết các nguyên tố kim loại. Màng mỏng nhận được có chất lượng cao, bởi vì trong chân không cao nhiệt độ bốc bay của chúng thấp, do đó hạn chế phản ứng của thuyền với vật liệu gốc. Trong một số trường hợp, các oxit khó nóng chảy cũng có thể bốc bay từ thuyền phủ oxit, tuy nhiên lớp phủ phải có nhiệt độ hóa hơi cao hơn đáng kể so với vật liệu gốc. Mặc dầu vậy, chất lượng của màng oxit khó nóng chảy sẽ tốt hơn nhiều nếu chúng ta sử dụng nguồn bốc bay là chùm tia điện tử hội tụ hay laze xung. Các phương pháp này sẽ được đề cập ở phần sau.

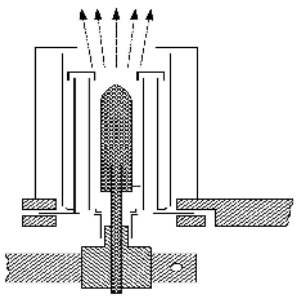
Các loại thuyền kể trên đều có điện trở rất nhỏ, cho nên nhiệt cung cấp cho thuyền chỉ cần điện thế nhỏ (<10 V), nhưng đòi hỏi dòng rất cao (thường là từ 100 đến 300 A, nguồn điện xoay chiều). Cho nên khi đốt thuyền cần phải tăng dòng với tốc độ chậm, tránh để dòng tăng đột ngột. Vì điện thế không lớn cho nên điện trở tiếp xúc ở các điểm kẹp thuyền - điện cực nối ra ngoài chuông - là nhân tố quan trọng trong thiết kế bộ gá nguồn bốc bay. Khi nhiệt độ tăng, sự giãn nở nhiệt có thể làm cho các chốt gắn thuyền trở nên lỏng lẻo. Để khắc phục điều này cần thiết kế hệ làm nguội bằng nước cho các điện cực nối với nguồn bốc bay. Nhìn chung, các nguồn bốc bay nhiệt làm

việc ở điện thế thấp và gần điện thế của dây trung hòa. Nếu phải nâng điện thế nguồn lên cao hơn thì cần phải dùng bộ biến dòng cách điện tốt để gắn vào nguồn bốc bay.

6.1.3. Nguồn bốc bay cho vật liệu thăng hoa

Có những vật liệu như Cr, Mo, Pd, V, Fe và Si mà nhiệt độ bay hơi của chúng tại áp suất cỡ 10^{-2} Torr nhỏ hơn hoặc gần với nhiệt độ nóng chảy. Trong trường hợp này sử dụng thuyền trơ (về hóa học) đối với vật liệu bốc bay là không cần thiết.

Trong chân không đủ cao, các vật liệu có tính chất trên sẽ thăng hoa, trước khi chúng nóng chảy. Vì vậy có thể thiết kế nguồn bốc bay sử dụng dây hoặc lá kim loại khó nóng chảy làm thuyền điện trở. Nhưng trong trường hợp này, cấu trúc của thuyền hoàn toàn khác, bởi vì vật liệu gốc luôn ở trạng thái rắn, cho nên không cần đặt chúng tiếp xúc trực tiếp với thuyền. Trên hình 6.2 mô tả sơ đồ của một kiểu nguồn để thăng hoa một số vật liệu như Si.



Hình 6.2. *Nguồn bốc bay sử dung để thăng hoa lượng lớn vật liệu bán dẫn*

Trên thực tế, có thể sử dụng thuyền phủ oxit để bốc bay Si, tuy nhiên Si lại là chất dễ tương tác với các oxit để tạo thành SiO và do đó thuyền cũng nhanh bị phá hủy. Do vậy, ngoại trừ phương pháp chùm tia điện tử thì dùng thuyền cung cấp nhiệt độ bằng bức xạ nhiệt để thăng hoa các vật liệu trên là phương pháp hữu hiệu và cho màng chất lượng tốt.

Các vật liệu như Ni, Rh và Ti cũng được bốc bay bằng phương pháp này. Màng mỏng titan phủ lên thủy tinh để làm kính phản quang, ngoài tác dụng phản xạ bức xạ nóng, chúng còn có khả năng hấp thụ các chất

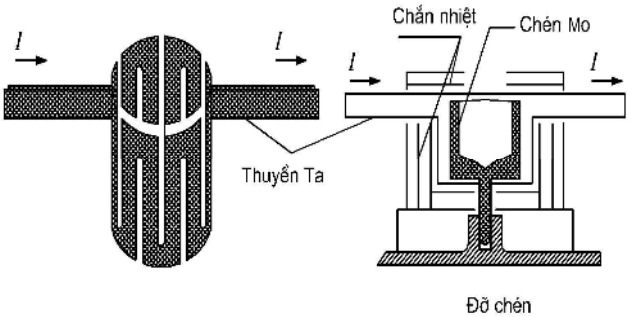
khí gây phản ứng hóa học mạnh. Trong đời sống, kính râm sử dụng để bảo vệ mắt chế tạo từ màng mỏng titan được đánh giá cao về chất lượng, do đó chúng rất được ưa chuộng

6.1.4. Chén bốc bay và vật liệu chén

a) Kim loại khó nóng chảy

Khi bốc bay một lượng nhỏ (thường là dưới 1 gam) chúng ta có thể dùng các loại thuyền kể trên, nhưng nếu cần bốc bay một lượng lớn hơn vài hoặc chục gam thì không có cấu trúc thuyền nào có thể đáp ứng được. Để khắc phục điều này, người ta đã thiết kế nguồn bốc bay lớn hơn và có hình dạng của một cái chén, do đó chúng được gọi là *chén bốc bay*. Vì quá trình bốc bay vật liệu với khối lượng lớn xảy ra trong khoảng thời gian tương đối dài cho nên việc lựa chọn chén sao cho chúng vừa bền nhiệt vừa "trơ" với vật liệu bốc bay là điều rất cần thiết. Tính chất phản ứng tương tác của vật liệu bốc bay với vật liệu gốc có thể tra cứu từ giản đồ pha của hai vật liệu, trong đó có các điểm nhiệt độ và áp suất tương ứng với các điều kiện "hòa tan" của chúng. Vật liệu dùng làm chén cần đáp ứng yêu cầu không hòa tan vào vật liệu gốc và cũng không để vật liệu bốc bay hòa tan vào chúng. Khi điều kiện này đáp ứng thì loại chén làm bằng vật liệu kim loại khó nóng chảy có ưu điểm vượt trội so với loại chén làm bằng oxit. Bởi vì chén kim loại dễ gia công theo các cấu hình mong muốn, chúng có độ dẫn nhiệt cao hơn và chịu được thay đổi nhiệt độ đột ngột tốt hơn so với chén oxit. Từ bảng 6.1, chúng ta cũng nhận thấy rằng hoàn toàn có thể sử dụng chén molipđen để bốc bay một số kim loại. Trong ba loại vật liệu có thể dùng làm chén (W, Mo, Ta) thì molipđen vừa rẻ hơn lại vừa mềm hơn, dễ gia công hơn volfram. Trên hình 6.3 là sơ đồ và hình vẽ mặt cắt của chén kim loại dùng để bốc bay Cu, Ag và Au. Độ hòa tan của ba kim loại này trong molipđen và ngược lại của Mo trong chúng là rất nhỏ.Người ta đã bốc bay Cu trên 50 lần bằng chén molipđen mà chén không bị hỏng, sau khoảng 10 lần bốc bay thì phát hiện có đồng khuếch tán vào trong thuyền, tuy trong màng đồng vẫn không phát hiện tạp Mo. Trong trường hợp dùng chén molipđen để bốc bay thì nguồn đốt chén là điện cực làm bằng tantan (phần bên trái của hình 6.3). Nó được làm từ phiến tantan dày 5 mm gia công thành hình ống, dó đó tạo ra điện trở

và độ bức xạ nhiệt lớn hơn, đồng thời nó cũng phản xạ nhiệt cao hơn hẳn loại thuyền dây điện trở. Dùng thêm các lá chắn nhiệt xung quanh chén chúng ta có được nguồn bốc bay ổn định về nhiệt độ, cho phép bốc bay với tốc độ không đổi. Loại chén này dùng để bốc bay lượng lớn kim loại Cu và Ag. Thực nghiệm cho thấy thuyền cũng rất bền và năng suất bốc bay cao,



Hình 6.3. *Thuyền tantan và cấu tạo nguồn đốt sử dụng chén là kim loại khó nóng chảy, đựng trong thuyền tantan*

chất lượng màng đảm bảo. Hơn nữa với bộ nguồn này có thể bốc bay tự động hóa, điều khiển bằng chương trình vi tính với sự trợ giúp của các đầu đo điện trở suất hoặc bộ cộng hưởng thạch anh theo dõi chiều dày của màng.

b) Ôxít khó nóng chảy

Các chén oxit khó nóng chảy thường được chế tạo tại các nhà máy chuyên dụng, bởi vì gia công chén (giống như đồ sứ) là một việc không đơn giản. Tính chất vật lý của vật liệu oxit khó nóng chảy được trình bày trên bảng 6.3. Trong quá trình gia nhiệt để tạo thành chén như ép thủy nhiệt, thiêu kết, nung ủ,… tính chất của chúng có bị thay đổi, nhưng vẫn giữ được các đặc trưng cơ bản. Thông thường các vật liệu siêu sạch sẽ có độ bền nhiệt và độ cứng cơ học tốt hơn. Các chén sứ sử dụng làm nguồn bốc bay thường được chế tạo từ bột tương ứng với độ sạch không dưới 99,9% và độ xốp thấp. Bề dày của chén vào khoảng 1-3 mm, vì thế cần phải sử dụng loại vật liệu có độ

dẫn nhiệt cao đủ để dẫn nhiệt tốt đồng thời tránh được tác động mạnh của thăng giáng nhiệt độ.

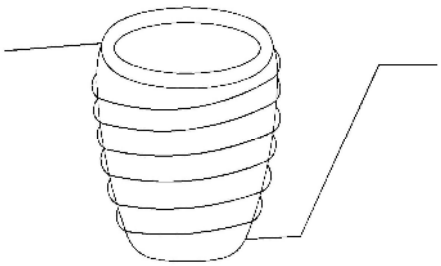
Một trong các tính chất quan trọng của oxit sử dụng làm chén là độ ổn nhiệt động học cần phải cao.

Bảng 6.3. *Tính chất của oxit khó nóng chảy*

Oxit (dạng chén)	Độ xốp (%)	Điểm nóng chảy (^oC)	Nhiệt độ làm việc cao nhất	Độ dẫn nhiệt riêng	Khả năng chịu tác động nhiệt
ThO_2	3-7	3050	2500	0,007	Kém
BeO	3-7	2570	1900	0,046	Rất tốt
ZrO_2	3-10	2550	2200	0,005	Tốt
Al_2O_3	3-7	2030	1900	0,014	Tốt
MgO	3-7	2800	1900	0,016	Rất kém
SiO_2	0	1710	1100	0,012	Tốt
TiO_2	3-7	1840	1600	0,008	Kém

Trên hình 6.4 là nguồn bốc bay làm bằng chén ôxyt khó nỏng chảy được cuốn quanh dây điện trở kim loại (W, Mo, hay Ta). Bảng 6.4 trình bày tính chất ổn nhiệt động học của 8 loại oxit khó nóng chảy.

Trong số vật liệu trên chỉ có năm loại (từ trên xuống) đáp ứng yêu cầu, bởi vì năng lượng phân hủy ôxy của chúng tại 2000°C với áp suất hơi cỡ 10^{-12} Torr có giá trị cao. Hai loại oxit cuối không đáp



Hình 6.4. *Chén ôxít kim loại khó nóng chảy dùng nguồn đốt là dây điện trở kim loại W.*

ứng yêu cầu sử dụng làm chén bốc bay là do năng lượng phân hủy ôxy của chúng quá thấp.

SiO_2 tuy có tính ổn nhiệt động học chấp nhận được, nhưng chúng lại dễ nhường ôxy cho kim loại khác (thí dụ Th, Zr, Be) tạo thành vật liệu bền hơn. Khi tiếp xúc với kim loại Al và Mg, SiO_2 dễ dàng nhường ôxy, thậm chí ở nhiệt độ quãng 1000^oC. Các kim loại khác như Ag, Au và Pt tuy có tính chất trơ với SiO_2 nhưng nhiệt độ bốc bay của chúng lại gần hoặc cao bằng nhiệt độ hóa mềm của thủy tinh SiO_2 (thạch anh).

Bảng 6.4. *Độ bền nhiệt của một số oxit khó nóng chảy*

Quá trình phân hủy	Năng lượng tự do (kcal/gam.nguyên tử ôxy)
1/2 ThO_2(rắn) = 1/2Th(rắn) + 1/2O_2(khí)	+111
BeO(rắn) = Be(lỏng) + 1/2O_2(khí)	+100
1/2 ZrO_2(rắn) = 1/2Zr(rắn) + 1/2O_2(khí)	+84
1/2 Al_2O_3(rắn) = 2/3Al(lỏng) + 1/2O_2(khí)	+82
MgO(rắn) = Mg(khí) + 1/2O_2(khí)	+53
SiO_2(rắn) = Si(lỏng) + O_2(khí)	+49
3TiO_2(rắn) = Ti_3O_5(rắn) + 1/2O_2(khí)	+18
NiO(rắn) = Ni(lỏng) + 1/2O_2(khí)	+13

Như vậy, trên thực tế chúng ta chỉ có 5 loại vật liệu có thể sử dụng làm chén bốc bay. Riêng chén Al_2O_3 còn có tên thông dụng là corun. Do giá thành của từng loại chén rất khác nhau, đắt nhất là chén ThO_2, cho nên việc lựa chọn loại chén nào cho phù hợp để bốc bay còn tùy thuộc vào vật liệu bốc bay và môi trường chân không cao hay thấp. Khi bốc bay ở chân không cao, chúng ta có lợi thế về tốc độ bốc bay và độ sạch của môi trường, quãng đường tự do lớn,... Nhưng cũng có nhược điểm kèm theo là sự thăng hoa vật liệu chén lại dễ xảy ra hơn. Thí dụ tại dưới áp suất cỡ 10^{-6} Torr MgO thăng hoa rõ rệt tại 1600-1900^oC, Al_2O_3 -1900^oC và BeO - trong khoảng 1900-2100^oC.

Thực nghiệm cho thấy, sử dụng chén làm nguồn bốc bay chỉ có thể chế tạo các loại màng từ vật liệu có độ hòa tan vào oxit rất thấp hoặc nhiệt độ bốc bay của chúng dưới 1000^oC. Thí dụ các vật liệu tương ứng đó là Co, Fe, Pd, Pt, Rh (nhiệt độ bốc bay 1500 – 2100^oC, không hòa tan vào ThO_2) và As, Sb, Bi, Te, Ca, Mn (nhiệt độ bốc bay dưới 1000^oC).

c) Thuyền graphit

Về tính chất cơ học thì vật liệu graphít có nhiều nét giống oxit khó nóng chảy, cho nên việc gia công nguồn bốc bay từ graphít không dễ như thuyền lá kim loại. Vì độ dẫn điện của graphít rất cao, cho nên có thể sử dụng trực tiếp làm nguồn đốt như ở các trường hợp thuyền lá. Loại thuyền này có thể cung cấp nhiệt độ rất cao, lên trên 2000oC tại áp suất 10-5 Torr. Các tính chất cơ bản liên quan đến kỹ thuật chân không của graphít được trình bày trên bảng 6.5.

Bảng 6.5. *Tính chất của graphít*

Áp suất hơi (Torr) tại:	
1900^oC	10^{-6}
2500^oC	10^{-2}
Khối lượng riêng lý thuyết (g/cm^3)	2,265
Graphít công nghiệp	1,6 - 1,8
Các bon thủy tinh	1,3 -1,5
Graphít tổng hợp	đến 2,26
Điện trở suất, $10^{-3}\Omega.cm$	
Graphít công nghiệp	0,5 - 2,5
Các bon thủy tinh	1 - 5
Graphít tổng hợp	0,5 - 500
Hệ số giãn nở nhiệt, 10^{-6} cm^{-1}	
Graphít công nghiệp	2 - 6
Các bon thủy tinh	2 - 4
Graphít tổng hợp	<1 -10

Graphit công nghiệp thường là mềm và có nhiều lỗ hổng, còn graphit

tổng hợp là vật liệu vừa đặc lại vừa rắn hơn. Gần đây còn có loại thủy tinh các-bon– vật liệu tổng hợp từ polymer. Đây là vật liệu dùng để làm nguồn nóng chảy hợp chất bán dẫn A3-B5, MgF_2 và các teluarit. Tuy nhiên, vật liệu này chưa đáp ứng yêu cầu để chế tạo thuyền bốc bay do nó dễ phân hủy các-bon tại nhiệt độ cao và áp suất thấp. Do vậy, thuyền graphít hiện nay chủ yếu được chế tạo từ vật liệu graphit tổng hợp. Bên cạnh ưu điểm về nhiệt độ cao, độ bền nhiệt, thuyền graphít nào cũng có nhược điểm là dễ phân hủy các-bon, cho nên bốc bay từ chúng dễ nhận được thành phần nhiễm tạp cácbon. Vì thế, sử dụng thuyền graphít để bốc bay cũng còn hạn chế, chỉ nên dùng trong các trường hợp vật liệu bốc bay có chứa thành phần cac-bon, như các chất các-bit.

Gần đây, với mục đích làm sạch các kim loại trong vật liệu cấu trúc nanô, tại Phòng thí nghiệm liên kết của Trường đại học Công nghệ (ĐHQG Hà Nội) và Viện Khoa học Vật liệu (Viện KH&CN Việt Nam) đã sử dụng thuyền graphít làm nguồn đốt nhiệt độ cao. Khi đặt điện áp xoay chiều lên thuyền từ 5 -7 V dòng đốt đạt giá trị cao đến hơn 200 A và nhiệt độ ở vùng trung tâm của thuyền đạt trên $1900^{o}C$. Kết quả cho thấy, sau thời gian ủ 8 giờ trong chân không 10^{-5} Torr tại nhiệt độ này thì hầu hết các kim loại tạp chất như Fe, Ni, Cu trong cấu trúc ống nanô cácbon đã bốc bay hết.

6.2. Bốc bay chùm tia điện tử

Như trên, chúng ta đã nhận thấy rằng tất cả các nguồn bốc bay nhiệt từ thuyền xoắn, thuyền lá, thuyền graphít, chén kim loại và chén sứ nhiệt độ cao, v.v… cũng chỉ sử được trong một số trường hợp nhất định, với thời gian sử dụng không cao . Một trong các nguyên nhân làm cho các nguồn bốc bay như thuyền hay chén kể trên có hạn chế là sự tương tác giữa thuyền hoặc chén với vật liệu gốc. Như vậy, muốn tránh hiện tượng này cần sử dụng nguồn nhiệt, trong đó không có tiếp xúc trực tiếp nào giữa chén hay thuyền với vật liệu gốc. Chùm tia điện tử hội tụ trong chân không là nguồn nhiệt lý tưởng đáp ứng yêu cầu trên. Dưới đây sẽ trình bày những nét cơ bản về nguyên lý hoạt động của chùm tia điện tử và ứng dụng chúng vào kỹ thuật chế tạo vật liệu màng mỏng. Đó là phương pháp lắng đọng màng mỏng

trong chân không dùng chùm tia điện tử hội tụ làm nguồn bốc bay. Phương pháp này được gọi tắt là *bốc bay chùm tia điện tử.*

6.2.1. Ưu điểm của phương pháp

Đặc điểm nổi bật của phương pháp chùm tia điện tử khác với các phương pháp bốc bay nhiệt hay phún xạ catôt là sử dụng năng lượng của chùm điện tử được hội tụ trực tiếp lên vật liệu. Khi chùm tia điện tử năng lượng cao bắn lên vật liệu gốc, do bị dừng đột ngột toàn bộ động năng của chùm điện tử được chuyển thành nhiệt năng làm hóa hơi vật liệu này. Do đó có thể nhận thấy những ưu điểm chính của phương pháp này là:

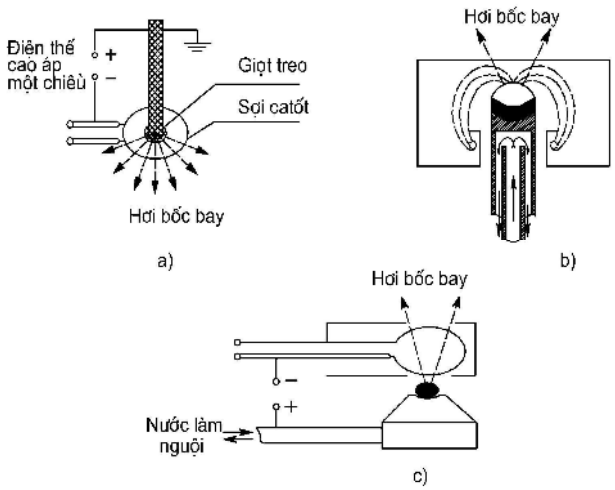
- Môi trường chế tạo mẫu sạch, nhờ có chân không cao;
- Hợp thức hóa học và độ tinh khiết của màng so với vật liệu gốc được đảm bảo do chùm tia điện tử cấp nhiệt trực tiếp cho vật liệu gốc và các phần tử hóa hơi xảy ra tức thì dưới tác dụng nhanh của nhiệt;
- Bốc bay được hầu hết các loại vật liệu khó nóng chảy vì chùm tia điện tử hội tụ có năng lượng rất lớn;
- Dễ điều chỉnh áp suất, thành phần khí và nhiệt độ và dễ theo dõi quá trình lắng đọng;
- Có thể sử dụng rất ít vật liệu gốc (đến 10 mg hoặc ít hơn), cho nên trong các trường hợp cần tiến hành nhiều thực nghiệm để tìm kiếm chế độ công nghệ mới sẽ tiết kiệm đáng kể nguồn vật liệu, nhất là vật liệu quý hiếm.

6.2.2. Cấu hình súng điện tử và vật liệu bốc bay tương ứng

a) Súng điện tử sử dụng anốt là vật liệu bốc bay

Trong phương pháp bốc bay bằng súng điện tử mà anôt chính là vật liệu cần bốc bay, cấu tạo của súng điện tử có đặc điểm là: catôt (sợi phát xạ điện tử) có cấu trúc hình tròn đặt rất gần với vật liệu gốc (đồng thời là anôt). Các điện tử chuyển động theo quỹ đạo thẳng từ catôt hội tụ vào đúng đầu trên của anôt (hình 6.5a). Như vậy, trong trường hợp này, anôt phải là kim loại và được thiết kế sao cho có thể dịch chuyển tịnh tiến với tốc độ đồng bộ với vận tốc bốc bay chính nó. Anôt thường được làm bằng thanh hoặc sợi kim

loại, được đặt vào chính giữa vòng catôt. Bốc bay xảy ra ngay trên đầu của thanh kim loại, đế thường được đặt ở phía trên của catôt. Giọt pha lỏng giữ được trên đầu của anôt là nhờ sức căng bề mặt của nó. Do vậy, trong phương pháp này, khống chế năng lượng chùm tia điện tử cần thật chính xác. Nếu như chùm tia điện tử cung cấp nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của kim loại cần bốc bay thì giọt đó sẽ bị rơi xuống thành chuông. Như vậy, với súng điện tử kiểu này, chỉ có thể bốc bay các vật liệu kim loại mà pha lỏng của chúng có sức căng lớn và áp suất hơi trên bề mặt lớn hơn 10^{-3} Torr tại nhiệt độ nóng chảy. Các kim loại có thể bốc bay bằng phương pháp này là Fe, W, Ni, Ta, Ag, Mo, Pt. Tốc độ bốc bay của chúng thường được khống chế thấp hơn giá trị tính toán từ lý thuyết. Ti và Zr cũng có thể bốc bay bằng cách này nhưng tốc độ bốc bay cần được khống chế thấp hơn nữa.



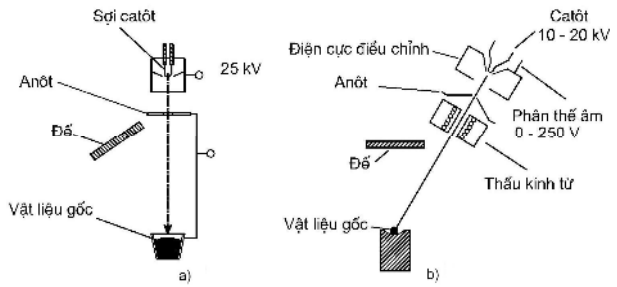
Hình 6.5. *Một trong các khó khăn của công nghệ là thiết*

Ngoài hạn chế về tốc độ bốc bay, phương pháp "giọt anôt" của súng điện tử còn có những hạn chế khác. Một trong các khó khăn của công nghệ là thiết kế cấu hình súng điện tử rất khó phù hợp với độ chính xác của tốc độ dịch chuyển anôt, hơn nữa anôt còn phải được làm nguội bằng đường ống dẫn nước chạy vòng quanh. Thêm vào đó là catôt để trần trong hơi kim loại, chúng dễ dàng tác dụng với nhau, nhất là khi nhiệt độ bốc bay tương đối cao, tạo ra các hơi của hợp chất không mong muốn bay lên làm nhiễm bẩn màng trên đế. Đồng thời catôt cũng nhanh bị ăn mòn bởi các phản ứng với hơi của vật liệu bốc bay, do đó catôt rất nhanh bị phá hủy. Để khắc phục

nhược điểm này, người ta đã lắp thêm các bộ che chắn bảo vệ catôt (hình 6.5b và 6.5c)

b) Súng điện tử với anôt độc lập

Súng điện tử trong trường hợp này được chế tạo gần giống như ống phát tia X. Trong súng có nguồn phát xạ điện tử là giây volfram hình may-xo hoặc hình chữ V với đầu nhọn hướng về phía anôt. Hội tụ chùm tia điện tử thực hiện nhờ điện cực lưới của hệ tĩnh điện là hình trụ bên trong chứa catôt và điện áp của anôt hình đĩa (hình 6.6a). Vùng giữa anôt và chén đựng vật liệu gốc là vùng đẳng thế. Do khoảng cách catôt - anôt không lớn, cho nên áp suất tăng nhờ quá trình phân hủy khí sẽ dẫn đến hiện tượng ion hóa các chất khí còn lại trong chuông, điều này làm cho hội tụ chùm tia điện tử bị kém hẳn đi. Để có chùm tia đi xa và hội tụ tốt hơn, người ta đặt thêm vào súng điện tử một thấu kính từ trường.



Hình 6.6. *Cấu hình súng điện tử với anôt độc lập*
a) Anôt đĩa
b) Anôt có thấu kính từ

Sơ đồ của súng loại này mô tả trên hình 6.6b. Chùm tia điện tử được hội tụ nhờ việc điều chỉnh điện thế âm của lưới và anôt hình côn, đồng thời thay đổi độ lớn của từ trường lăng kính. Với cấu trúc này, chúng ta có vết hội tụ của chùm tia đường kính vào cỡ vài milimét. Súng điện tử kiểu này có khả năng hội tụ chùm tia với mật độ điện tử rất cao, cho nên nó có thể bốc bay các vật liệu khó nóng chảy, thí dụ như BN hoặc Ta, nhiệt độ bốc bay cao hơn 3000°C. Nhược điểm của súng điện tử với anôt độc lập là ở chỗ, điện thế cao áp một chiều thường lớn hơn 10 kV, trong khi súng điện tử dùng vật liệu làm anôt chỉ cần điện áp vài kV. Giống như ống phát tia X, khi điện thế cao trên 10 kV chùm tia điện tử bị hãm trên đường đi của chúng sẽ gây ra phát xạ tia X từ hệ chân không. Theo các số liệu đã biết thì thép không rỉ chỉ

có thể hấp thụ một phần nào đó bức xạ tia X phát ra khi chùm tia điện tử năng lượng cao hơn 10 keV bị hãm trên thành chuông. Vì vậy, đối với hệ chân không này, chuông cần được che chắn bằng các tấm thủy tinh hữu cơ chứa hàm lượng chì tương đối lớn để hấp thụ toàn bộ bức xạ tia X.

c) Súng có chùm tia điện tử quỹ đạo cong

Trong các súng điện tử nêu ở trên thì chùm tia điện tử đều chuyển động theo quỹ đạo thẳng, do đó, hoặc là súng hoặc là đế phải nằm ở vị trí đối diện với nguồn bốc bay. Nhược điểm này có thể khắc phục bằng cách "bẻ" cong quỹ đạo của chùm tia điện tử nhờ việc đưa vào chuông một nam châm điện, mà độ lớn của từ trường điều khiển được bằng dòng điện.

Trên hình 6.7 (phần trên) mô tả sơ đồ nguồn bốc bay chùm tia điện tử, đó là súng điện tử có chùm tia hội tụ 270° trong từ trường, điện tử được gia tốc bởi điện thế cao áp một chiều. Nguyên lý hoạt động của súng điện tử trong trường hợp này hoàn toàn giống như một đèn điện tử ba cực (triôt): catôt là sợi volfram có điện áp cao tới 10 kV, độ phân cực của điện áp so với catôt trên điện cực lưới được điều khiển để chọn lọc các điện tử có cùng tốc độ và hướng bắn ra từ catôt (điện thế lưới đóng vai trò hội tụ chùm tia điện tử). Anôt là toàn bộ thành chuông thép không rỉ, thường được nối đất. Khác với triốt là trong thiết bị chân không còn có nam châm điện tạo ra đường sức của từ trường có hướng song song với sợi catôt (vuông góc với hướng bay ra của điện tử). Bằng cách thay đổi độ lớn của từ trường, có thay đổi quỹ đạo chuyển động của chùm tia điện tử, và do đó, điều chỉnh được vị trí hội tụ của chùm tia lên bề mặt của vật liệu bốc bay. Quỹ đạo bay của chùm điện tử được quyết định bởi hai yếu tố quan trọng là vận tốc ban đầu thoát ra khỏi catôt và độ lớn của từ trường, theo định luật Lorentz:

$$\vec{F} = -q\vec{v} \times \vec{B}. \qquad (6.1)$$

Mật độ dòng điện tử (j_e) sinh ra do phát xạ nhiệt bởi đốt nóng sợi catôt được thể hiện bằng phương trình Richardson:

$$j_e = AT^2 \exp\left[\left(-q\Phi\right)/kT\right]. \qquad (6.2)$$

trong đó:

A là hằng số Richardson,

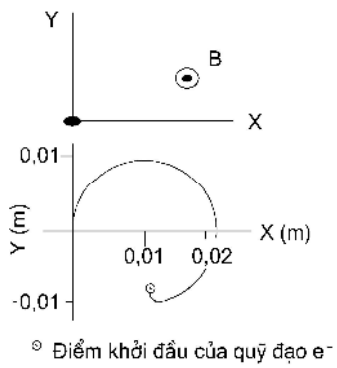
q là điện tích của điện tử,

Φ là công thoát,

T là nhiệt độ sợi đốt (K).

Khi nguồn phát xạ được hoạt động tại mức bão hòa thì dòng catôt cực đại được điều khiển bằng việc lựa chọn dòng đốt. Dưới mức bão hoà, mật độ dòng phụ thuộc vào thế gia tốc. Động năng ban đầu của điện tử phát xạ bằng $kT/2$ và sau đó tăng lên giá trị từ $7 \div 10\,keV$, tương ứng với hiệu điện thế trên catôt $7 \div 10\,kV$.

Từ súng điện tử, chùm tia điện tử bắn ra và hội tụ chính xác vào vật liệu nhờ việc điều khiển độ lớn của dòng điện qua nam châm. Quỹ đạo chuyển động của chùm tia điện tử trong một số trường hợp có dạng cung tròn lớn (3/4 đường tròn), kết quả được minh họa trên hình 6.7 (phần dưới) ứng với trường hợp điện tử phát ra từ phía dưới của sợi catôt. Tuỳ thuộc vào vị trí ban đầu của điện tử đối với sợi phát xạ (sợi catôt) trong điện trường và từ trường, chúng được hội tụ và bắn chính xác vào vật liệu trong chén. Thực tế cho thấy, những điện tử xuất phát từ bên phải sợi phát xạ được điều khiển và hội tụ chính xác vào chén, còn đối với các điện tử nằm ở trên sợi phát xạ hội tụ có phần kém chính xác hơn. Đối với vị trí bên trái sợi phát xạ, các điện tử chuyển động theo quỹ đạo không ổn định, cuối cùng là tiêu tán. Vì vậy, khe hở cho chùm tia cần được cấu tạo sao cho thu được những điện tử bắn vào bia vật liệu đạt hiệu quả cao nhất.



Hình 6.7. *Sơ đồ quỹ đạo chuyển động 270 ^{o} của điện tử trong súng điện tử quỹ đạo cong.*

Chùm tia điện tử được gia tốc trong điện trường có năng lượng cao và hội tụ vào bia vật liệu nhờ tác dụng của điện áp lưới và độ lớn của từ trường điều khiển. Vật liệu trong chén trực tiếp nhận năng lượng của chùm tia điện tử và hóa hơi, rồi lắng đọng lên đế. Đây là phương pháp chế tạo màng mỏng đảm

bảo hợp thức và độ tinh khiết cao. Trên bảng 6.6 liệt kê một số loại vật liệu bốc bay bằng phương pháp chùm tia điện tử cho chất lượng tốt.

Bảng 6.6. *Màng mỏng các chất bốc bay bằng chùm tia điện tử*

Vật liệu	Nhiệt độ nóng chảy (^oC)	Nhiệt độ bay hơi tại P (Torr)			Nét đặc trưng; chiết suất (n)
		10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	
Al	660	677	821	1010	Nóng chảy
Al_2C_3	1400	-	-	~800	n = 2.7
AlN	-	-	-	~1750	Thăng hoa, phân huỷ
Al_2O_3	2045	-	-	1550	n = 1.66
Au	1062	807	947	1132	Màng mềm, bám dính không tốt lắm
Sb_2O_3	656	-	-	~ 300	Thăng hoa n = 2.05
Sb_2S_3	550	-	-	~ 200	Không phân huỷ, n = 3.01
As_2S_3	300	-	-	~ 400	n = 2.8
Ba	710	545	627	735	Hợp kim với chén, nên ép viên, không đặt trong chén.
BaF_2	1280	-	-	~ 700	Thăng hoa n = 1.29
Be	1278	710	878	1000	Dễ bay hơi
BeF_2	800	-	-	~ 200	Thăng hoa, độc hại
Bi_2Se_3	710	-	-	~ 650	Phún xạ
B	2100	1278	1548	1797	Thăng hoa, vật liệu nổ khi lạnh đột ngột

B_4C	2350	2500	2580	2650	Tương tự crôm, bám dính tốt
B_2O_3	460	-	-	~ 1400	n = 1.46
CdSe	1264	-	-	540	Thăng hoa, dễ bay hơi, n = 2.4
CdS	1750	-	-	550	Thăng hoa, n = 2.4
CaF_2	1360	-	-	~ 1100	n = 1.2 – 1.4
CaO-SiO_2	1540	-	-	-	n = 1.61
$CaWO_4$	1620	-	-	-	n = 1.92
C	-	1657	1867	2137	Thăng hoa, n = 1.47
Ce	795	970	1150	1380	Màng dễ bị ôxy hoá
CeO_2	2600	1890	2000	2310	Thăng hoa, n = 2.2 – 2.4
CeF_3	1418	-	-	~ 900	n = 1.63
Ce_2O_3	1692	-	-	-	n = 1.95
Cr	1890	837	977	1157	Thăng hoa, bám dính tốt, tốc độ bốc bay, khá cao
Cr_3C_2	1890	-	-	~ 2000	-
Cr_2O_3	2435	-	-	~ 2000	n = 2.4
Co	1495	850	990	1200	Hợp kim với chén
Cu	1083	727	857	1017	Kém bám dính đế
Cu_2O	1235	-	-	~ 600	Thăng hoa, n = 2.7

Na_3AlF_6	1000	1020	1260	1480	n = 2.34
Er	1497	650	775	930	Thăng hoa
Eu	822	280	360	480	Thăng hoa, độ hoà tan thấp
Eu_2O_3	2056	-	-	~ 1600	Màng sạch và rắn, mất ôxy
Gd	1312	760	900	1175	
Gd_2O_3	2310	-	-	-	n = 1.8
Ga	30	619	742	907	Hợp kim với chén
GaAs	1238	-	-	-	n = 5.64
Ge	937	812	957	1167	n = 4.01
GeO_2	1086	-	-	~ 625	Tương tự SiO hợp thức gần GeO
Hf	2230	2160	2250	3090	-
HfO_2	2812	-	-	~ 2500	n = 2.0
Ho	1470	650	770	950	Thăng hoa
Ho	1470	650	770	950	Thăng hoa
Ni/Cr	1425	-	-	-	Bốc bay chậm
In	157	487	597	742	
In_2O_3	1565	-	-	~ 1200	Thăng hoa, có tính dẫn điện trong suốt
Ir	2459	1850	2080	2380	-
Fe	1535	858	998	1180	Màng mịn và cứng
FeO	1425	-	-	-	Phân huỷ, phún xạ cho chất lượng cao

Fe_2O_3	1565	-	-	-	n = 3.0
La	920	990	1212	1388	Dễ bị cháy khi ở dạng bột
LaB_6	2210	-	-	-	-
LaF_3	1490	-	-	900	Thăng hoa, n = 1.59
La_2O_3	2250	-	-	1400	n = 1.9
Pb	328	342	427	497	Độc. Cần cẩn thận khi khống chế
Li	179	227	307	407	Dễ bị ôxy hoá
LiF	870	875	1020	1180	n = 1.36
Li_2O	1427	-	-	850	n = 1.64
Lu	1652	-	-	1300	-
Mg	651	185	247	327	Thăng hoa, tốc độ bốc bay cao
$MgAl_2O_4$	2135	-	-	-	Khoáng chất tự nhiên
MgF_2	1266	-	-	1000	n = 1.38
MgO	2800	-	-	1300	n = 1.7
Mn	1244	507	572	647	Thăng hoa
Mo	2610	1592	1822	2117	Màng mịn, cấu trúc rắn
Mo_2C	2687	-	-	-	-
Nd	1024	731	871	1062	Không tương tác với Ta
NdF_3	1410	-	-	~ 900	n = 1.61

Nd_2O_3	2272	-	-	~ 1400	n = 1.79
Ni/Cr	1395	847	987	1217	Hợp kim với chén
Ni	1453	927	1072	1262	Bám dính tốt
Nb	2468	1728	1977	2287	Tác dụng với W
NbC	3800	-	-	-	-
Nb_3Sn	-	-	-	-	Đồng bốc bay Nb và Sn
Pd	1550	842	992	1192	Bốc bay nhanh
PdO	870	-	-	575	Phân huỷ
Pr	931	800	950	1150	-
Pr_2O_3	2125	-	-	1400	n = 2.0
Rh	1966	1277	1472	1707	
Sm	1072	373	460	573	-
Sm_2O_3	2350	-	-	-	Thiếu ôxy, màng mềm và sạch
Sm_2S_3	1900	-	-	-	
Sc	1539	714	837	1002	
Sc_2O_3	2300	-	-	~ 400	n = 1.88
Se	217	89	125	170	Độc
Si	1410	992	1147	1337	n = 3.42
SiO_2	1610 - 1710	-	-	~ 1025	n = 1.47
SiO	1702	-	-	850	Thăng hoa, n = 1.6

Ag	961	847	958	1105	Dễ bốc bay
NaCl	801	-	-	530	n = 1.54
NaF	988	-	-	~ 700	n = 1.3
Ni/Fe/ Mo	1410	-	-	-	Bốc bay từ hai nguồn
Ta	2996	1960	2240	2590	Dễ tạo màng
Ta_2O_5	1800	1550	1780	1920	n = 2.0
Tb	1357	800	950	1150	-
Th	1875	1430	1660	1925	Độc, phóng xạ
ThO_2	3050	-	-	~ 2100	n = 1.86
ThF_4	1110	-	-	~ 750	n = 1.52
Tm	1545	461	554	680	Thăng hoa
Sn	232	682	807	997	
SnO_2	1127	-	-	~ 1000	Thăng hoa, n = 2.0
SnSe	861	-	-	~ 400	
Ti	1675	1067	1235	1453	
TiO_2	1640	-	-	~ 1300	n = 2.4
TiO	1750	-	-	~ 1500	n = 2.2
TiN	2930	-	-	-	Phân huỷ ở nhiệt độ cao
Ti_2O_3	2130	-	-	-	Phân huỷ
W	3410	2117	2407	2757	Màng rắn bám dính tốt, cần chân không cao.

W_2C	2860	1480	1720	2120	-
WO_3	1473	-	-	980	Thăng hoa, phân hủy oxy. Nên bốc bay phản ứng trong oxy. n = 1.68
V	1890	1162	1332	1547	Màng dễ bốc bay
VO_2	1967	-	-	~ 575	Thăng hoa, khó nhận hợp thức. Nên bốc bay phản ứng trong oxy.
Yb	824	520	590	690	Thăng hoa
Y	1509	830	973	1157	
Y_2O_3	2680	-	-	~ 2000	Thăng hoa, n = 1.79
Zn	419	127	177	250	Bốc bay rất dễ dàng
ZnO	1975	-	-	~ 1800	n = 2.0
ZnS	1830	-	-	~ 800	Thăng hoa, n = 2.3
Zr	1852	1477	1702	1987	Màng dễ bị ôxy hoá
ZrB_2	3040	-	-	-	-
ZrO_2	2700	-	-	~ 2200	n =2.05

6.3. Bốc bay bằng laze xung

6.3.1. Nguyên lý hoạt động và quá trình vật lý

Bốc bay bằng laze xung (gọi tắt là bốc bay laze) là một phương pháp bốc bay gián đoạn. Khi có chùm tia laze công suất lớn bắn lên bia (vật liệu cần bốc bay) thì pha hơi của vật liệu được hình thành bốc bay một vùng mỏng

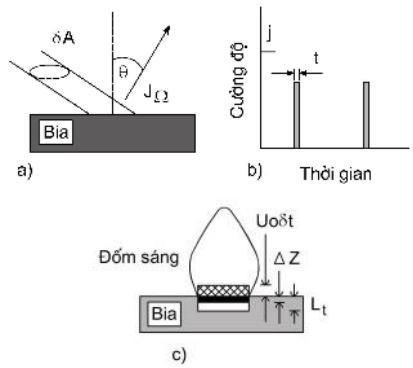
của bề mặt bia. Vùng hóa hơi của bia chỉ sâu khoảng vài trăm đến 1000 A^o. Khi ấy trên bề mặt hình thành một đốm sáng hình khối ellip của pha hơi. Tốc độ đặc trưng của các phần tử bốc bay (bao gồm cả ion và phân tử trung hòa điện tích) đạt giá trị vào khoảng $3 \times 10^5 cm/s$, tương ứng với động năng 3 eV. Tốc độ này phụ thuộc vào khối lượng của phân tử hóa hơi. Tốc độ lắng đọng màng đạt giá trị vào khoảng 8 nm/s.

Trên hình 6.8a và 6.8b, minh họa nguyên lý của phương pháp bốc bay laze. Hình ảnh đốm sáng được nêu trên hình 6.8c. Một trong các laze được sử dụng để bốc bay phổ biến nhất hiện nay là laze excimer KrF, hoạt động tại bước sóng 248 nm. Dưới đây là các thông số chính của laze này:

- Độ dài xung: 25 ns (δt).
- Mật độ công suất: $j \cong 2,4 \times 10^8 W/cm^2$.
- Vùng diện tích chiếu rọi lên bia (δA) $\cong 0,1\ cm^2$.
- Tần số lặp lại (f): 50 Hz.

Như vậy, mật độ năng lượng của laze ($j.\delta t$) vào khoảng $6J/cm^2$. Năng lượng trên một xung là 0,6 J. Công suất liên tục đạt giá trị $2,4 \times 10^7$ W và công suất trung bình là 30 W.

Có thể mô tả bức tranh vật lý của quá trình bốc bay laze như sau. Khi bắn một xung laze lên bề mặt bia (vật liệu cần bốc bay), một phần năng lượng của nó bị phản xạ ngược lại, một phần được bia hấp thụ. Trong khoảng thời gian của độ dài xung, nhiệt được truyền từ bề mặt vào sâu trong bia, độ sâu được quyết định bởi chiều dài khuếch tán nhiệt L_t. Ngoại trừ các bia hấp thụ yếu, chiều dài hấp thụ ánh sáng tia laze là một đại lượng đặc trưng, thường nhỏ hơn độ dài khuếch tán. Vì vậy, thể tích được cấp nhiệt trên bề mặt bia, khi mà năng lượng của tia laze bắn vào bia có hiệu suất cao nhất, có hình dạng của một hình khối ellip. Diện tích thiết diện của nó bằng diện tích hình chiếu (δA) của chùm tia laze và bề dày của nó là L_t (hình 6.8). Bên trong thể tích đó, nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của chất bốc bay, cho nên vùng này bị hóa lỏng.

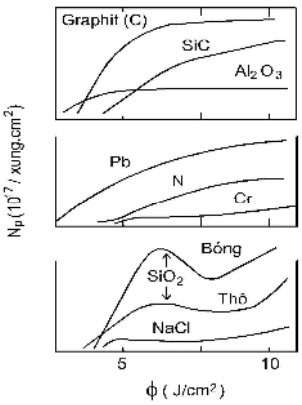


Hình 6.8. *Nguyên lý bốc bay bằng laze xung (bốc bay laze)*
a) Sơ đồ hệ bốc bay;
b) Dạng xung laze;
c) Hình thành đốm sáng ellip và xuyên sâu vào bia của chùm tia laze.

Nếu như năng lượng vẫn được duy trì thì hiện tượng bốc sẽ xảy ra, vì một phần các nguyên tử bên trong thể tích đó đã nhận được nhiệt lượng bốc bay. Do xuất hiện gradient áp suất rất lớn, lớp Knudsen được mở rộng ra thành một hố nông, hướng theo phương vuông góc với mặt bia. Nhiệt độ ban đầu của lớp Knudsen là điểm nóng chảy của bia; pha hơi nguội dần trong quá trình giãn nở đoạn nhiệt, trong khi cũng tại thời điểm đó xảy ra sự tích tụ dòng chảy lớn dần theo hướng vuông góc với bề mặt.

Xung laze có thể gây ra hiệu ứng quang-phát xạ điện tử từ bề mặt bia, đồng thời cũng gây ra hiệu ứng quang-ion hóa trong khối ellip giãn nở trước khi xung laze kết thúc, để hình thành trạng thái plasma. Khi mật độ của đốm pha hơi giảm nhiều thì sự giãn nở đoạn nhiệt cũng dừng tại tốc độ dòng hơi thoát ra. Các phân tử khi đó tiếp tục lắng đọng trên đế theo cơ chế dòng phân tử tự do. Trong kỹ thuật laze, sự bắn phá hay bóc (ablation) bia đòi hỏi mật độ năng lượng của chùm tia laze phải đạt đươc giá trị ngưỡng nhất định. Giá trị ngưỡng này là một hàm phụ thuộc mật độ năng lượng toàn phần. Khi chùm tia có năng lượng vượt ngưỡng thì lượng vật chất bốc bay sau đó phụ thuộc gần như tuyến tính vào năng lượng laze và đạt đến giá trị bão hoà, không

tăng thêm nữa, mặc dù năng lượng của laze vẫn tăng. Đó là trạng thái bão hòa của quá trình bốc bay. Hình 6.9 là đồ thị mô tả hiện tượng này nhận được từ thực nghiệm chế tạo màng mỏng siêu dẫn nhiệt độ cao. Cho đến nay, có hai loại vật liệu được chế tạo bằng phương pháp bốc bay laze nhiều nhất là màng mỏng siêu dẫn nhiệt độ cao YBCO và màng hữu cơ hydroxyapatite canxi, mô phỏng cấu trúc sinh học .



Hình 6.9. *Hàm phụ thuộc năng lượng laze của một số vật liệu bốc bay từ bia: trên cùng loại bia (thạch anh) bề mặt bóng hấp thụ năng lượng laze kém hơn.*

6.3.2. Chế tạo màng mỏng đúng hợp thức

Phương pháp bốc bay laze có ưu điểm vượt trội so với các phương pháp khác là vật liệu để làm bia rất đa dạng và cấu trúc của bia thì lại rất đơn giản: vật liệu bia có thể là đơn chất hoặc hợp chất, một hoặc nhiều thành phần; bia có thể là vật liệu bột, vật liệu đa hoặc đơn tinh thể, viên ép sau khi đã tổng hợp thiêu kết, thậm chí "bia" có thể là chất lỏng. Năng suất bốc bay (số nguyên tử lắng đọng trên một photon) là đại lượng rất nhạy với hình thái học bề mặt bia, cái mà luôn thay đổi theo thời gian sử dụng. Bề mặt bia mà thô, xốp thì hạn chế phản xạ tia laze, do đó hấp thụ năng lượng laze tốt hơn bề mặt nhẵn (như đơn tinh thể chẳng hạn). Nhiều công trình nghiên cứu đã chứng tỏ vật liệu làm bia tốt nhất cho phương pháp bốc bay laze là vật liệu cách nhiệt tốt, với độ khuếch tán nhiệt thấp hơn 10^{-3} cm^2/s và vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh với hệ số hấp thụ trên 10^5 cm^{-1}. Sử dụng chùm tia laze có mật độ dòng càng thấp thì chứng tỏ phương pháp càng ưu việt. Một trong những lợi thế nổi bật của phương pháp bốc bay laze thể hiện ở chỗ, nó tỏ ra có hiệu quả nhất khi chúng ta cần tái hình thành trên màng mỏng các cấu trúc và thành phần hợp thức của vật liệu gốc. Bởi vì, với kỹ thuật laze xung công

suất lớn thì quá trình bốc bay xảy ra rất nhanh, nhanh đến mức sự phân hủy thành phần hóa học của vật liệu "không có" thời gian để xảy ra. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, khi mà các hợp chất chứa phân tử ôxy hay các khí nhẹ khác thì hợp thức hóa học của cấu trúc màng cũng cần được cải thiện. Khi đó, chúng ta sẽ thực hiện bốc bay laze trong điều kiện duy trì áp suất riêng phần của khí phản ứng (thí dụ ôxy, nitơ, …). Phương pháp bốc bay phản ứng dùng laze xung cũng đã được ứng dụng thành công để chế tạo màng mỏng siêu cứng, chất lượng cao như TiN và BN.

Do khả năng truyền xa và kích thước của chùm tia laze rất bé cho nên phương pháp bốc bay laze còn có thể áp dụng để "mạ" các chi tiết cơ khí tinh vi, thí dụ các thành bên trong ống hay hộp rất nhỏ, hoặc bề mặt của các cấu trúc phức tạp mà bằng các phương pháp khác không thể nào thực hiện được.

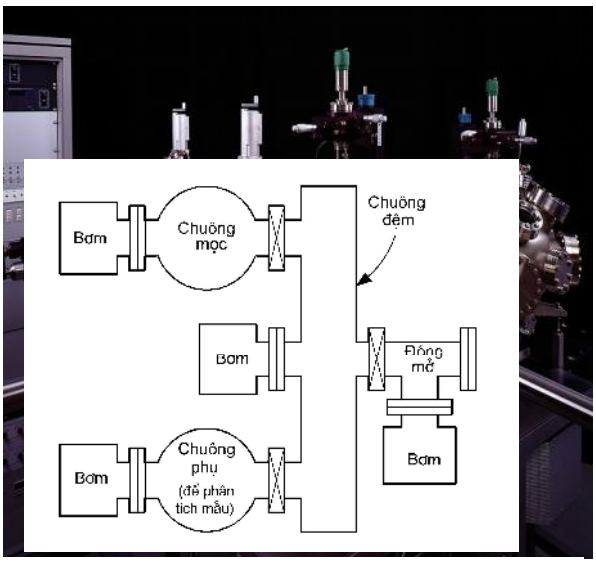
Gần đây xuất hiện một số laze công suất lớn như laze YAG và ArF với các thông số tương ứng là (20 nm, 5Hz, 1J/xung) và (20 nm, 50Hz, 300 nJ/xung) Với mật độ năng lượng cao đến $(5 \times 1010 W/cm^2)$ người ta đã chế tạo được vật liệu các-bon giả kim cương sạch, không còn tạp chất hyđrô. Vì tia laze truyền qua một số vật liệu trong suốt mà không giảm năng lượng, cho nên sử dụng kỹ thuật laze xung còn có thể làm hóa hơi vật liệu lớp phủ trên đế trong suốt. Đó là kỹ thuật *bốc bay ngược*. Tia laze được chiếu qua một mặt của đế, năng lượng được tập trung trên lớp phủ của mặt kia và làm bốc bay lớp phủ này, rồi lại lắng đọng lên trên đế khác đặt đối diện với lớp phủ.

6.4. Epitaxy chùm phân tử (MBE)

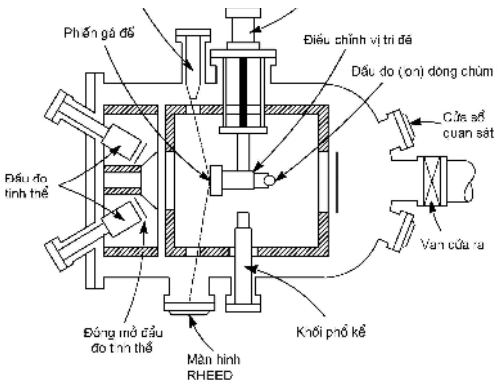
6.4.1. Mô tả thiết bị

MBE (viết tắt từ tiếng Anh: Molecular Beam Epitaxy) dùng để chỉ phương pháp mọc màng bằng chùm phân tử. MBE cho đến nay cũng đã trở thành khái niệm rất quen thuộc không những trong ngành vật lý mà cả trong các lĩnh vực công nghệ khác. Thực chất MBE cũng là phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý, bởi vì để tạo các phần tử ở trạng thái hơi chúng ta cũng dùng phương pháp vật lý. Sau này người ta phát triển phương pháp MBE thành AL-MBE (MBE lớp nguyên tử) để chế tạo vật liệu cấu trúc siêu mạng, vật liệu quang tử cấu trúc nanô.

Hình 6.10 là ảnh một hệ thực nghiệm MBE, sơ đồ được vẽ trên hình 6.11. Hệ này bao gồm hai chuông và hệ van đóng mở. Một chuông để mọc màng (gọi là chuông mọc màng) và một chuông phụ (các thế hệ đầu không có chuông phụ). Cả hai chuông đều được gắn với hệ bơm chân không. Nhờ các van chu trình, có thể đưa vào hoặc lấy ra các mẫu mà hầu như không làm ảnh hưởng đến chân không trong chuông mọc màng.



Hình 6.11. *Sơ đồ hệ thực nghiệm MBE.*



Chuông phụ có úng không để được trong chu bị công nghệ khác. Sơ đồ ch 6.12. Các bộ phận chính của ế, bộ quay và dịch chuyển mẫ t độ của chùm tia, súng nhiễu heo dõi, máy phân tích khối hành phần hóa học của chùm phương pháp phân tích như p IMS), phổ kế điện tử để phân tích hóa học (ESCA), phổ kế điện tử - quang tia X (XPS).

Hình 6.12. *Sơ đồ chuông mọc của hệ MBE.*

Chuông phụ có chứa các công cụ để phân tích bề mặt, mà chúng không để được trong chuông mọc, thiết bị lắng đọng bổ trợ hay các thiết bị công nghệ khác. Sơ đồ chuông mọc màng được vẽ tách riêng trên hình 6.12. Các bộ phận chính của nó bao gồm nguồn cấp chùm phân tử, bộ đốt đế, bộ quay và dịch chuyển mẫu, bộ che chắn chùm tia, đầu đo áp suất và mật độ của chùm tia, súng nhiễu xạ điện tử phản xạ (RHEED) và màn hình theo dõi, máy phân tích khối lượng các hạt (phân tử, nguyên tử, ion, …) và thành phần hóa học của chùm tia. Chuông phụ có thể coi là tổ hợp của các phương pháp phân tích như phổ kế điện tử Auger, khối phổ kế ion thứ cấp (SIMS), phổ kế điện tử để phân tích hóa học (ESCA), phổ kế điện tử - quang tia X (XPS). Ngoài ra, còn có các bộ phận ủ mẫu và súng ion để xử lý bề mặt liên quan, thiết bị còn có các nguồn để lắng đọng hoặc ăn mòn bằng chùm tia ion. Nhờ có bộ che chắn và khống chế chính xác nhiệt độ nguồn, liên quan đến việc phải định lượng dòng hơi nguyên tử hoặc phân tử hướng lên đế là đơn tinh thể (có nhiệt độ đốt nóng một cách thích hợp), quá trình mọc màng bằng MBE có thể thực hiện theo đúng nguyên lý trải từng lớp nguyên tử. Khí làm việc trong hệ thực nghiệm MBE phải có độ tinh khiết rất cao, chân không cũng cần đạt mức siêu cao, đến 10^{-11} Torr. Trong chân không này quãng đường tự do của phân tử trong chuông cũng như trong bản thân chùm tia phân tử có giá trị rất lớn, gấp vài bậc lũy thừa khoảng cách từ nguồn tới đế (thí dụ khoảng cách nguồn-đế là 20 cm, quãng đường tự do có giá trị lớn trong khoảng từ 200 m đến 20 km!).

6.4.2. Chế tạo màng mỏng tinh thể chất lượng cao

Để có thể so sánh các phương pháp hiện đại dùng để chế tạo màng mỏng tinh thể GaAs chất lượng cao, chúng ta xem xét các thông số kỹ thuật của chúng trong bảng 6.7.

Trong phương pháp MBE, tốc độ mọc màng có thể khống chế rất chính xác, vì thế đạt giá trị nhỏ đến 0,6 μm/giờ (nhỏ hơn 2A^o/s). Việc khống chế quá trình mọc được thực hiện chính xác đến từng lớp nguyên tử. Vì thế, bằng phương pháp MBE có thể chế tạo màng mỏng đơn tinh thể, trong khi các phương pháp khác chỉ có thể chế tạo màng với sự kiểm soát bề dày chính xác, còn cấu trúc của vật liệu thì thường là vô định hình hoặc đa tinh thể với nhiều biên hạt.

Hầu hết các vật liệu siêu mạng từ các nguyên tố nhóm III và V (ví dụ Al, Ga, In, As , P và Sb), hay với Si, Ge, các hợp chất nhóm II-VI, nhóm phụ IV-VI và nhiều kim loại khác đã được thực hiện bằng phương pháp MBE. Cũng bằng phương pháp MBE, người ta đã chế tạo thành công các linh kiện tinh vi dùng trong kỹ thuật vi sóng, thông tin quang điện tử, linh kiện tương tự và số hoạt động với tốc độ cao, các vi mạch mật độ lớn, … Có thể thấy trên bảng 6.8 số lượng các hợp chất cấu trúc tinh thể được chế tạo bằng phương pháp MBE là rất lớn. Nó bao gồm hầu hết các cấu trúc từ kim loại, bán dẫn, chất cách điện đến hợp chất hai, ba thành phần, sử dụng các loại đế khác nhau.

Hầu hết các vật liệu siêu mạng từ các nguyên tố nhóm III và V (ví dụ Al, Ga, In, As , P và Sb), hay với Si, Ge, các hợp chất nhóm II-VI, nhóm phụ IV-VI và nhiều kim loại khác đã được thực hiện bằng phương pháp MBE. Cũng bằng phương pháp MBE, người ta đã chế tạo thành công các linh kiện tinh vi dùng trong kỹ thuật vi sóng, thông tin quang điện tử, linh kiện tương tự và số hoạt động với tốc độ cao, các vi mạch mật độ lớn, … Có thể thấy trên bảng 6.8 số lượng các hợp chất cấu trúc tinh thể được chế tạo bằng phương pháp MBE là rất lớn. Nó bao gồm hầu hết các cấu trúc từ kim loại, bán dẫn, chất cách điện đến hợp chất hai, ba thành phần, sử dụng các loại đế khác nhau.

Bảng 6.7. *So sánh thông số công nghệ trong các phương pháp epitaxy*.

	Epitaxy pha lỏng (LPE)	Epitaxy pha hơi		Epitaxy chùm phân tử (MBE)
		CVD	MO-CVD	
Tốc độ mọc (μm/phút)	~ 1	~ 0.1	~ 0.1	~ 0.01
Nhiệt độ mọc (°C)	850	750	750	550
Khống chế bề dày (A°)	500	250	25	5
Độ rộng biên phân cách (A°)	≥ 50	~ 65	< 10	<5
Mật độ tạp chất (cm^{-3})	10^{13}-10^{19}	10^{13}-10^{19}	10^{14}-10^{19}	10^{14}-10^{19}

Độ linh động (77K) 10^5 (cm^2/Vs) (GaAs loại n)	1,5 -2,0	1,5 - 2,0	1,4	1,6

Bảng 6.8. *Các loại màng mỏng tinh thể chế tạo bằng phương pháp MBE*

III-V (Màng : đế)	**II–VI** (Màng : đế)
AlGaAs: GaAs	CdMnTe: CdTe, GaAs
AlGaAs: GaAs, Si	CdS: InP
AlGaSb: GaAs	CdTe: GaAs, InP, InSb
AlSb: GaSb	CdZnS: GaAs
GaAs: GaAs, Ge, Si	CdZnTe: GaAs
GaAsSb:GaAs,InP, InAs, GaSb	HgMnTe: GaAs
GaP: Si, GaP	HgTe: CdTe
GaSb: GaAs, GaSb	HgZnTe: GaAs
InAlAs: InP	ZnMnSe: ZnSe, GaAs
InAlP: InGaP	ZnS: GaP
InAs: GaAs, GaSb	ZnSe: GaAs, InP, Si
InAsSb: GaSb, InSb, GaAs	ZnSeTe: GaAs
InGaAlAs: InP	ZnTe: InP
InGaAlP: GaAs	**Cách điện** (Màng: đế)
InGaAsP: InP	BN: Si
InGaAsSb: GaSb, GaAs	BaF_2: InP, CdTe
InGaP: InAlP	CaF_2: Si, GaAs, InP
InP: InP	$CaSrF_2$: GaAs
InSb: GaAs	LaF3: Si
IV (Màng : đế)	$SrBaF_2$: InAs,InP
Si: Si	SrF_2: GaAs
Ge: Si	**Metals** (Màng : đế)
GeSi: Si	Al: GaAs, InP

IV-VI (Màng : đế)	Ag: InP
PbEuSeTe: PbTe	Au: GaAs
PbSnSe: BaF_2, PbSe, CaF_2	$CoSi_2$: Si
PbS: BaF_2, PbSe	Fe: GaAs
PbSe: BaF_2, PbSe	Mo: GaAs
PbTe: BaF_2	$NiSi_2$: Si
PbYbSnTe: BaF_2, PbTe	Sn: GaAs

Ngày nay, công nghệ MBE được phát triển rất nhanh để đáp ứng nhu cầu chế tạo các linh kiện, mạch tổ hợp IC, các hệ thống điều khiển, m à trong đó vật liệu đều có kích thước nhỏ từ vài đến vài chục nanômét. Công nghệ như vậy gọi là MINATECH (công nghệ micro-nanô).

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Phân biệt các phương pháp chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật chân không:, như bốc bay nhiệt dùng thuyền điện trở và dùng chùm tia điện tử, phún xạ cao áp một chiều và cao tần, bóc tách laser, epitaxy chùm phân tử.

2. Nguyên lý hoạt động của chùm tia điện tử quỹ đạo cong, thiết kế và chế tạo súng điện tử có quỹ đạo 270°: Ưu điểm của súng này và ứng dụng để chế tạo màng mỏng quang học?

3. Sơ đồ cấu tạo của hệ MBE. Vì sao trong phương pháp MBE các bình knudsen đóng vai trò rất quan trong, công nghệ MBE sử dụng để chế tạo các vật liệu và hệ màng mỏng nao?

Chương 7

Phương pháp phún xạ

"Phún xạ" trong tiếng tiếng Anh là "sputtering". Phún xạ cũng thuộc phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý, bởi vì các nguyên tử, cụm nguyên tử hay phân tử được tạo ra bằng cách bắn phá ion – một phương pháp vật lý. Trong phún xạ điốt (phún xạ hai điện cực), nhờ sự phóng điện từ trạng thái plasma, các ion năng lượng cao (thí dụ như ion Ar^+) bắn phá lên bia (vật liệu cần phún xạ). Trong trường hợp này, bia là catôt, dưới tác dụng bắn phá của ion, các nguyên tử bị bật ra khỏi bia, lắng đọng lên bề mặt đế và hình thành lớp màng mỏng (đế đồng thời cũng là anôt). Khi cần tẩy sạch bề mặt thì mẫu được gắn lên catôt đóng vai trò bia, chùm ion năng lượng cao bắn phá lên bề mặt của mẫu làm cho các lớp nguyên tử của tạp chất và một phần nguyên tử ngoài cùng của mẫu bị tẩy, quá trình này gọi là ăn mòn phún xạ. Ngày nay, cả hai quá trình lắng đọng và ăn mòn phún xạ đều được ứng dụng rất rộng rãi trong khoa học kỹ thuật cũng như trong đời sống dân sinh. Trong chương này, sẽ đề cập đến các vấn đề về nguyên lý phóng điện phún xạ và phương pháp chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật phún xạ cao áp một chiều, cao tần và magnetron.

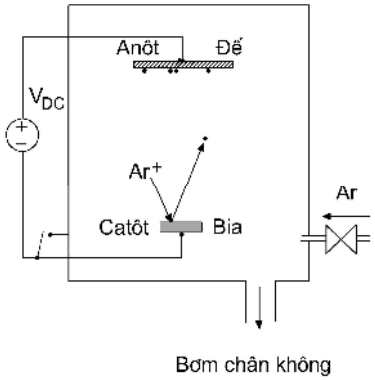
7.1. Lý thuyết về phóng điện phún xạ

7.1.1. Thiết bị và các phương pháp phún xạ

a) Phún xạ cao áp một chiều

Trong phún xạ cao áp một chiều, người ta sử dụng hệ chỉnh lưu điện thế cao áp (đến vài kV) làm nguồn cấp điện áp một chiều đặt trên hai điện cực trong chuông chân không (hình 7.1). Bia phún xạ chính là catôt phóng điện, tuỳ

thuộc vào thiết bị mà diện tích của bia nằm trong khoảng từ 10 đến vài trăm cen-ti-met vuông. Anôt có thể là đế và/hoặc toàn bộ thành chuông chân không. Khoảng cách catôt-anôt ngắn hơn rất nhiều khoảng cách nguồn-đế trong bốc bay chân không và thường là dưới 10 cm. Trong các khí trơ, argon được sử dụng để phún xạ nhiều hơn cả, áp suất của nó được duy trì trong chuông cỡ 1 Torr. Plasma trong trường hợp này được hình thành và duy trì nhờ nguồn điện cao áp một chiều. Cơ chế hình thành plasma giống cơ chế phóng điện lạnh trong khí kém. Điện tử thứ cấp phát xạ từ catôt được gia tốc trong điện trường cao áp, chúng ion-hóa các nguyên tử khí, do đó tạo ra lớp plasma (đó là trạng thái trung hòa điện tích của vật chất mà trong đó phần lớn là các ion dương và điện tử). Các ion khí Ar^+ bị hút về catôt, bắn phá lên vật liệu làm bật các nguyên tử ra khỏi bề mặt catôt. Tuy nhiên, hiệu suất phún xạ trong trường hợp này là rất thấp. Ngày nay phương pháp phún xạ cao áp một chiều mà không sử dụng magnetron hầu như không được sử dụng trong công nghệ chế tạo màng.



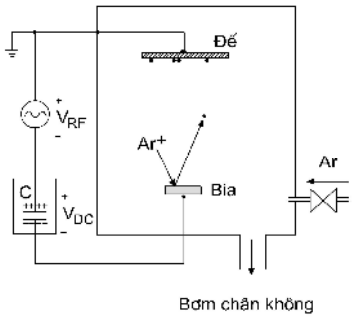
Hình 7.1. *Sơ đồ hệ phóng điện cao áp một chiều (DC-sputter)*

b) Phún xạ cao tần

Thực ra, trong tiếng Anh thuật ngữ này là Radio-Frequency sputtering, nghĩa là phún xạ tần số radio, một dải tần số cao, cho nên chúng ta quen dùng từ cao tần để nói về phương pháp "phún xạ tần số radio". Điện áp đặt trên điện cực của hệ chân không là nguồn xoay chiều tần số từ 0,1 MHz trở lên, biên độ trong khoảng 0,5 đến 1 kV. Trên hình 7.2 là sơ đồ hệ thiết bị phún xạ cao tần có tụ điện làm việc theo cơ chế phóng điện trên đĩa song song. Phổ biến nhất ngày nay là nguồn cao tần có tần số 13,56 MHz. Mật độ dòng ion tổng hợp tới bia trong khoảng 1 mA/cm^2, trong khi biên độ của dòng cao tần tổng hợp cao hơn rất nhiều (có khi lớn gấp một bậc hoặc hơn nữa). Máy phát cao tần được thiết kế chuyên dụng để nâng cao hiệu quả

phún xạ: một tụ điện được ghép nối tiếp nhằm phún xạ được tất cả các loại bia (trong đó có cả bia kim loại). Mạch điện được thiết kế tự bù trừ một cách hợp lý để quá trình truyền năng lượng từ nguồn công suất cao tần sang plasma đạt hiệu suất cao.

Kích thước của chuông sử dụng trong phương pháp này hoàn toàn giống như trong phún xạ cao áp một chiều (trong nhiều trường hợp, người ta thiết kế hệ phún xạ gồm cả hai chức năng phún xạ cao tần và cao áp một chiều để có thể thực hiện đồng phún xạ từ hai nguồn bia có thành phần cấu tạo khác nhau, trong tiếng Anh gọi là "co-sputtering").



Hình 7.2. *Sơ đồ hệ phóng điện cao tần có tụ chặn làm tăng hiệu suất bắn phá ion.*

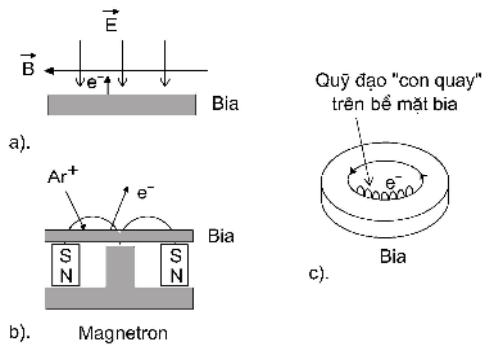
Phún xạ cao tần có nhiều ưu điểm hơn so với phún xạ cao áp một chiều, thí dụ điện áp thấp, phún xạ trong áp suất khí thấp hơn, tốc độ phún xạ lớn hơn và đặc biệt phún xạ được tất cả các loại vật liệu từ kim loại đến oxit hay chất cách điện. Plasma trong phún xạ cao tần được hình thành và duy trì nhờ nguồn cao tần, cũng giống như quá trình ion hóa xảy ra trong phún xạ cao áp. Tuy nhiên, ngày nay phún xạ cao tần riêng biệt cũng không còn được sử dụng bởi hiệu suất phún xạ vẫn còn chưa cao. Người ta sử dụng magnetron để khắc phục nhược điểm này.

c) Magnetron

Magnetron là hệ thiết bị tạo ra phóng điện trong điện trường có sử dụng nam châm. Ngay từ những năm 70 magnetron đã được thiết kế sử dụng trong các hệ phún xạ cao áp và cao tần để tăng tốc độ phún xạ. Magnetron là sự phóng điện tăng cường nhờ từ trường của các nam châm vĩnh cửu (hoặc nam châm điện) đặt cố định dưới bia/catôt (hình 7.3). Như đã mô tả ở phần trên, với cấu hình của điện cực trong cả hai phương pháp phún xạ đều có điện trường vuông góc với bề mặt bia. Nhưng với magnetron chúng ta còn thấy từ trường của các nam châm tạo ra đường sức vuông góc với điện trường (có nghĩa là

song song với mặt phẳng của bia). Vì thế, từ trường được tập trung và tăng cường plasma ở vùng gần bia. Magnetron áp dụng vào trong cả hai trường hợp phún xạ đều có tác dụng nâng cao hiệu suất bắn phá ion, và do đó, tốc độ phún xạ được cải thiện rất nhiều. Nói chung, sự phóng điện magnetron với việc kích thích bằng cao áp một chiều hay cao tần có hiệu suất cao hơn hẳn so với trường hợp phóng điện không dùng bẫy điện tử (nhờ từ trường của các nam châm).

Bây giờ chúng ta xem bẫy điện tử làm việc như thế nào? Cấu hình như mô tả trên hình 7.3 (a, b) tạo ra hiệu ứng cuốn điện tử trong hướng Chúng



Hình 7.3. *Sơ đồ nguyên lý bẫy điện tử bằng từ trường trong hệ phún xạ magnetron.*

$-\vec{E}\times\vec{B}$ ta có một "hiệu ứng Hall", chồng lên dòng cuốn này và có hướng chuyển động quanh bia như những "con quay" (hình 7.3c). Bán kính quỹ đạo (ρ) của con quay được xác định bằng công thức:

$$\rho = \frac{m^{-}v_{\perp}}{qB}, \tag{7.1}$$

trong đó:

m^{-} là khối lượng của điện tử,

$v_{\perp}$ là thành phần vuông góc của tốc độ điện tử đối với đường sức,

B là cảm ứng từ.

Nhìn chung, trong các hệ phún xạ thực, bán kính quỹ đạo có giá trị nhỏ, chỉ khoảng một đến vài milimét. Vì vậy, sự giam hãm điện tử gần bề mặt bia là rất hiệu quả. Các điện tử chuyển động quanh đường sức cho đến khi chúng

$-\vec{E}\times\vec{B}$

bị tán xạ bởi nguyên tử. Trên thực tế, magnetron còn tồn tại một khoảng thời gian ngắn sau khi lực không còn, vì các điện tử vẫn còn bị bẫy sau một số lượt chuyển động vòng quanh. Để hiểu tốt hơn vấn đề magnetron, chúng ta xem xét ví dụ dưới đây.

Ứng dụng. Một magnetron phẳng trong phún xạ cao áp có điện thế trên catôt là 600 V. Tính giá trị của mật độ từ trường cần thiết để bẫy điện tử thứ cấp trong 1 cm bề mặt catôt.

Chúng ta sẽ thấy (xem tiếp ở phần sau) điện thế hiệu dụng ($V_p - v_{cat}$), với V_p là điện thế của plasma, v_{cat} là điện thế catôt, chính là đại lượng sinh ra động năng lớn nhất mà ion có thể có khi va chạm với catôt, nó cũng tương ứng với động năng của điện tử thứ cấp trong điều kiện bỏ qua va chạm khi xuyên qua lớp vỏ (vùng không gian điện tích trên bề mặt catôt) để đi vào trong plasma. Tốc độ của điện tử tính được từ công thức:

$$m^- v_\perp^2 / 2 = q\left(V_p - v_{cat}\right),$$

do đó:

$$v_\perp = \left(\frac{2 \times 1,6 \times 10^{-19} C \times 600V}{9,11 \times 10^{-31} kg}\right)^{1/2} = 1,45 \times 10^7 m/s.$$

Trong hầu hết các trường hợp plasma (sử dụng phún xạ cao áp hoặc cao tần) thì bề dày của lớp vỏ đều nhỏ hơn 1 cm, cho nên có thể lấy giá trị trung bình của bán kính con quay là 0,5 cm (0,005 m). Vậy chúng ta có:

$$B = \frac{m^{-}v_{\perp}}{q\rho} = \frac{9,11\times10^{-31}kg\times1,45\times10^{7}m/s}{1,6\times10^{-19}C\times0,005m} = 165G\,.$$

Giá trị này phù hợp với thực tiễn. Để đạt hiệu suất giam giữ điện tử tốt nhất, người ta đã sử dụng các nam châm có cảm ứng từ cỡ 200 ÷500 G.

■

Magnetron phẳng trong phún xạ cao áp thường làm việc trong áp suất khí argon 0,5 đến 30 mTorr và điện thế từ 300-700 V, mật độ dòng ion trên catôt đạt 4 đến 60 mA/cm^2. Nếu không dùng magnetron điện thế phải nâng cao lên đến 5-7 kV (gấp 10 lần) mà tốc độ phún xạ vẫn chưa đạt giá trị như trong phương pháp magnetron.

Magnetron phẳng trong cao tần làm việc ở điện thế thấp hơn (thường là đến 500 V) so với phún xạ cao tần khi không sử dụng bẫy điện tử. Mặc dù magnetron cao tần chỉ cho hiệu suất bằng nửa hiệu suất của magnetron cao áp một chiều, nhưng nó rất cần thiết để phún xạ các vật liệu cách điện.

d) Các cấu hình phún xạ khác

Ngoài ba kiểu phún xạ nêu trên, trong thực tiễn người ta còn chế tạo các thiết bị phún xạ với cấu hình khác (các bộ phận chính vẫn dựa trên cấu hình của hai loại trước). Trong đó có loại cấu hình sử dụng đến phân thế trên đế để kích thích bắn phá ion và quá trình phủ màng, có loại phóng điện bằng hỗ trợ ion nhiệt, trong đó điện tử thứ cấp được tăng cường từ sợi vonfram đốt nóng.

Phún xạ chùm ion cũng là một cấu hình tỏ ra hữu hiệu trong công nghệ chế tạo màng mỏng. Trong cấu hình này, nguồn ion được thiết kế tách hẳn ra khỏi catôt, làm việc với điện thế phóng điện thấp hơn. Từ nguồn này chùm ion bắn thẳng vào bia với động năng lớn nhất đạt được tương đương năng lượng trong cao áp một chiều.

7.1.2. Mật độ dòng và điện thế trong phún xạ

Trong phần này, chúng ta sẽ xem xét trạng thái plasma trong các hệ phún xạ được sử dụng để chế tạo màng mỏng. Để đo các đại lượng đặc trưng của plasma như nhiệt độ, mật độ dòng của ion và điện tử chúng ta sử dụng đầu dò Langmuir. Vùng điện tích không gian của lớp vỏ plasma hình thành giữa

đầu dò và plasma khối cũng như lớp vỏ của plasma với thành chuông, catôt và anôt cũng được xem xét.

a) Trạng thái plasma trong hệ phún xạ thực nghiệm

Giả thiết rằng áp suất khí argon để phún xạ là 1 Torr. Tại nhiệt độ phòng, dưới áp suất này, khí có mật độ nguyên tử cỡ $3\times10^{16}\,\text{cm}^{-3}$. Mật độ điện tử và ion khi đó lấy gần đúng là $10^{10}\,\text{cm}^{-3}$, tương ứng trường hợp hệ số ion hóa bằng 3×10^{-7}, còn một phần nhỏ khác sinh ra trạng thái "plasma ion hóa kém". Như vậy, trong chuông chân không có ba loại hạt với mật độ đặc trưng bởi nhiệt độ của chúng, đó là các ion, điện tử và phần tử trung hòa điện tích (nguyên tử chưa bị ion hóa). Bình thường các hạt trung hòa có nhiệt độ gần nhiệt độ môi trường (hay nhiệt độ phòng -300 K). Chúng có phân bố năng lượng theo hàm Maxcell-Boltzmann. Đối với các phần tử tích điện, nhiệt độ đặc trưng của chúng cao hơn nhiệt độ môi trường - điều này phản ánh động năng của điện tử và ion cao hơn của nguyên tử. Trong thực tế kỹ thuật phún xạ plasma các nhiệt độ đặc trưng là $T^{+} = 500K$ (nhiệt độ của ion dương) và $T^{-} = 23000K$ (nhiệt độ của điện tử). Khối lượng của điện tử nhỏ hơn rất nhiều khối lượng của ion (cụ thể là khối lượng của điện tử chỉ bằng 1/73000 khối lượng của Ar^{+}), cho nên chúng rất linh động. Vì điện tử linh động hơn, cho nên, trong khoảng thời gian giữa các va chạm chúng có khả năng nhận động năng từ điện trường đặt trên hai điện cực tốt hơn so với ion. Động năng trung bình cao hơn, khiến chúng có nhiệt độ cao hơn. Dưới đây là một thí dụ về trạng thái plasma trong một hệ phún xạ với các tính chất đặc trưng cơ bản:

- Khí Argon (trọng lượng nguyên tử 39,948 đvnt).
- Các hạt điện tích là Ar^{+} và điện tử (khối lượng e^{-}: 5,49 x 10^{-4} đvnt).
- Mật độ tương ứng:

$$n^{+} = n^{-} = 10^{10}\,cm^{-3},$$

$$n = 3\times10^{16}\,cm^{-3}.$$

- Áp suất: 0,93 Torr (≈ 1 Torr).
- Sử dụng đường kính của nguyên tử argon (thay vì ion) là 3,83 A°, quãng đường tự do tính được bằng 0,051 mm.

– Các nhiệt độ đặc trưng:

$$T = 300K,\ T^{+} = 500K \text{ và } T^{-} = 23000K.$$

– Tần suất va chạm:

$$z^{+} = 1,28 \times 10^{14} cm^{-2} s^{-1}$$

$$z^{-} = 2,35 \times 10^{17} cm^{-2} s^{-1}$$

– Mật độ dòng tương ứng:

$$+qz^{+} = 2,05 \times 10^{-5} A.cm^{-2}.$$

$$-qz^{-} = 3,76 \times 10^{-2} A.cm^{-2}.$$

– Trạng thái plasma: plasma khối (trong lòng plasma tổng điện tích dương luôn bằng tổng điện tích âm) có vùng điện tích không gian (lớp vỏ) cách bề mặt các điện cực, các vật đặt trong chuông và thành chuông.

– Plasma khối có độ dẫn điện tốt.

Để hiểu các thông số trên, chúng ta xem xét ví dụ dưới đây.

Ứng dụng. Giả sử có một ion argon trong từ trường tần số radio biên độ 5V/cm tại 13,56 MHz.

1. Tính gia tốc, vận tốc và biên độ dao động của ion, cho rằng không có va chạm với các hạt khác.

Vì các đại lượng này đều có dạng hình sin, chúng ta tính biên độ của chúng. Sử dụng định luật II Niutơn, gia tốc bằng lực chia cho khối lượng, biên độ gia tốc của ion đó là:

$$a_0^{+} = \frac{qE_0}{m^{+}} = \frac{1,6 \times 10^{-19} C \times 500V/m}{40 \times 1,66 \times 10^{-27} kg} = 1,2 \times 10^{9} m/s^2.$$

Tích phân đại lượng gia tốc theo tần số chúng ta nhận được biên độ của vận tốc:

$$v_0^{+} = \frac{a_0^{+}}{\omega} = \frac{1,2 \times 10^{9} m/s^2}{2\pi \times 13,56 MHz} = 14 m/s.$$

Tiếp theo, tích phân lần nữa chúng ta sẽ nhận được biên độ dao động:

$$x_0^{+} = \frac{v_0^{+}}{\omega} = \frac{14 m/s}{2\pi \times 13,56 MHz} = 1,7 \times 10^{-7} m.$$

2. Trong điều kiện áp suất 10^{-2} Torr thì giả thiết không có va chạm có hợp lý không?

Từ chương 2, quãng đường tự do của ion argon tại áp suất trên tính được là 0,8 cm, giá trị này lớn gấp nhiều lần biên độ dao động (cụ thể là 4700 lần), do đó giả thiết trên hoàn toàn hợp lý và có ý nghĩa thực tế.

3. Nhiệt độ của bộ phận ion có bão hòa bởi điện trường này không?

Nhiệt độ đo bằng năng lượng trung bình của các hạt, chúng ta tính tốc độ căn quân phương của ion argon:

$$\frac{v_0^+}{\sqrt{2}} = 10 m/s.$$

Trong khi đó, tốc độ trung bình của argon trung hòa tại nhiệt độ phòng là $(8kT/\pi m)^{1/2}$ bằng 400 m/s. Như vậy điện trường có hiệu ứng không lớn lắm đối với nhiệt độ của các ion.

4. Tính tốc độ của điện tử và nhiệt độ hiệu dụng của "khí" điện tử.

Biên độ vận tốc căn quân phương (v_{rms}) của điện tử lớn hơn gấp 73000 lần so với biên độ vận tốc ấy của Ar^+, cho nên:

$$v_0^- = 73000 \times 14 m/s = 10^6 m/s,$$

$$v_{rms} = \frac{v_0^-}{\sqrt{2}} == 7,3 \times 10^5 m/s.$$

Để tính nhiệt độ của khí điện tử, chúng ta tìm năng lượng trung bình của chúng:

$$E_{rms} = \frac{m^- \left(v_{rms}^-\right)^2}{2} = 2,4 \times 10^{-19} J$$

Sử dụng công thức đã biết, $E_{rms} = 3kT^-/2$, chúng ta có:

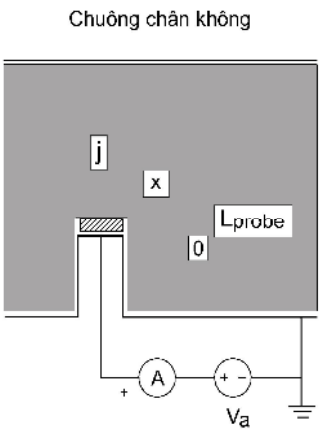
$$T^- = \frac{2E_{rms}}{3k} = \frac{2 \times 1,2 \times 10^{-19} J}{3 \times 1,38 \times 10^{-23} J/K} = 11600 K$$

(Chúng ta đã bỏ qua sự sai khác không đáng kể về các tốc độ trong động học chất khí).

■

b) Đầu dò Langmuir lý thuyết

Mật độ và nhiệt độ của ion và điện tử về nguyên tắc có thể đo được bằng đầu dò Langmuir. Sơ đồ hệ đo được vẽ trên hình 7.4. Đầu dò làm bằng kim loại được đưa vào trong lòng plasma trong trường hợp phún xạ cao áp một chiều và đặt phân thế so với đất theo như mong muốn. Nói chung, trong hệ phún xạ thì cả thành chuông và anôt đều nối đất. Dùng đầu dò phẳng để có diện tích hiệu dụng không đổi. (đối với đầu dò hình trụ diện tích hiệu dụng của nó có thể thay đổi phụ thuộc vào điện trường áp đặt). Trong vật lý plasma, việc hiểu đặc trưng dòng-thế (von-ampe) của đầu dò mang tính cốt yếu. Bởi vì, để xác định các thông số của plasma chúng ta cần hiểu rõ quá trình tương tác của plasma với tất cả các vật thể đặt trong và tiếp xúc với plasma, kể cả catôt và anôt.



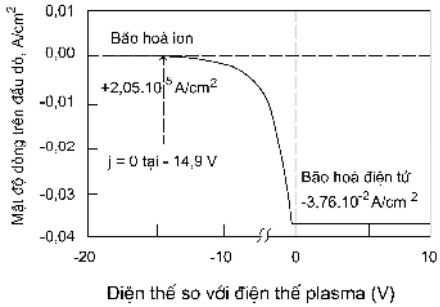
Hình 7.4. *Đo các thông số của plasma bằng đầu dò Langmuir trong hệ phóng điện cao áp một chiều.*

Khi có ion dương va chạm với đầu dò thì dòng điện dương sẽ đi qua nó, ngược lại khi có điện tử bay tới thì có dòng điện âm đi qua. Trong trường hợp có một ion va chạm, ngay lập tức nó bị trung hòa điện tích bởi một điện tử của kim loại, để phục hồi thành nguyên tử. Hiệu ứng này nhận biết được bởi sự xuất hiện dòng dương trên đầu dò. Mặt khác, trong trường hợp điện tử bay tới đầu dò, chúng có thể vào sâu trong kim loại để chuyển động tiếp ra mạch ngoài. Hiệu ứng này được thể hiện ở dòng âm đi qua đầu dò.

Mật độ dòng lý thuyết của đầu dò phụ thuộc vào điện áp được trình bày trên hình 7.5. Các đại lượng cơ bản là điện thế đặt trên đầu dò (v_a) và điện thế của plasma (V_p). Khi đặt đầu dò như thế sẽ xuất hiện dòng âm tổng hợp đi

$$v_{av} = \left(8kT / \pi m\right)^{1/2}$$

qua đầu dò về đất. Điều này rất quan trọng, nó làm cơ sở để hiểu biết hành vi của trạng thái plasma trong kỹ thuật phún xạ. Chúng ta lại thấy rằng, tần suất va chạm của ion và của điện tử rất khác nhau: tần suất va chạm của ion là $n^{+}v_{av}^{+}/4$ và của điện tử là $n^{-}v_{av}^{-}/4$ với tương ứng cho từng loại hạt (như đã biết trong lý thuyết động học chất khí). Cho dù điện tử và ion có cùng nhiệt độ, nhưng vì khối lượng của điện tử nhỏ hơn rất nhiều của ion, cho nên chúng ta có $v_{av}^{-} \gg v_{av}^{+}$, nếu tính đến khác biệt về nhiệt độ nữa thì bất đẳng thức này càng đúng hơn. Trong trường hợp plasma nêu trên thì tần suất va chạm của điện tử (z^{-}) là $2,35\times10^{17}cm^{-2}s^{-1}$ và của ion (z^{+}) là $1,28\times10^{14}cm^{-2}s^{-1}$.



Hình 7.5. *Dòng bão hòa điện tử và ion trong đầu dò Langmuir*

Có một tính chất quan trọng nữa là biên phân cách đầu dò/plasma có tính chỉnh lưu điện, tính chất này xảy ra bởi vì v_a khác V_p không nhiều. Phụ thuộc vào giá trị khác nhau ấy, một trong hai loại hạt tải sẽ bị đẩy khỏi đầu dò. Nếu $v_a \rangle V_p$, ion dương sẽ bị đẩy. Khi đó dòng ion qua đầu dò bị giảm bởi hệ số Boltzmann, $\exp\left[-q\left(v_a - V_p\right)/kT\right]$, mặt khác dòng điện tử cũng không tăng, mà lại giữ nguyên tại tần suất va chạm z^{-}. Trường hợp ngược lại ($v_a \langle V_p$) cũng có hiệu ứng dòng điện tử qua đầu dò giảm, mà dòng ion cũng không tăng. Hai mật độ dòng lý tưởng đạt bão hòa khi đặt điện thế phân cực âm và dương với giá trị lớn. Mật độ dòng bão hòa sẽ tương ứng bằng các dòng điện tử hoặc ion riêng biệt (nhân với $\pm q$).

Đầu dò trong trường hợp không có dòng đi qua gọi là đầu dò nổi, lúc này xuất hiện một điện thế nổi $V_f \langle V_p$. Cơ chế của hiệu ứng này như sau. Vì có va chạm điện tử dư, đầu dò trở nên tích điện âm, làm giảm điện thế tĩnh trên nó. Điều này làm trễ các va chạm điện tử tiếp theo và trong điều kiện dòng

tổng qua đầu dò dần về 0 thì đầu dò được đưa lên trạng thái đỉnh điểm (trạng thái dừng). Có hai trường hợp:

– Khi $V_f \langle v_a \langle V_p$ đầu dò ở trong chế độ trễ điện tử. Cho là chúng tuân theo phân bố năng lượng Maxcell, thì mật độ đi qua đầu dò giảm theo hàm mũ, $\exp\left[-q\left(V_p - v_a\right)/kT^-\right]$. Kể cả đóng góp của ion, chúng ta có mật độ dòng lý tưởng $(j_{\langle,lt})$ khi điện thế áp đặt nhỏ hơn V_p là:

$$j_{lt\langle} = qz^+ - qz^- \exp\frac{-q\left(V_p - v_a\right)}{kT^-}. \qquad (7.2)$$

Công thức này có thể áp dụng để tính nhiệt độ của điện tử (xem ở phần sau). Có thể nhận được biểu thức phân bố năng lượng của điện tử bằng cách vi phân biểu thức $J_\langle\left(v_a\right)$ theo v_a. Từ công thức (7.2) nhận đươc mật độ dòng lý tưởng trong chế độ bão hòa ion bằng qz^+ (tức là bằng $2{,}05\times10^{-5}\,A/cm^2$).

– Khi $V_f \langle V_p \langle v_a$, tương tự chúng ta có:

$$j_{lt\rangle} = -qz^- + qz^+ \exp\frac{-q\left(v_a - V_p\right)}{kT^+}. \qquad (7.3)$$

Mật độ dòng lý tưởng trong chế độ bão hòa điện tử bằng $-qz^-$ (tức là bằng $-3{,}76\times10^{-2}\,A/cm^2$).

Như vậy, từ hai phương trình (7.2) và (7.3) có thể vẽ đường đặc trưng $j - v_a$ lý thuyết. Kết quả được trình bày trên hình 7.5. Trong cùng một hệ trục tọa độ thì đường cong theo phương trình (7.3) ứng với trường hợp $v_a \rangle V_p$ không thể hiện rõ sự thay đổi trước trạng thái bão hòa của điện tử như trường hợp của ion.

Tóm lại, trong phần này chúng ta có ba kết luận chính là:

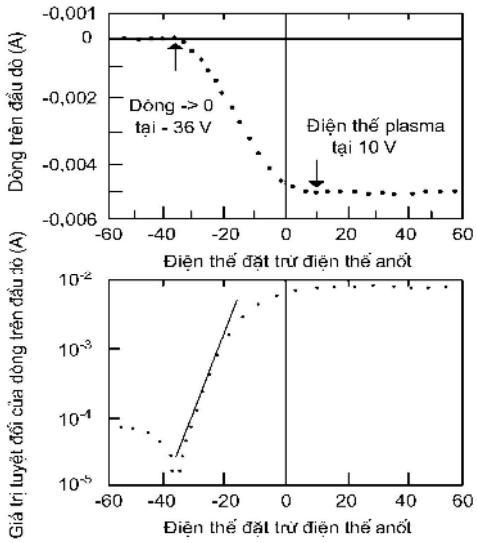
- Đầu dò Langmuir có tính chỉnh lưu điện.
- Mật độ dòng đi qua đầu dò được xác định bởi sự chênh lệch điện thế đặt trên đầu dò (v_a) và điện thế của plasma (V_p).
- Đặc trưng von-ampe lý thuyết có ba chế độ: bão hòa ion tại các giá trị điện thế phân cực âm so với V_p; bão hòa điện tử tại giá trị điện thế phân cực dương so với V_p; và chế độ trễ điện tử tách khỏi bão hòa ion ($V_p = 0$).

Chế độ trễ ion thực tế có tồn tại khi $v_a \rangle V_p$ nhưng vì hiệu ứng này rất yếu, cho nên không phát hiện được trên đồ thị cả lý thuyết lẫn thực nghiệm.

Cũng cần nhấn mạnh một điều quan trọng nữa là những quá trình vận chuyển dòng (ion và điện tử) mà chúng ta vừa nghiên cứu cho trường hợp đầu dò Langmuir lý tưởng cũng được áp dụng đối với các vật khác đặt trong chuông như bia phún xạ, đế, catôt, anôt và thành chuông, ngoại từ khái niệm mới về mật độ dòng tăng cường mà chúng ta sẽ xem xét dưới đây. Trong mục 7.1.3, chúng ta sẽ sử dụng kiến thức về đầu dò Langmuir để phân tích phân bố điện thế phóng điện một chiều và suy rộng ra cho trường hợp phóng điện cao tần ghép tụ điện.

c) Đặc trưng của đầu dò Langmuir thực nghiệm

Từ thực nghiệm về phóng điện lạnh một chiều đã nhận được đặc trưng von-ampe của đầu dò Langmuir (hình 7.6). Đầu dò được phân thế so với anôt nối đất. Các kết quả nhìn chung là giống với lý thuyết. Tuy nhiên, cả hai dòng bão hòa đều thay đổi không nhiều khi phân thế đầu dò thay đổi. Dòng bão hòa điện tử đạt khoảng $-5mA$ đối với diện tích đầu dò $0{,}18cm^2$, tức là ứng với mật độ dòng điện tử $\approx 28mA/cm^2$ - một giá trị khá phù hợp với mật độ dòng điện tử trong đầu dò lý thuyết ($\approx 38mA/cm^2$). Trong khi đó, dòng bão hòa ion đạt được giá trị $\approx 50\mu A$ tương ứng với mật độ dòng là $\approx 0{,}28mA/cm^2$. Giá trị này rất lớn, gấp 14 lần giá trị mật độ dòng bão hòa ion trong đầu dò lý thuyết. Mật độ dòng bão hòa ion tăng mạnh như vậy là rất quan trọng đối với thực tiễn phún xạ, điều này sẽ được đề cập kỹ hơn ở phần dưới đây.



Hình 7.6. *Đường cong thực nghiệm nhận được khi đo dòng điện tử và ion trên đầu dò Langmuir.*

d) Mật độ dòng ion tăng cường

Trong công nghệ chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật phóng điện phún xạ, một trong các thông số quan trọng và có ý nghĩa thực tiễn nhất là khả năng bắn phá catôt (bia) của các ion. Trên thực tế, mật độ dòng ion qua catôt nhận được từ thực nghiệm đạt giá trị xấp xỉ $1\text{mA}/\text{cm}^2$, chứ không phải nhỏ như giá trị lý thuyết tính từ qz^+ đối với đầu dò Langmuir lý tưởng $\approx 20,5\mu mA/cm^2$. Hiện tượng tăng mật độ dòng cũng nhận được đối với đầu dò Langmuir thực nghiệm, nó thể hiện như mật độ dòng ion bão hòa. Điều này được giải thích là do các ion bị đẩy khỏi điện cực có điện thế thấp hơn điện thế của plasma. Lực hấp dẫn trên các ion đã sinh ra mật độ dòng ion "thu gom" đạt giá trị cao hẳn lên so với dòng sinh ra bởi va chạm đơn thuần qz^+. Các kết quả thực nghiệm đã chứng minh biểu thức của mật độ dòng ion tăng cường có dạng dưới đây:

$$j_{ion} = qn^- \sqrt{\frac{k\left(T^+ + T^-\right)}{m^+}}.$$

(7.4)

Phương trình trên chỉ đúng khi vận tốc ion tiệm cận lớp vỏ plasma (với điện cực) đạt giá trị tối thiểu nhất định.
Áp dụng công thức (6.4) cho trường hợp trạng thái plasma thực, từ các đại lượng:

$$q = 1,6\times10^{-19}C;\ n^- = 10^{10}cm^{-3};$$
$$T^+ = 300K;\ T^- = 23000K;\ m^+ = 40\times1,66\times10^{-27}kg.$$

Chúng ta có thể tính được giá trị của mật độ dòng ion, $j \approx 0,35mA/cm^2$ - giá trị mật độ dòng phù hợp với kết quả thực nghiệm.
Vì vậy, đối với plasma trong thực tế phún xạ catôt cao áp, trong các biểu thức về mật độ dòng qua đầu dò hay các điện cực khác hệ số qz^+ sẽ được thay bằng j_{ion}:

$$j_{\langle} = j_{ion} - qz^- \exp\frac{-q\left(V_p - v_a\right)}{kT^-}, \tag{7.5}$$

và

$$j_{\rangle} = -qz^- + j_{ion}\exp\frac{-q\left(v_a - V_p\right)}{kT^+}. \tag{7.6}$$

Lúc này điện thế nổi được xác định khi dòng tổng qua đầu dò bằng 0. Điều này có thể thực hiện bằng cách cho giá trị mật độ dòng điện tử (sau khi đã bỏ bớt hệ số Boltzmann) bằng mật độ dòng ion tăng cường. Chúng ta có:

$$V_p - V_f = \frac{kT^-}{q}\times\ln\left(\frac{qz^-}{j_{ion}}\right). \tag{7.7}$$

Thí dụ, tính điện thế nổi đối với plasma thực tế với mật độ dòng tăng cường như trên. Áp dụng công thức (7.7):

$$V_p - V_f = \frac{1,38\times10^{-23}\times23000}{1,6\times10^{-19}}\ln\left(\frac{37,6}{0,35}\right) = 9,3V.$$

Như vậy, giá trị V_f thấp hơn V_p là 9,3V.

Bây giờ chúng ta xác định điện thế của plasma. Trong đặc tr ưng von-ampe của đầu dò lý thuyết, điểm gãy khúc của đường cong xảy ra tại $v_a = V_p$. Điện thế plasma không đơn giản chỉ tính từ các thông số của trạng thái ion và điện tử bão hòa, mà nó cần phải được xác định từ giá trị dòng và thế đòi hỏi để duy trì plasma. Trong mục 7.1.3, chúng ta sẽ xem xét điều này xảy ra như thế nào đối với phóng điện trong phún xạ cao áp một chiều.

Ứng dụng. Dựa trên số liệu thực nghiệm trên hình 7.6, xác định các thông số, như điện thế plasma, điện thế nổi, nhiệt độ điện tử và plasma, mật độ điện tử và nhiệt độ của chúng.

Mặc dù điểm gãy của đường cong ở phần điện thế dương không được rõ như lý thuyết, từ điểm có điện thế bằng 10 V chúng ta thấy dòng bắt đầu tăng từ trạng thái bão hòa. Do vậy có thể coi điện thế plasma bằng +10 V. Điện thế nổi bằng -36V so với anôt nối đất (tại điểm có dòng bão hòa bằng 0). Sử dụng lý thuyết đầu dò Langmuir trong, nhiệt độ của điện tử được xác định từ đường của phụ thuộc $\ln\left[j_{\langle} - j_{ion}\right]$ vào $(V_p - v_a)$ ở chế độ trễ điện tử, phụ thuộc này là hàm tuyến tính. Do đó tính được nhiệt độ điện tử,

$$T^{-} = \frac{q}{k\left[d\ln(j)/dv\right]} = 47840K.$$

Mật độ điện tử được tính từ biểu thức mật độ dòng bão hòa điện tử tại nhiệt độ trên:

.

$$-qz^{-} = -qn^{-}\left(kT^{-}/2\pi m^{-}\right)^{1/2} = 5{,}1\times 10^{9}\,cm^{-3}$$

Xác định nhiệt độ của ion trực tiếp từ biểu thức của lý thuyết đầu dò Langmuir là không thể. Tuy nhiên, với giả thiết $n^{+} = n^{-}$ (Điều này phù hợp thực tiễn) chúng ta có thể tính nhiệt độ ion từ ph ương trình (6.4):

$$T^{+} = \left(\frac{m^{+}}{k}\right)\times\left(\frac{j_{ion}}{-qn^{-}}\right)^{2} - T^{-} = 8813K.$$

■

e) Lớp vỏ đầu dò

Như trên đã định nghĩa lớp vỏ plasma là vùng điện tích không gian (trong đó mật độ điện tích khác không) bao quanh cá c vật dẫn điện đặt trong plasma

$$\nabla^{2}V = \frac{-\rho}{\varepsilon_0},$$

và ngăn plasma khỏi thành chuông chân không (xem mô hình trên hình 7.4). Chúng ta xác định bề dày của lớp vỏ đầu dò. Muốn vậy, cần giải phương trình vi phân Poisson. Phương trình này mô tả sự biến thiên của điện thế tĩnh điện bên trong lớp vỏ dưới ảnh hưởng của mật độ điện tích cục bộ, nó có dạng:

(7.8)

trong đó: ε_0 là hằng số điện môi của chân không , ∇^2 là toán tử Laplace. Trong trường hợp điện thế đầu dò rất gần với V_p thì chiều dài Debye có thể đặc trưng cho bề dày của lớp vỏ plasma-đầu dò. Điều này nhận được từ lời giải gần đúng của phương trình Poisson, trong đó chúng ta cho rằng sự khác biệt về điện thế theo chiều dày lớp vỏ là rất nhỏ so với kT^+ (và do đó càng rất nhỏ so với kT^-). Khi điện thế cục bộ nhỏ hơn V_p, thì mật độ ion được tăng cường và mật độ điện tử bị giảm, chúng được tính từ hệ số Boltzmann:

$$n^+(x) = n^+ \exp\frac{q\left(V_p - V(x)\right)}{kT^+}, \tag{7.9}$$

và

$$n^-(x) = n^- \exp\frac{-q\left(V_p - V(x)\right)}{kT^-}, \tag{7.10}$$

trong đó : x là khoảng cách tính từ đầu dò (xem hình 7.4).
Mật độ điện tích khi đó được tính bằng tích $q \times \Delta n$:

$$\rho(x) = q\left[n^+ \exp\frac{q(V_p - V)}{kT^-} - n^- \exp\frac{-q(V_p - V)}{kT^-}\right]. \tag{7.11}$$

Chiều dài Debye nhận được từ lời giải gần đúng của phương trình Poisson, sử dụng $\exp(x) = 1 + x$, ta có:

$$\rho(x) = qn^+\left[\frac{q(V_p - V)}{kT^+} + \frac{q(V_p - V)}{kT^-}\right] = \frac{q^2 n^+\left(V_p - V\right)}{kT'}, \tag{7.12}$$

trong đó: $T' = T^+T^-/(T^+ + T^-)$ và cho rằng mật độ ion và mật độ điện tử trong lòng plasma bằng nhau.

Thay vào phương trình (7.8) chúng ta có phương trình Poisson theo một biến số x, như sau:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{-q^2 n\left[V_p - (V_x)\right]}{\varepsilon_0 kT'} \equiv \frac{\left(V_p - V\right)}{L_d^2}, \tag{7.13}$$

với L_d là chiều dài Debye, tính bằng công thức:

$$L_d = \left(\frac{\varepsilon_0 kT'}{q^2 n^+} \right)^{1/2}. \quad (7.14)$$

Đối với thực nghiệm trên, chiều dài Debye xác định từ công thức (7.14) bằng 15,4 μm. Giải phương trình (7.13) với các điều kiện biên: (i) $V = V_p$ tại x = ∞ (vì kích thước plasma vào khoảng vài centimét, cho nên chiều dài Debye là quá bé so với kích thước này); (ii) $V = v_a$ khi x =0, chúng ta tìm được hàm số của điện thế trong lớp vỏ plasma phụ thuộc khoảng cách từ đầu dò, như sau:

$$V(x) = \nu_a + (V_p - \nu_a)\left(1 - \exp\frac{-x}{L_d}\right). \quad (7.15)$$

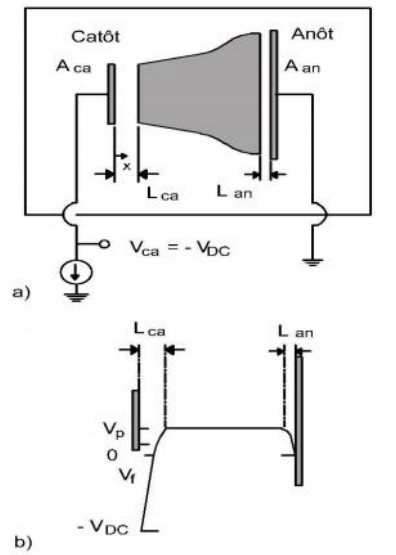
7.1.3. Phóng điện phún xạ

Trong phần này, chúng ta sẽ đề cập đến hai vấn đề chính:

i) Giải thích điện thế tĩnh điện của phóng điện phún xạ một chiều (hình 7.7),

ii) Áp dụng kết quả đối với phóng điện một chiều vào trường hợp phún xạ cao tần.

Qua đó, chúng ta xác định chiều dày lớp vỏ trong cả hai trường hợp.



Hình 7.7. *Sơ đồ plasma khối và các lớp vỏ trong phóng điện một chiều (a) và phân bố điện thế trong các lớp vỏ: điện thế trong lớp vỏ catốt phân cực mạnh, còn trong lớp vỏ anôt gần như bằng 0.*

a) Mô hình phóng điện một chiều

Như đã biết, biên phân cách plasma-đầu dò Langmuir có tính chất chỉnh lưu điện thế, giống như một điốt. Do đó, đối với mạch điện trong đó có catôt, anôt và plasma, chúng ta có thể vẽ mạch tương đương như trên hình 7.8a. Catôt là điện cực thu hút cation (ion dương) từ plasma, trong khi đó anôt thu hút anion (điện tử). Chúng ta thấy rằng anôt nhận được một dòng âm, có điện thế lớp vỏ thấp và bản thân lớp vỏ hẹp. Trong khi đó, catôt nhận được dòng dương, có điện thế lớp vỏ cao hơn và lớp vỏ rộng hơn.

Xem xét sơ đồ trên hình 7.7, đối với phóng điện thực tế thì giá trị mật độ dòng qua catôt sẽ có cùng thứ bậc với mật độ dòng ion tăng cường (j_{ion}), có thể do sự phát xạ điện tử thứ cấp, và để bù trừ, mật độ dòng qua anôt sẽ bằng giá trị âm của đại lượng này:

$$j_{an} = -j_{cat}. \qquad (7.16)$$

Để nhận đẳng thức trên chúng ta cần có điều kiện:

$$v_{cat} = V_{DC} \langle\langle V_f . \quad (7.17)$$

Nhưng:

$$V_f \langle v_{an} \langle V_p . \quad (7.18)$$

Điều này có nghĩa là điện thế plasma là "dương nhất" trong mạch dòng phóng điện chính. Sử dụng biểu thức mật độ dòng trong trường hợp $v_a \langle V_p$:

$$j_{an} = j_{ion} - qz^- \exp \frac{-q\left(V_p - v_{an}\right)}{kT^-}.$$

Chúng ta tìm được biểu thức liên hệ điện thế plasma với điện thế anôt:

$$V_p - v_{an} = \frac{-kT^-}{q} \ln\left[\frac{j_{an} - j_{ion}}{-qz^-}\right]. \quad (7.19)$$

Khi anôt nối đất như trên hình 7.7 thì $v_{an} = 0$. Để đơn giản trong tính toán, chúng ta đã cho diện tích của anôt và catôt bằng nhau. Trên thực tế, anôt có diện tích lớn hơn có khi lớn hơn rất nhiều diện tích catôt (thí dụ trường hợp chuông chân không làm bằng kim loại).

Vì thế điện thế plasma trong thực tế có giá trị dương hơn so với giá trị nhận được từ biểu thức trên, và vào khoảng 10V-15V.

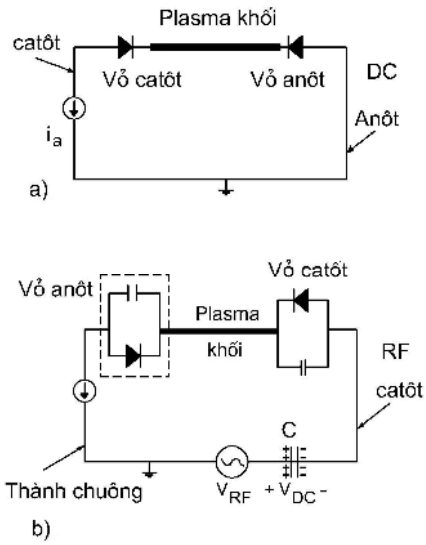
Như vậy, điện thế rơi trên catôt sẽ là tổng của điện thế một chiều và điện thế plasma:

$$\text{Điện thế trên catôt} = V_p + V_{DC} . \quad (7.20)$$

Theo định luật Kirchhoff, chúng ta có mật độ công suất phún xạ cao áp một chiều sẽ là:

$$p_{ion} = j_{ion} . \left(V_p + V_{DC}\right). \quad (7.21)$$

Trong mô hình phóng điện thì thực tế plasma được hình thành và duy trì như thế nào? Cơ chế của quá trình này có thể mô tả như sau. Khi các ion (với động năng đủ lớn) bắn lên bề mặt của catôt thì nhờ hiệu ứng phát xạ điện tử thứ cấp mà trên bề mặt catôt xuất hiện các điện tử tự do (mật độ lớn). Tiếp theo chúng được gia tốc bởi điện trường, rồi xuyên qua lớp vỏ của catôt và vào trong hình thành cặp dẫn điện tốt,



Hình 7.8. *Sơ đồ mạch điện trong phóng điện phún xạ cao áp một chiều (a) và cao tần (b). Lớp vỏ anốt trong cao tần có tụ chặn không có vai trò trong phóng điện*

b) Lớp vỏ catôt và anôt

Thực nghiệm đã cho thấy, khi có dòng phún xạ đi qua catôt thì chiều dày của lớp vỏ plasma ở vùng catôt lớn hơn nhiều so với chiều dài Debye. Với chế độ dòng thực tế, mật độ điện tích bên trong lớp vỏ được hình thành bởi các ion, những hạt tải tiêm vào từ plasma. Hành vi của sự phóng điện như thế được gọi là dòng "giới hạn điện tích không gian" (GHĐTKG). Về ý nghĩa vật lý mà nói thì đó chính là sự điều khiển điện tích không gian.

Đối với lớp vỏ ở vùng catôt trong phóng điện một chiều (hình 7.7a), chúng ta sẽ giải phương trình Poisson và tính chiều dày của lớp vỏ khi có dòng GHĐTKG đi qua, với các giả thiết sau đây:

1. Có sự bù trừ dòng qua lớp vỏ.
2. Mật độ điện tích chủ yếu là do các ion chuyển động tương đối chậm (so với điện tử) đi vào lớp vỏ, vì rất linh động nên điện tử bị đẩy ngay ra khỏi lớp vỏ bởi điện trường lớn ở đó.
3. Các ion chuyển động trong lớp vỏ được coi là không có va chạm, cho nên lớp vỏ được gọi là vỏ không va chạm.

Khi đó mật độ ion đi qua catôt được tính bằng phương trình:

$$j_{ion} = -\rho(x)v_x(x), \tag{7.22}$$

trong đó:

v_X là thành phần tốc độ vuông góc với bề mặt của catôt,

x là khoảng cách từ catôt.

Trong trường hợp không có va chạm thì tốc độ của ion được tính từ động năng mà nó nhận được từ năng lượng của điện trường:

$$\frac{m^+\left[v_x(x)\right]^2}{2} = q\left(V_p - V(x)\right). \tag{7.23}$$

Vì vậy, mật độ điện tích :

$$\rho(x) = -j_{ion}\left\{\frac{m^+}{2q\left[V_p - V(x)\right]}\right\}^2, \tag{7.24}$$

và phương trình Poisson trong tọa độ một chiều sẽ là:

$$\frac{d^2\left[V_p - V(x)\right]}{dx^2} = \frac{-j_{ion}\left\{m^+/2q\left[V_p - V(x)\right]\right\}^{1/2}}{\varepsilon_0},$$

(7.25)

với các điều kiện biên:

- Tại $x = L_{SC}$ (chiều dày lớp vỏ), $V = V_p$
- Tại $x = 0$, $V = -V_{DC}$.

Lời giải của phương trình trên cho ta hàm điện thế phụ thuộc tọa độ x (vị trí) trong lớp vỏ, có dạng:

$$\frac{3}{4}\left[V_p - V(x)\right]^{3/4} = \left(\frac{4j_{ion}}{\varepsilon_0}\right)^{1/2} \times \left(\frac{m^+}{2q}\right)^{1/4} \times \left(L_{SC} - x\right). \quad (7.26)$$

Cho $x = 0$, ta có $V(x) = V_0 = -V_{DC}$.

Biểu thức của chiều dày lớp vỏ trong trường hợp không có va chạm ($L_{SC,cols}$) sẽ là:

$$L_{sc,cols} = \left(\frac{4\varepsilon_0}{9j_{ion}}\right)^{1/2} \times \left(\frac{2q}{m^+}\right)^{1/4} \times \left(V_p + V_{DC}\right)^{3/4}. \quad (7.27)$$

Như vậy, $L_{sc,cols}$ phụ thuộc vào ba đại lượng là V_{DC}, V_p và j_{ion}. Trong thực tế, các đại lượng này liên quan đến nhau và tác động lẫn nhau. Tuy nhiên, vai trò của V_{DC} là quyết định, còn V_p và j_{ion} không những phụ thuộc vào cấu hình của thiết bị phún xạ mà còn phụ thuộc vào bản chất ion, áp suất khí,...

Khi quãng đường tự do có cùng thứ bậc với chiều dày lớp vỏ thì không thể bỏ qua sự va chạm của các ion. Trong trường hợp này, tốc độ của ion cần được xác định từ các biểu thức về vận tốc cuốn, mà không phải từ đẳng thức về năng lượng như trên. Diễn giải cách tính chiều dày lớp vỏ mà trong đó có va chạm của ion ($L_{sc,col}$) là rất dài và phức tạp. Ở đây, chúng ta chỉ sử dụng kết quả cuối cùng để thảo luận:

$$L_{sc,col} = \left(\frac{2\varepsilon_0}{3j_{ion}}\right)^{2/5} \times \left(\frac{5}{3}\right)^{3/5} \times \left(\frac{2q\lambda_i}{\pi m^+}\right)^{1/5} \times \left(V_p + V_{DC}\right)^{3/5}, \quad (7.28)$$

trong đó λ_i là quãng đường tự do của ion.

Giá trị $L_{sc,col}$ từ phương trình (7.28) trên thực tế phún xạ nhận được vào khoảng 2 mm, còn giá trị tính toán lý thuyết là 3,7 mm ứng với quãng đường tự do $\lambda_i = 0,051mm$. Chiều dày lớp vỏ vùng anôt nhỏ hơn rất nhiều so với

chiều dày vùng catôt. Lớp vỏ vùng anôt không có ý nghĩa thực tiễn trong quá trình lắng đọng màng mỏng, nhưng là yếu tố gây nhiễm tạp chất trong quá trình phún xạ.

c) Mô hình phóng điện cao tần

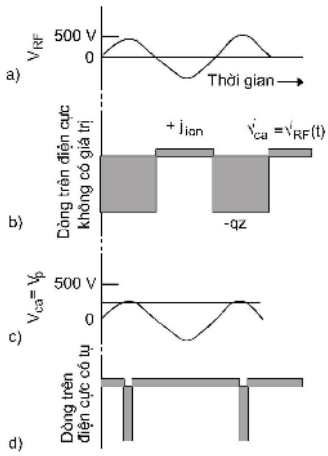
Chúng ta đã xem xét phóng điện cao áp một chiều, trong đó bia là chất dẫn điện tốt được gắn liền với catôt. Khi đặt chất cách điện lên catôt mà vẫn sử dụng hệ phún xạ một chiều thì quá trình phóng điện không xảy ra được, đó là vì chất cách điện không cho dòng điện đi qua. Điện cực (catôt) bị nghẽn do hiệu ứng che chắn của bia làm bằng chất điện môi. Để có thể phún xạ từ bia cách điện người ta đã thay nguồn cao áp một chiều bằng nguồn cao áp xoay chiều cao tần. Trong hệ phún xạ cao tần, dòng tổng hợp qua điện cực bằng không, tuy nhiên quá trình phún xạ vẫn được tiếp diễn nhờ có sự bắn phá ion lên trên bia. Nhờ tính chất chỉnh lưu của hai lớp vỏ plasma ở vùng catôt và anôt mà có sự tự phân thế một chiều của điện cực nghẽn. Điều này làm cho quá trình bắn phá ion lên bia cách điện không bị dừng. Trên hình 7.2 là sơ đồ của nguồn cao tần gắn nối tiếp một tụ. Trong hệ thiết bị phún xạ cao tần, ở mạch ngoài, phía trước của điện cực chuông, còn mắc một cuộn cảm điện trở vào khoảng 50 Ω làm phối hợp trở kháng để tăng công suất phún xạ.

Để hiểu cơ chế phóng điện cao tần, chúng ta phân tích mạch tương đương của cả hệ, sơ đồ được trình bày trên hình 7.8b. Mạch điện gồm nguồn cao tần v_{RF}, tụ chặn C – nơi sẽ xảy ra tự phân thế một chiều, hai đoạn mạch mắc song song (sơ đồ tương đương của hai lớp vỏ plasma - anôt, plasma - catôt) và plasma khối (như một vật dẫn) cùng với dây dẫn không có điện trở thuần (ở đây không vẽ cuộn cảm) là toàn bộ thân chuông chân không được nối đất. Mỗi một lớp vỏ đều có điện dung nội bởi vì nó chứa vùng chân không tách hai vật dẫn. Trong phóng điện một chiều, hai tụ này không được hình thành do nguồn sử dụng là điện áp một chiều và bia kim loại dẫn điện tốt. Trong các hệ phún xạ cao tần nói chung, bia có diện tích rất nhỏ so với toàn bộ diện tích bề mặt của chuông (đóng vai trò như anôt trong phóng điện), cho nên điện thế rơi trên lớp vỏ anôt có thể bỏ qua. Chúng ta cũng bỏ qua ảnh hưởng của dòng xoay chiều sinh ra do điện dung của lớp vỏ catôt.

Như vậy, dòng của toàn mạch chỉ là do các ion và điện tử chạy qua lớp vỏ catôt, gọi là dòng dẫn.

Dạng sóng cao tần mô tả trên hình 7.9a có dạng:

$$v_{RF}(t) = V_{RF}\sin\omega t. \qquad (7.29)$$



Hình 7.9. *Hiện tượng "tự phân áp" một chiều trong kỹ thuật cao tần: điện thế và dòng của nguồn cao tần khi không sử dụng tụ chặn (a,b) và khi có tụ chặn (c,d) cho thấy dòng qua bia cao hơn hẳn.*

Giả sử biên độ của điện thế máy phát cao tần $V_{RF} = 500V$, giá trị này cao hơn hẳn $V_p - V_f$ trong plasma. Trên 7.9b là hình vẽ mô tả mật độ dòng đi qua bia khi không có tụ chặn trong mạch. Từ hình này cho thấy, dòng hữu ích cho phún xạ rất bé so với dòng không tham gia vào phún xạ. Vì thế, tốc độ phún xạ nhỏ. Chúng ta xem xét trường hợp có tụ chặn. Mặc dầu trong trường hợp này $j_{ion} \gg qz^+$, sự khác biệt lớn giữa dòng âm và dương vẫn tồn tại. Do có sự tích tụ hạt tải âm (điện tử) và do dòng tổng hợp trong một chu kỳ dao động luôn bằng 0, đã dẫn đến hiện tượng tự phân thế một chiều trên tụ chặn C (hình 7.8b). Với hiệu ứng tự phân thế này, chúng ta có được nguồn điện xoay chiều (cao tần) không đối xứng: phần lớn thời gian điện thế của nó có giá trị âm. Sơ đồ nguồn điện như vậy được trình bày trên hình 7.9c. Thực chất đó là điện thế trên catôt được trừ đi điện thế plasma:

$$v_{cat}(t) = v_{RF}(t) - V_{DC}. \qquad (7.30)$$

Như vậy, trong hầu hết thời gian, điện thế của bia thấp hơn điện thế plasma. Để dòng tổng trong một chu kỳ cao tần đạt giá trị bằng 0, trong hầu hết thời gian đó, điện thế của catôt phải thấp hơn V_f. Vì thế, giá trị tự phân thế không ngừng tăng lên (là do sự tích tụ điện tử trên bản tụ điện, phía phải):

$$V_{DC} \rightarrow V_{RF}. \tag{7.31}$$

Đó chính là biên độ của điện thế cao tần. Tương tự, chúng ta cũng có phân bố dòng qua catôt theo thời gian như trên hình 7.9d. Hình này cho thấy dòng tổng trong một chu kỳ cao tần cũng vẫn bằng 0, nhưng giá trị dòng dương (ứng với quá trình phóng điện trên catôt) đã được tăng lên đáng kể, đồng thời, dòng âm cũng được hạn chế.

Vấn đề đặt ra là phải chọn giá trị của tụ chặn như thế nào để đáp ứng yêu cầu trong thực tiễn phún xạ cao tần. Chúng ta thấy, tụ điện này phải có đủ ít nhất ba điều kiện:

1. Thời gian nạp trong quá trình bắn phá điện tử phải lớn hơn rất nhiều so với một chu kỳ cao tần. Điều này đảm bảo quá trình tự phân thế tăng nhanh.
2. Thời gian phóng trong quá trình bắn phá ion cần lớn hơn chu kỳ cao tần. Điều này để hạn chế quá trình trung hòa điện tích trên catôt.
3. Phần lớn điện thế cao tần được rơi trên lớp vỏ plasma vùng catôt hơn là trên tụ chặn. Nếu không giá trị điện áp trên catôt sẽ không đủ lớn.

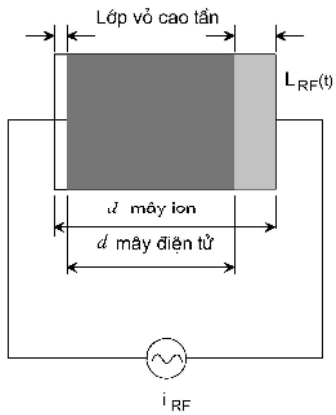
Đáp ứng các điều kiện trên là các tụ điện với điện dung từ 100 đến 1000pF. Sự phóng điện cao tần duy trì như thế nào? đó cũng là quá trình ion hóa các phần tử trung hóa nhờ các điện tử bắn phá. Phát xạ điện tử thứ cấp xảy ra được là nhờ ion bắn phá lên bia tự phân thế.

d) Các lớp vỏ plasma trong phún xạ cao tần

Các lớp vỏ plasma trong phún xạ cao tần được hình thành theo cơ chế khác với phún xạ cao áp một chiều. Nguyên lý điều khiển lớp vỏ này không phải là do dòng GHĐTKG (như trong phóng điện một chiều) mà là do chuyển động qua lại rất nhanh (kiểu dao động ký) của các điện tử tự do, sinh ra dòng xoay chiều ngay bên trong lớp vỏ.

Trên hình 7.10 là sơ đồ phóng điện cao tần và cấu trúc của lớp vỏ ở hai điện cực. Các điện tử dao động rất nhanh giữa hai điện cực, trong khi đó các ion chuyển động chậm hơn. Chiều dày của "đám mây" ion *d* trùng với khoảng cách giữa hai điện cực. Còn chiều dày của đám mây điện tử nhỏ hơn *d*, bởi vì hễ có điện tử nào đến được điện cực thì liền bị bắt ngay. Vì mật độ điện tử và ion trong giới hạn của đám mây điện tử là bằng nhau, trong khi ngoài vùng đó không có điện tử, cuối cùng là trong quá trình phóng điện khối plasma trong chuông tích điện tích dương cao hơn. Giả thiết rằng mật độ dòng tổng khi phóng điện là $j_{RF}\sin(\omega t)$. Chiều dày của mỗi lớp vỏ sẽ có dạng (hai lớp vỏ trái và phải có pha đối nhau):

$$L_{RF}(t) = L_{RF} - L_{RF}\cos\omega t. \qquad (7.32)$$



Hình 7.10. *Mô hình minh họa sự hình thành các lớp vỏ ở trên hai điện cực trong phóng điện phún xạ cao tần.*

Mỗi một bề dày trên sẽ dao động với chu kỳ của dòng cao tần và trong mỗi chu kỳ đều nhận giá trị 0 một lần. Nói một cách khác, lớp vỏ plasma "biến mất" để cho điện tử có thể truyền vào điện cực và trung hòa điện tích với ion mà chúng tích lũy trong quá trình liên tục bắn phá ion). Chiều dày của đám mây điện tử vì thế sẽ bằng $d - L_{RF}$.

Dễ thấy, biên độ của chiều dày lớp vỏ bằng:

$$L_{RF} = \frac{j_{RF}}{qn^{+}\omega}.$$

(7.33)

Ứng dụng. Tính chiều dày lớn nhất của lớp vỏ plasma trong kỹ thuật phún xạ trong thực tiễn nói trên.

Trong kỹ thuật phún xạ, thực tế mật độ dòng tổng vào khoảng 15mA/cm^2, do vậy chúng ta có:

$$L_{RF} = \frac{15mA/cm^2}{1,6\times10^{-19}C\times10^{10}cm^{-3}\times2\pi\times13,56MHz} = 0,11cm = 1,1nm.$$

Điều này chứng tỏ lớp vỏ plasma trong phún xạ cao tần mỏng hơn lớp vỏ trong phún xạ cao áp một chiều.

■

7.2. Chế tạo màng mỏng bằng phương pháp phún xạ

Phún xạ là phương pháp sử dụng ion trong phóng điện cao áp một chiều hay cao tần để thực hiện việc "đánh bật" các nguyên tử từ vật rắn (bia) ra khỏi bề mặt của nó. Tiếp theo là quá trình lắng đọng các nguyên tử ấy trên bề mặt của vật rắn khác (tức là đế). Do vậy, chế tạo vật liệu bằng phương pháp phún xạ là quá trình chuyển các nguyên tử của vật rắn ở dạng khối của bia sang dạng màng mỏng trên đế. Nhìn chung, phún xạ là quá trình công nghệ xảy ra trong trạng thái plasma, thể hiện hết sức phức tạp. Để dễ hiểu chúng ta có thể chia quá trình phún xạ ra thành ba giai đoạn:

1. Gia tốc ion trong lớp vỏ plasma ở vùng catôt.
2. Ion bắn phá vào bia, các nguyên tử trong bia chuyển động va chạm nhau.
3. Các nguyên tử thoát ra khỏi bia và lắng đọng lên đế.

Trên hình 7.11 mô tả quá trình lắng đọng màng bằng phương pháp phún xạ với ba giai đoạn chính nêu trên. Dưới đây là các vấn đề liên quan đến thực nghiệm phún xạ áp dụng để chế tạo vật liệu màng mỏng.

7.2.1. Ưu điểm và nhược điểm của phương pháp phún xạ

a) Ưu điểm:

- Tất cả các loại vật liệu đều có thể phún xạ, nghĩa là từ nguyên tố, hợp kim hay hợp chất.

- Bia để phún xạ thường dùng được lâu, bởi vì lớp phún xạ rất mỏng.
- Có thể đặt bia theo nhiều hướng, trong nhiều trường hợp có thể dùng bia diện tích lớn, do đó bia là nguồn "bốc bay " rất lớn.
- Trong magnetron có thể chế tạo màng mỏng từ bia có cấu hình đa dạng, phụ thuộc vào cách lắp đặt nam châm, bia có thể thiết kế theo hình dạng của bề mặt đế (hình côn hoặc hình cầu).
- Quy trình phún xạ ổn định, dễ lặp lại và dễ tự động hóa.
- Độ bám dính của màng với đế rất tốt.

b) Nhược điểm

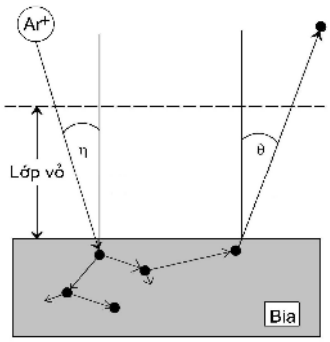
- Phần lớn năng lượng phún xạ tập trung lên bia, làm nóng bia, cho nên phải có bộ làm lạnh bia.
- Tốc độ phún xạ nhỏ hơn nhiều so với tốc độ bốc bay chân không.
- Hiệu suất về năng lượng thấp, cho nên phún xạ không phải là phương pháp tiết kiệm năng lượng.
- Bia thường là rất khó chế tạo và đắt tiền.
- Hiệu suất sử dụng bia thấp (không sử dụng được hết, nhiều khi do bia giòn, cho nên dễ bị nứt dẫn đến hỏng sau số lần phún xạ chưa nhiều.
- Trong nhiều trường hợp, không cần đến nhiệt độ đế, nhưng nó luôn bị đốt nóng.
- Các tạp chất nhiễm từ thành chuông, trong chuông hay từ anôt có thể bị lẫn vào trong màng.

7.2.2. Cơ chế phún xạ

Chúng ta xem xét hình 7.11, mô hình này được gọi là phún xạ do va chạm. Nó có thể là phún xạ ngược hoặc xuôi chiều. Phún xạ ngược là khi các nguyên tử bật khỏi bia bay ra theo hướng ngược với hướng tới của ion bắn phá. Trường hợp này thường gặp trong thực tế. Còn phún xạ xuôi chiều xảy ra khi nguyên tử bay ra theo hướng bắn của ion, trường hợp này chỉ gặp khi bia là các lá kim loại rất mỏng. Sigmund mô tả cơ chế phún xạ va chạm như sau: Khi các ion có động năng đủ lớn bắn lên bề mặt của bia (catôt), trong các lớp nguyên tử sẽ xảy ra quá trình va chạm của các nguyên tử dưới sự

"bắn phá" của các ion ấy. Chúng tiếp tục va chạm hỗn loạn đến khi có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng liên kết mạng tinh thể thì thoát ra khỏi bề mặt của bia.

Cơ chế trên có thể coi là một định nghĩa tổng quát cho quá trình phún xạ đối với tất cả các vật rắn tại năng lượng ion thích hợp. Tuy nhiên, đặc trưng của quá trình va chạm xảy ra trong vật rắn phụ thuộc vào độ lớn của năng lượng ion. Có thể chia năng lượng ion ra ba mức: thấp, trung bình và cao.



Hình 7.11. *Hiện tượng bắn phá bia trong phóng điện phún xạ: Ion được gia tốc trong lớp vỏ catốt, va chạm với nguyên tử trong bia và làm bật nguyên tử khỏi bia.Trong đó* η *là góc bắn phá (góc tới),* θ *- góc phát xạ của nguyên tử.*

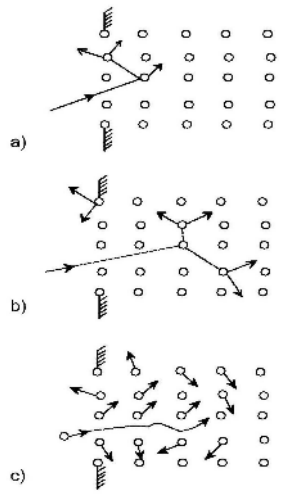
Trên hình 7.12 là sơ đồ mô tả quá trình phún xạ theo ba cơ chế tương ứng với ba mức năng lượng của ion.

Năng lượng thấp: Mức năng lượng này xấp xỉ hoặc lớn hơn năng lượng ngưỡng phún xạ của một chất. Cơ chế phún xạ trong trường hợp này được gọi là cơ chế "bóc một nguyên tử". Hiệu suất bắn phá (xem định nghĩa ở phần sau) tỷ lệ thuận với mật độ năng lượng của nguyên tử trên bề mặt. Sự va chạm trong cơ chế này thường là chỉ ở trong lớp nguyên tử trên cùng, do đó tạo ra chuyển động một cách hài hòa của từng nguyên tử và thoát ra khỏi bia với tốc độ trung bình (hình 7.12a).

Năng lượng trung bình: Năng lượng ion bắn phá đã lớn hơn năng lượng liên kết của các nguyên tử, cho nên các nguyên tử ở cùng một lớp đã có thể dao động mạnh và thoát ra ngoài bia. Va chạm của các nguyên tử

bên trong bia vẫn chưa xảy ra một nhiều. Đó là cơ chế "bóc lớp nguyên tử" (hình 7.12b).

Năng lượng cao: Khái niệm năng lượng cao mang tính tương đối và thường có nghĩa khi phún xạ loại vật liệu có liên kết yếu. Trong trường hợp này, hiệu suất bắn phá có thể cao hơn 1, thậm chí bằng hoặc lớn hơn 10. Đó là cơ chế "bóc cụm" hay là phún xạ nhiệt, bởi vì tốc độ phún xạ đạt giá trị cao như tốc độ bốc bay nhiệt (hình 7.12c).



Hình 7.12. *Sơ đồ mô tả các cơ chế phún xạ.*

Sự phân chia các cơ chế phún xạ này cũng chỉ mang tính tương đối, bởi vì chúng ta không kiểm soát được một cách chính xác các đại lượng liên quan trong quá trình phóng điện. Tuy nhiên, đối với từng loại vật liệu khác nhau, có thể lựa chọn năng lượng ion thích hợp để có được quá trình phún xạ như mong muốn.

7.2.3. Hiệu suất phún xạ

Trong phương pháp chế tạo màng mỏng bằng phún xạ, có hai đại lượng đặc trưng cơ bản là hiệu suất bắn phá ion và xác suất lắng đọng. Về cơ bản, cả hai đại lượng này có những đặc trưng riêng cho phương pháp phún xạ, tuy nhiên, chúng còn phụ thuộc nhiều vào cấu hình của từng thiết bị phún xạ. Dưới đây chúng ta xem xét một số kết quả thực nghiệm tiêu biểu, mà các tác giả đã công bố khi họ tiến hành khảo sát trên hệ thiết bị của mình.

a) Hiệu suất bắn phá ion

Hiệu suất bắn phá được định nghĩa là tỷ số của số nguyên tử được thoát ra khỏi bia trên một ion bắn phá lên bia đó. Nó phụ thuộc vào liên kết hóa học

và năng lượng được truyền đi nhờ va chạm trong bia. Hiệu suất bắn phá của các vật liệu khác nhau và được bắn phá bởi các ion có khối lượng và năng lượng khác nhau đã được xác định bằng thực nghiệm và tính toán từ các nguyên lý sử dụng kỹ thuật Monte Carlo.Trên bảng 7.1 cho thấy hiệu suất bắn phá của một số ion khí trơ có cùng năng lượng (500 eV) đối với các bia kim loại.

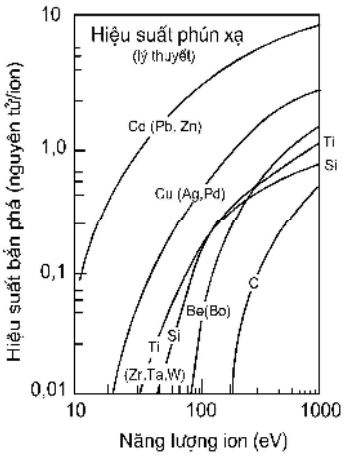
Còn trên hình 7.13 là đồ thị về sự phụ thuộc vào năng lượng ion của hiệu suất bắn phá đối với một số nguyên tố. Có thể nhận thấy rằng, mặc dù năng lượng bắn phá của các ion cao đến vài trăm eV, nhưng hiệu suất bắn phá cũng vẫn nhỏ. Điều này cho thấy để đánh bật một nguyên tử ra khỏi bia đòi hỏi năng lượng tương đối lớn. Do đó, về năng lượng mà nói, thì phún xạ là phương pháp kém hiệu quả hơn nhiều so với bốc bay chân không, hơn nữa tốc độ bốc bay bằng phún xạ cũng thấp hơn tốc độ bốc bay nhiệt.

Bảng 7.1. *Hiệu suất bắn phá magnetron cao áp một chiều bằng ion năng lượng 500 eV đối với bia kim loại*

	Be (9)	Al (27)	Si (28)	Cu (64)	Ag (106)	W (184)	Au (197)
He^+ (4 đvnt)	0.24	0.16	0.13	0.24	0.2	0.01	0.07
Ne^+ (20 đvnt)	0.42	0.73	0.48	1.8	1.7	0.28	1.08
Ar^+ (40 đvnt)	0.51	1.05	0.50	2.35	2.4-	0.57	2.4
Kr^+ (84 đvnt)	0.48	0.96	0.50	2.35	3.1	0.9	3.06
Xe^+ (131 đvnt)	0.35	0.82	0.42	2.05	3.3	1.0	3.01

Năng lượng ngưỡng phún xạ là năng lượng thấp nhất của ion bắn phá mà có thể gây ra phún xạ. Nhìn chung, đối với trường hợp phún xạ bia kim loại thì năng lượng ngưỡng không thấp hơn 25 eV. Đó là năng lượng cần thiết để nguyên tử dao động mạnh đến mức có thể thoát ra khỏi mạng tinh thể của chất rắn.

Hiệu suất bắn phá còn phụ thuộc vào góc bắn phá của ion trên bề mặt bia. Khi góc bắn phá bằng 90° (chùm tia ion vuông góc với bề mặt bia) hiệu suất bắn phá đạt giá trị cao nhất. Trong phún xạ nghiêng (đối với ion argon) thì tia tới có góc 70° cho hiệu suất bắn phá đạt giá trị tối ưu.



Hình 7.13. *Hiệu suất bắn phá ion đối với một số bia đơn chất phụ thuộc vào năng lượng của ion trong phún xạ magnetron.*

b) Xác suất lắng đọng

Xác suất lắng đọng được định nghĩa là tỷ số các nguyên tử mà thực tế đã lắng đọng lên đế trên số nguyên tử thoát (phát xạ) ra khỏi bia. Một cách gần đúng, có thể coi số nguyên tử phát xạ bằng tích của ba đại lượng là dòng phóng điện, hiệu suất bắn phá và thời gian lắng đọng.

Xác suất lắng đọng nhận được trên hệ phún xạ magnetron phẳng với bia có bán kính gần 20 cm được liệt kê trên bảng 7.2. Xác suất lắng đọng của mỗi hệ cũng khác nhau bởi vì chúng có cấu hình khác nhau (về kích thước bia, độ che chắn nguồn phún xạ, kích thước chuông chân không,…). Từ bảng này có thể nhận thấy rằng, xác suất lắng đọng cao nhất khi áp suất thấp, khoảng cách từ bia đến đế nhỏ, nguyên tử khí sử dụng nhẹ hơn nguyên tử cần phún xạ. Thí dụ, mặc dù hiệu suất bắn phá của ion nặng như K^+ có cao hơn các ion khác, nhưng xác suất lắng đọng lại giảm đáng kể. Điều này cho thấy, phún xạ tối ưu cần được xem xét cho từng trường hợp cụ thể.

Bảng 7.2 *Xác suất lắng đọng của một số hệ phún xạ*

Khoảng cách bia-đế (cm)	Áp suất (mTorr)	Xác suất lắng đọng
Ar, phún xạ bia Cu 5 cm	5, 20, 30	0.63, 0.49, 0.54

9.5 cm	5, 20, 30	0.48, 0.47, 0.45
14.5 cm	5, 20, 30	0.39, 0.35, 0.31
Ne, phún xạ bia Al		
5 cm	5, 20, 30	0.80, 0.56, 0.52
9.5 cm	5, 20, 30	0.40, 0.42, 0.40
Ar, phún xạ bia Al		
5 cm	5, 20, 30	0.60, 0.46, 0.42
9.5 cm	5, 20, 30	0.44, 0.45, 0.35
Kr, phún xạ bia Al		
5 cm	5, 20, 30	0.52, 0.45, 0.38
9.5 cm	5, 20, 30	0.35, 0.27, 0.22

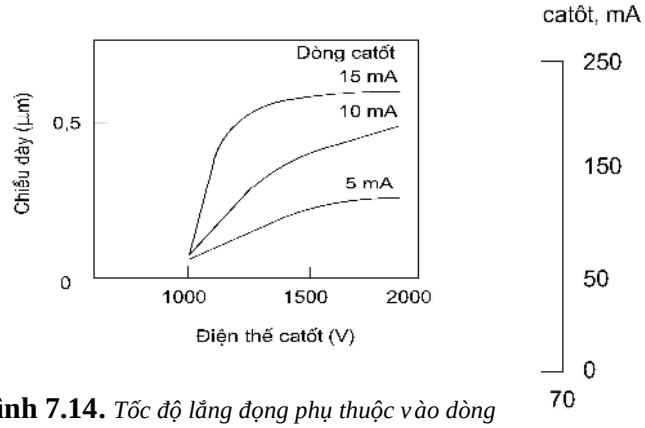
Nói chung, hiệu suất phún xạ quyết định quá trình lắng đọng màng. Tuy nhiên, trong thực tế phún xạ điều quan tâm nhiều hơn cả là tốc độ lắng đọng màng trên đế và chất lượng của chúng. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng lên tốc độ lắng đọng. Dưới đây chúng ta xem xét một số yếu tố quan trọng nhất.

7.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng lên tốc độ lắng đọng màng

a) Dòng và thế

Trong hầu hết các trường hợp phún xạ thì việc tăng công suất phún xạ cũng không ảnh hưởng nhiều đến tốc độ lắng đọng. Mặt khác như chúng ta đã thấy số ion bắn lên catôt tỷ lệ thuận với mật độ dòng. Cho nên, yếu tố ảnh hưởng lớn lên tốc độ lắng đọng chính là dòng, hơn là điện thế đặt trên catôt. Trên hình 7.14 là số liệu thực nghiệm nhận được về sự phụ thuộc chiều dày màng mỏng vào điện thế catôt với thời gian phún xạ là 1 giờ, bia sử dụng là tantan đường kính 76 mm. Chúng ta thấy sau giá trị 1500 V, điện thế có tiếp tục tăng hơn nữa thì tốc độ lắng đọng cũng chỉ tăng không đáng kể (chiều dày của màng nhận được không tăng). Như vậy trong trường hợp công suất của thiết bị hạn chế thì chúng ta nên tăng dòng phún xạ và giảm điện thế trên catôt. Việc tăng dòng phún xạ có thể thực hiện được bằng cách giảm áp suất, tăng phát xạ điện tử, dùng từ trường (magnetron), hay tăng diện tích bia, giảm kích thước bia-đế, …

b) Áp suất



Hình 7.14. *Tốc độ lắng đọng phụ thuộc vào dòng nhiều hơn là vào điện thế trên bia trong phún xạ magnetron.*

Hình 7.15. *Tốc độ lắng đọng màng phụ thuộc vào áp suất khí trong phún xạ magnetron*

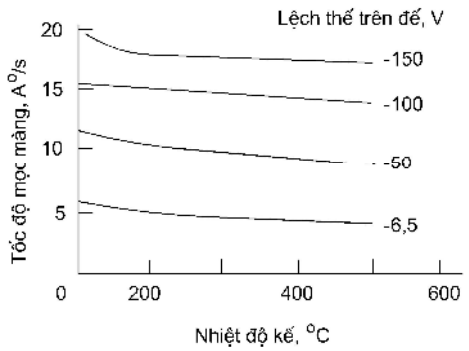
Chúng ta cũng đã biết, trong kỹ thuật phóng điện phún xạ thì khi tăng áp suất, mật độ ion tức là mật độ dòng sẽ tăng lên. Khi công suất phún xạ được giữ không đổi thì tốc độ lắng đọng cũng tăng theo mật độ dòng, có nghĩa là tăng theo áp suất phún xạ.

Trong khoảng áp suất không lớn lắm, tốc độ lắng đọng tăng tuyến tính theo áp suất. Trên hình 7.15 trình bày kết quả thực nghiệm khảo sát sự phụ thuộc vào áp suất của tốc độ lắng đọng màng mỏng molipđen. Trên hình còn có cả đường phụ thuộc vào áp suất của dòng phún xạ. Cả hai đường phụ thuộc đều là tuyến tính, nhưng dòng tăng với tốc độ nhanh hơn tốc độ lắng đọng.

Điều này cũng chứng tỏ số lượng ion / nguyên tử được thoát ra khỏi bia mà có thể quay trở lại catôt do hiệu ứng khuếch tán ngược cũng được giảm. Tuy nhiên, hiệu ứng khuếch tán ngược chỉ quan sát thấy khi áp suất vượt một giá trị ngưỡng nhất định. Thực nghiệm cho thấy, dòng catôt và tốc độ lắng đọng màng không còn tăng theo áp suất khi chân không giảm xuống, áp suất vượt giá trị $1,3\times10^{-1}Torr$. Tốc độ lắng đọng tối ưu trong trường hợp phún xạ bằng khí argon nhận được khi áp suất phún xạ bằng $5\div6\times10^{-2}Torr$.

c) Nhiệt độ đế

Khác với áp suất, nhiệt độ đế là yếu tố phức tạp, trong một số trường hợp, tốc độ lắng đọng phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ đế. Thí dụ, khi hợp phún xạ SiO_2, AsGa, Ge tại nhiệt độ đế thấp, tốc độ lắng đọng nhỏ. Còn đa số các trường hợp khác thì tốc độ lắng đọng tăng đáng kể khi nhiệt độ đế giảm từ cao xuống thấp. Trên hình 7.16 là đồ thị phụ thuộc vào nhiệt độ đế của tốc độ lắng đọng đối với một số giá trị phân áp trên đế.



Hình 7.16. *Vai trò của nhiệt độ đế đối với tốc độ lắng đọng thể hiện không rõ rệt trong phún xạ.*

7.2.5. Các loại bia phún xạ

a) Bia kim loại

Có thể nói trong các loại vật liệu để phún xạ thì vật liệu kim loại đơn chất là dễ gia công bia hơn cả. Thí dụ, bia vàng, đồng, tantan, platin, v.v... có thể chế tạo bằng cách đổ khuôn đúng kích thước của catôt. Do kim loại dẫn điện và dẫn nhiệt rất tốt cho nên dùng magnetron cao áp một chiều để phún xạ các loại bia kim loại này sẽ cho hiệu suất phún xạ cao. Thí dụ, trong phương pháp hiển vi điện tử (SEM và TEM) người ta thường phủ lớp vàng hay platin rất mỏng lên bề mặt mẫu cách điện (để dẫn điện tử xuống catôt). Lớp vàng này được lắng đọng trong buồng phún xạ mà chân không được hút

bằng hệ bơm của thiết bị kính hiển vi. Các bia vàng hay platin sử dụng được rất lâu, bởi vì mỗi lần phún xạ chúng chỉ bị tẩy đi một lớp dày vài chục nanômét. Màng mỏng kim loại vàng còn được phủ lên đế thủy tinh để làm gương bán phản xạ sử dụng trong các thiết bị quang học và laze. Màng platin hay palađi phân tán bằng phún xạ tạo ra lớp hoạt hóa trên bề mặt các vật liệu silic xốp hay SnO_2 cấu trúc nanô tinh thể. Nhờ đó mà độ nhạy của các sensơ khí chế tạo từ vật liệu kể trên tăng lên đáng kể.

b) Bia hợp kim

Các vật liệu hợp kim như CoCrTa, CoNiCrTa, CoCrPt, CoFeTb và CoCrNiPt (ở đây không đưa các chỉ số thành phần vào trong công thức) cũng được phún xạ. Do màng mỏng của các hợp kim đòi hỏi khắt khe về thành phần, hơn nữa, chúng có từ tính làm ảnh hưởng đến hiệu suất magnetron, cho nên việc gia công bề mặt bia cần phải đáp ứng: (i) độ đồng nhất cao về thành phần, (ii) độ hợp thức trong cấu tạo của bia cần được tính đến khả năng hóa hơi khác nhau của các thành phần sao cho khi phún xạ có thể nhận được màng đúng hợp thức mong muốn.

c) Bia hợp chất chứa ôxy

Các loại màng có cấu trúc nhiều thành phần như màng sắt từ $BaTiO_3$, $LiNbO_3$, $SrTiO_3$ hay màng siêu dẫn nhiệt độ cao $YBa_2Cu_3O_7$ cũng được chế tạo bằng phún xạ magnetron. Việc gia công bia cho các vật liệu trên quyết định sự thành công của công nghệ. Có thể chế tạo bia gồm đủ các thành phần cấu tạo kể trên, nhưng hàm lượng của từng nguyên tố thì cần điều chỉnh sao cho hợp thức trong màng phù hợp với cấu trúc của từng chất. Cách thứ hai là chế tạo hai hoặc ba bia là các oxit, sử dụng phương pháp đồng phún xạ từ hai hoặc ba bia đó để nhận màng có hợp thức và cấu trúc mong muốn.

Cuối cùng, có thể nhận thấy rằng, phương pháp phún xạ magnetron còn được ứng dụng để chế tạo nhiều chủng loại vật liệu khác mà phương pháp bốc bay không thực hiện được. Các vật liệu màng mỏng oxit hay nitrua được chế tạo dễ dàng bằng cách phún xạ kim loại tương ứng trong khí argon trộn ôxy hoặc nitơ - gọi là phún xạ phản ứng. Thiết bị phún xạ hiện đại được tự động hóa cao, cho nên quá trình lắng đọng màng mỏng có thể khống chế chính xác hơn. Hầu hết các thiết bị đều có từ hai đến ba nguồn phún xạ (hai

đến ba bia), nhờ đó có thể thực hiện phún xạ đồng thời nhiều loại vật liệu khác nhau, tạo ra các màng mỏng hợp chất, vật liệu pha tạp, vật liệu cấu trúc nanô phức tạp khác, ... Ở Việt Nam hiện nay cũng đã có nhiều cơ sở nghiên cứu và đào tạo được trang bị các thiết bị phún xạ hiện đại có đủ các chức năng kể trên.

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

4. Môi trường plasma: đặc trưng tính chất và cách nhận plasma trong điều kiện thực tế?

5. Nguyên lý phún xạ cao áp một chiều và cao tần, so sánh ưu và nhược điểm của hai loại phún xạ trên?

6. Vì sao sử dụng magnetron trong phún xạ cao áp một chiều và cao tần lại nâng cao hiệu suất phún xạ, khả năng phún xạ. Nêu lĩnh vực ứng dụng của phún xạ magnetron?

Chương 8

Các phương pháp phân tích đặc trưng màng mỏng

Các mẫu màng mỏng chế tạo dưới dạng đơn lớp hoặc đa lớp vật liệu khác nhau gọi là hệ màng mỏng. Như vậy, linh kiện dưới dạng màng mỏng cũng có thể coi là một hệ màng mỏng. Chương này đề cập đến các phương pháp phân tích đặc trưng màng mỏng và bài thực hành minh họa kèm theo, qua đó tìm hiểu khả năng ứng dụng vào thực tiễn của một số hệ/linh kiện màng mỏng. Màng đơn lớp đã là một cấu trúc phức tạp, hệ màng mỏng lại càng phức tạp hơn. Cho nên để phân tích các hệ màng mỏng và các hiện tượng xảy ra khi có tác dụng của trường ngoài áp đặt (như nhiệt, điện và ánh sáng), cần tiến hành nhiều phương pháp phân tích khác nhau.

8.1. Giới thiệu các phương pháp phân tích màng mỏng

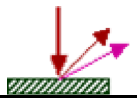
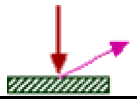
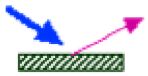
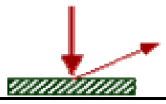
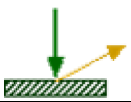
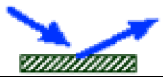
Để phân tích màng mỏng hay hệ màng mỏng hiện nay có rất nhiều phương pháp áp dụng cho từng mục đích khác nhau. Nhìn chung, đa số các phương pháp phân tích vật liệu khối có thể áp dụng để phân tích màng mỏng. Tuy nhiên, do màng mỏng là vật liệu với đặc trưng của một hệ hai chiều, cho nên khi phân tích các đặc trưng của chúng, trong nhiều thiết bị cần gá lắp thêm các bộ phận phụ trợ chuyên dụng, hay khi phân tích đòi hỏi những thao tác hợp lý. Bằng cách đó sẽ loại trừ các tín hiệu, thông tin phản ánh sai với thực chất cấu tạo cũng như cấu trúc vật liệu màng. Để thuận tiện theo dõi, trên bảng 8.1 liệt kê các phương pháp phân tích thường áp dụng, trong đó cột thứ nhất là những vấn đề cần được phân tích đối với màng mỏng, cột thứ hai là các phương pháp thích hợp nhất được sử dụng.

Bảng 8.1. *Các phương pháp phân tích*

Đối tượng nghiên cứu	Phương pháp-thiết bị
Ở mức: - Vĩ mô - Vi mô - Mức độ nguyên tử	- Hiển vi quang học - Hiển vi điện tử quét (SEM) - Hiển vi điện tử truyền qua (TEM) - Hiển vi lực nguyên tử (AFM)
Cấu trúc: - Cấu trúc bên trong - Mật độ - Mức độ vi mô và nguyên tử	- Nhiễu xạ tia X (XRD) - Đo độ dày bằng đo bậc thang - Dao động cộng hưởng thạch anh - Ellipsomet - Nhiễu xạ điện tử năng lượng thấp (LEED) - Nhiễu xạ điện tử năng lượng cao phản xạ (RHEED)
Thành phần hóa học, cấu trúc điện tử: - Thành phần nguyên tố - Tạp chất - Trạng thái liên kết hóa học	- Phổ kế điện tử Auger (AES) - Phân tích tiêu tán năng lượng tia X - Phổ kế quang-điện tử tia X (X-ray) - Photo-electron Spectroscope - XPS) - Tán xạ ngược Rutherford (RBS)
Tính chất quang: - Phổ truyền qua, phản xạ, hấp thụ - Chiết suất phụ thuộc bước sóng - Hằng số điện môi	- Quang phổ kế - Ellipsometry
Tính chất điện: - Tính chất thể hiện dưới dạng linh kiện - Tính chất vật liệu - Điện trở/độ dẫn điện, điện dung	- Phương pháp bốn mũi dò - Phương pháp tụ điện - Phổ tổng trở
Tính chất từ: - Vòng từ trễ (hysteresis)	- Hiệu ứng Kerr quang-từ - Cộng hưởng thuận từ (Ferro-Magnetic Resonance - FMR)
Tính chất cơ học: - Sức căng nội trong biên phân cách màng-đế - Độ bám dính, độ ma sát	- Đo độ cong ứng suất - Thử độ bám dính - Thử lực ma sát trên đĩa quay

Trên bảng 8.2 minh họa nguyên lý cơ bản trong một số phương pháp kể trên về sự tương tác của các chùm tia điện tử, ion và bức xạ (ánh sáng) trên mẫu, cách thu nhận tín hiệu và phương pháp phân tích tương ứng.

Bảng 8.2. *Nguyên lý cơ bản của các phương pháp phân tích*

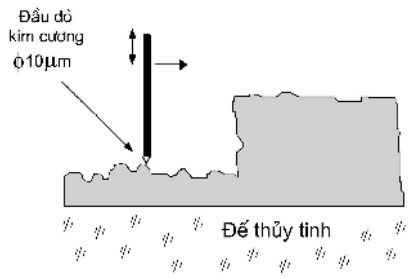
Chùm tia kích thích	Mô hình	Chùm tia được thu	Kỹ thuật tương ứng
Điện tử năng lượng cao (30 keV)		Điện tử tán xạ ngược và điện tử thứ cấp	Hiển vi điện tử quét (SEM)
Điện tử năng lượng trung bình (5 keV)		Điện tử thứ cấp	Phổ kế điện tử Auger (AES)
Bức xạ tia X (1 keV)		Điện tử thứ cấp	Phổ kế quang-điện tử tia X (XPS)
Điện tử năng lượng thấp (100 eV)		Điện tử nhiễu xạ	Nhiễu xạ điện tử năng lượng thấp (LEED)
Điện tử năng lượng tương đối thấp (5 keV)		Điện tử nhiễu xạ	Nhiễu xạ điện tử năng lượng cao phản xạ (RHEED)
Ion năng lượng tương đối cao (2-30 keV)		Ion thứ cấp	Phổ kế khối lượng ion thứ cấp (SIMS)
Ánh sáng phân cực (2 eV)		Ánh sáng phân cực	Ellipsometry

Dưới đây, sẽ giới thiệu một số phương pháp chính để phân tích và khảo sát tính chất của màng mỏng, như các phương pháp xác định chiều dày, hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi lực nguyên tử (AFM), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ điện tử-quang tia X (XPS), phổ truyền qua và phản xạ, ellipsomet, và các phép đo điện trở.

8.2. Các phương pháp xác định chiều dày màng mỏng

8.2.1. Phương pháp đo biên dạng bằng đầu dò hình kim

Mô hình cấu tạo của thiết bị xác định chiều dày và độ ghồ ghề theo nguyên lý cảm biến điện trường được mô tả trên hình 8.1.



Hình 8.1. *Sơ đồ đầu dò động từ trường phát đo biên dạng*

Cảm biến này ghi nhận các tín hiệu điện từ trường phát đổi theo phương thẳng đứng (suy ra độ dày của màng) trong khi kim dò chuyển dịch theo phương nằm ngang, từ đó xác định độ ghề của màng. Độ phân giải theo phương thẳng đứng là 10A^o, bước dịch chuyển từ 200 A^o đến 65 μm. Phân giải theo phương nằm ngang phụ thuộc vào bán kính của đầu kim dò.

8.2.2. Phương pháp dao động thạch anh

Để theo dõi qua trình bốc bay (tốc độ bốc bay) trong chân không, bộ cộng hưởng dao động thạch anh vẫn được sử dụng nhiều hơn cả. Nguyên lý cơ bản của phương pháp dao động thạch anh là dựa vào sự phụ thuộc của tần số cộng hưởng và khối lượng của phiến thạch. Khối lượng của phiến thạch anh sẽ tăng lên khi nó bị phủ một lớp màng mỏng. Cấu tạo của đầu thu là một phiến thạch anh mỏng, được mài song phẳng hai mặt. Trên các mặt ấy tạo tiếp xúc nối với nguồn phát tần số và đặt chế độ cộng hưởng. Phiến thạch anh được cắt từ thỏi đơn tinh thể (có trong tự nhiên) theo mặt tinh thể học nhất định. Theo hướng của mặt đó, tần số cộng hưởng dao động thạch anh phụ thuộc vào chiều dày của phiến là:

$$f_o = N/d_q, \tag{8.1}$$

trong đó:

f_o là tần số cộng hưởng,

$N = 1,67 \times 10^6$ Hz.mm ,

d_q là chiều dày của phiến thạch anh.

Khi bề mặt phiến thạch anh được phủ một lớp màng mỏng, chiều dày của phiến tăng lên làm cho tần số cộng hưởng bị dịch chuyển về phía tần số nhỏ hơn. Độ dịch của tần số (Δf) được tính bằng công thức sau:

$$\Delta f = -\frac{K.N.\Delta M}{\rho_q d_q^2 A_m}, \tag{8.2}$$

trong đó:

K là hệ số gần bằng đơn vị,

ΔM là khối lượng chất bốc bay tính theo g/cm^2,

ρ_q là khối lượng riêng của thạch anh (g/cm^3),

A_m là diện tích điện cực phủ trên bề mặt phiến thạch anh.

Một cách gần đúng, cho rằng khối lượng riêng của màng mỏng (ρ_m) bằng khối lượng riêng của vật liệu gốc, và trong trường hợp diện tích $A_m = 1cm^2$, chúng ta có $\Delta M = \rho_m \times V = \rho_m \times d \times A_m$. Công thức (8.2) cho thấy sự phụ thuộc của độ lệch tần số cộng hưởng theo độ dày của màng mỏng có dạng:

$$\Delta f = -K.N.\left(\frac{\rho_m}{\rho_q.d_q^2}\right).d. \tag{8.3}$$

Dao động cộng hưởng của thạch anh rất nhạy với sự thay đổi của khối lượng (tức bề dày vật chất trên phiến dao động), cho nên bộ cộng hưởng thạch anh cho phép theo dõi quá trình bốc bay trong chân không với độ chính xác cao. Độ thay đổi bề dày của màng có thể phát hiện được đến 1Å. Tuy nhiên, tác động nhiệt rất dễ làm cho phép đo bị nhiễu loạn, do đó người ta phải đặt phiến cộng hưởng trong bộ gá được làm lạnh. Chiều dày tối đa của lớp phủ trên phiến dao động quyết định bởi độ lệch tần số cộng hưởng. Với phiến dao động có tần số cộng hưởng 5 MHz thì độ lệch tần số được phép trong khoảng từ 50 ÷ 100 kHz. Do đó, khối lượng bốc bay lớn nhất có thể là $\Delta M_{max} = 1 \div 2 mg/cm^2$, chiều dày lớn nhất tương ứng sẽ là 500÷5000 nm

hay $0,5\mu m \div 5\mu m$. Bình thường sau nhiều lần bốc bay người ta phải thay phiến cộng hưởng thạch anh. Việc tẩy lớp phủ trên phiến thạch anh cũng cho phép dùng lại một hai lần phiến thạch anh đó, tuy nhiên kết quả đo không còn được chính xác như những lần đầu.

8.2.3. Phương pháp hiển vi giao thoa

Kính hiển vi giao thoa được chế tạo để khảo sát cấu trúc hình thái học bề mặt của vật rắn, đồng thời quan sát độ gồ ghề của bề mặt mẫu. Vì thế, chiều dày của màng cũng có thể xác định bằng phương pháp này một cách khá chính xác. Đặc điểm chính của hiển vi giao thoa là từ một nguồn chiếu sáng, có thể tạo ra hai tia sáng nhờ các lăng kính bán trong suốt. Do đó mà hiện tượng giao thoa xảy ra khi sử dụng chức năng chiếu sáng đồng thời hai chùm tia có quãng đường quang học khác nhau. Đo độ dịch chuyển của vân giao thoa nhận được trên biên phân cách màng và đế sẽ xác định được chiều dày của màng. Để có kết quả đo chính xác, trong mẫu đo cần tạo ra ranh giới rõ rệt phân chia đế và màng.

Khi chiếu ánh sáng đơn sắc (thí dụ ánh sáng qua phin lọc với λ=546,1 nm) lên bề mặt mẫu chứa ranh giới trên, chúng ta quan sát thấy hai hệ vân đen và vân xanh, sơ đồ ảnh giao thoa được trình bày trên hình 8.2. Độ dịch chuyển của vân giao thoa (mà giá trị của nó gọi là *l*) tỷ lệ với chiều dày của màng, theo công thức sau:

$$d = \frac{\lambda}{2} \times \frac{l}{L}, \qquad (8.4)$$

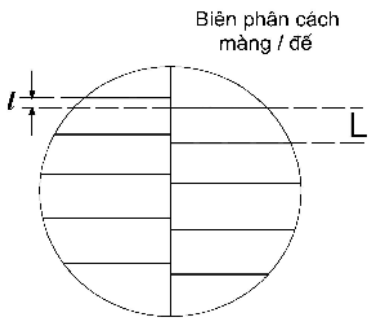
trong đó:

L là khoảng cách giữa các vân giao thoa,

λ là bước sóng đơn sắc của ánh sáng sử dụng trong kính hiển vi.

Độ chính xác của phương pháp này tương đối cao. Với kính hiển vi giao thoa hiện đại như ngày nay, tỷ số l/L có thể đọc được trên thang chia độ chính xác tới 0,05. Do đó chiều dày nhỏ nhất có thể xác định được vào khoảng:

$$d = \frac{\lambda}{2} \times 0,05 = \frac{546,1 \times 0,05}{2} \approx 14\,(\text{nm}).$$



Hình 8.2. *Sơ đồ các vân giao thoa nhận được trên kính HVGT tại biên phân cách giữa màng và đế*

8.2.4. Màng mỏng quang học đa lớp

Các lớp màng mỏng được coi là các lớp song phẳng kéo dài vô tận mà chiều dày mỗi lớp xấp xỉ bước sóng ánh sáng. Tính chất quang của các lớp n ày được quyết định bởi chiết suất (n), hệ số hấp thụ (α) và chiều dày (d) của mỗi lớp.

Mối liên hệ giữa hệ số hấp thụ với cường độ ánh sáng tới $I_o(\lambda)$ và cường độ ánh sáng truyền qua $I_T(\lambda)$ khi đi qua mẫu tuân theo định luật Bougver-Lamber:

$$I_T(\lambda) = I_0 e^{-\alpha d}. \tag{8.5}$$

Để thiết lập mối liên hệ giữa hệ số hấp thụ α với hệ số phản xạ R và truyền qua T, chúng ta tính cường độ ánh sáng đi qua mẫu $I_T(\lambda)$, tính đến cả hiện tượng phản xạ bên trong mẫu ở trên hai bề mặt và góc khúc xạ thoả mãn điều kiện $\sin\theta << 1$.

$$\begin{aligned} I_T(\lambda) &= (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} + R^2 (1-R)^2 I_0 e^{-3\alpha d} + R^4 (1-R)^2 I_0 e^{-5\alpha d} + \ldots \\ &\approx (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} + R^2 (1-R)^2 I_0 e^{-3\alpha d} \\ &\approx (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} / \left(1 - R^2 e^{-2\alpha d}\right). \end{aligned} \tag{8.6}$$

Từ đó hệ số truyền qua:

$$\begin{aligned} T &= I_T(\lambda)/I_0 = (1-R)^2 e^{-\alpha d} / \left(1 - R^2 e^{-2\alpha d}\right) \\ &= \left[(1-R)^2 \times e^{\alpha d}\right] / \left(e^{2\alpha d} - R^2\right). \end{aligned} \tag{8.7}$$

Suy ra:

$$\alpha_d = \frac{1}{d} \ln\left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2}\right]. \tag{8.8}$$

Khi chiếu phổ ánh sáng lên màng mỏng chúng ta sẽ nhận được các phổ quang học đặc trưng là truyền qua (T, %), phản xạ (R, %) và hấp thụ (A, %), thoả mãn điều kiện T + R + A = 1. Trong trường hợp có một lớp màng mỏng, hệ số phản xạ R_{12} của màng được xác định bằng công thức Frenken:

$$R_{12} = \frac{(n-1)^2 + \alpha^2}{(n+1)^2 + \alpha^2}. \qquad (8.9)$$

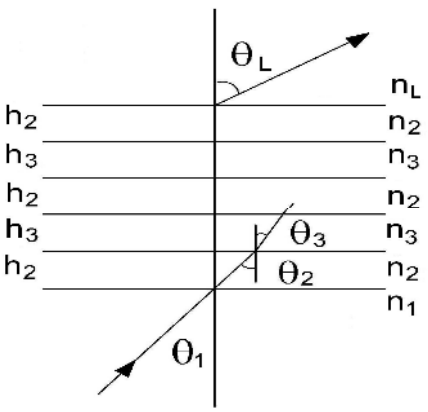
Trong đó chỉ số 1 và 2 trong hệ số phản xạ ký hiệu ranh giới giữa không khí (chân không) và màng.

Khi $n^2 \gg \alpha^2$ (tức là khi $\lambda \gg \lambda_g = \frac{hc}{E_g}$) thì:

$$R_{12} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2. \qquad (8.10)$$

Đối với một hệ màng cấu tạo từ các lớp có chiết suất khác nhau, phản xạ nhiều lần xảy ra trong màng dẫn đến hệ số phản xạ tổng hợp phụ thuộc vào đặc điểm cấu hình của hệ màng, như trình tự xen kẽ giữa lớp có chiết suất lớn và bé cũng như chiều dày của các lớp tương ứng. Bài toán về hệ màng đa lớp đã được nhiều tác giả nghiên cứu và thiết lập các chương trình tính toán thích hợp để nhận hệ màng khử phản xạ (tức là truyền qua cao), hệ màng phản xạ cao (truyền qua thấp) và hệ màng bán phản xạ hay các "phin lọc" ánh sáng.

Trong hệ màng đa lớp (hình 8.3) chiều dày quang học (Δ) là các giá trị ứng với mλ/4 (m = 2n + 1, n là các số nguyên) quyết định hệ số phản xạ cực đại (hay cực tiểu) phụ thuộc vào hệ số chiết suất của màng lớn hơn (hay nhỏ hơn) hệ số chiết suất của môi trường. Khi h bằng mλ/2 (m là các số nguyên) chúng ta sẽ có trường hợp ngược lại. Bằng



Hình 8.3. *Hệ màng quang học đa lớp trên đế có chiết suất n_1. Xen kẽ các lớp màng có chiều dày quang học h_2 và h_3 với $n_2 > n_3$.*

công nghệ bốc bay chân không, có thể chế tạo các hệ màng mỏng quang học có tính chất quang theo ý muốn. Dưới đây là một thí dụ về công nghệ chế tạo gương lạnh mà nguyên lý hoạt động như một phin lọc ánh sáng.

Thiết kế. Chế tạo hệ màng mỏng đa lớp hai thành phần với chiều dày quang học X và Y tương ứng có chiết suất thấp (L) và chiết suất cao (H). Chúng ta ký hiệu hệ màng này bằng các ký tự:

$$SX_1LY_1H...X_1LY_1H...X_{m+1}H$$

ứng với trường hợp cụ thể là

$$S0,5X_1L\left(0,5X_1LY_1H0,5X_{i+1}L\right)^m 0,5X_{m+1}L$$

hoặc bằng các ký tự:

$$SY_1HX_1L...Y_1HX_1L...Y_{m+1}L$$

và cụ thể là

$$S0,5X_1L\left(0,5X_1LY_1H0,5X_{i+1}L\right)^m 0,5X_{m+1}L,$$

trong đó:

S là đế có chiết suất n_a,

H, L là các lớp điện môi dày λ/4 với chiết suất tương ứng cao và thấp.

X_1, Y_1 là hệ số đặc trưng cho chiều dày quang học của lớp màng,

m là tham số của nhóm các lớp mà số tổng quát của nó là N = 2m+1,

i là các số nguyên 1,2,3,...

Tính chất quang học của một hệ màng được xác định bởi cấu trúc cơ sở $\left(0,5X_1LY_1H0,5X_{i+1}L\right)$ hoặc $\left(0,5Y_1HX_1L0,5Y_{i+1}H\right)$ và phụ thuộc vào bậc q,

$$q = \frac{1}{2}\left(0,5X_1 + Y_1 + 0,5X_{i+1}H\right)$$

hay:

$$q = \frac{1}{2}\left(0,5Y_1 + X_1 + 0,5Y_{i+1}\right)$$

Cấu trúc đơn giản nhất của một gương lạnh có dạng $S(HL)^m H$ hoặc $S(LH)^m L$. Chiều dày quang học của các lớp trong hệ nêu trên bằng 1/4 bước sóng ánh sáng lựa chọn (ứng với trường hợp phản xạ cực đại), có nghĩa là $X_1 = Y_1 = 1$.

Phổ phản xạ của hệ màng mỏng gồm các lớp có chiều dày quang học như nhau đặc trưng bởi cấu trúc cơ sở và có hệ số phản xạ cao ở vùng bước sóng dài,

$$\lambda_k = \frac{\lambda_0}{2k+1},$$

với k = 0, 1, 2, ...

Độ rộng của vạch phản xạ cao xác định bằng biểu thức:

$$\Delta\varphi = \frac{4}{\pi}\arcsin\frac{n_h/n_1 - 1}{n_h/n_1 + 1}. \qquad (8.11)$$

Có thể chế tạo hệ màng điện môi nhiều lớp với chiều dày quang học λ/4 cho hệ số phản xạ mong muốn và hệ số hấp thụ thấp đến mức có thể bỏ qua. Để có hệ màng điện môi phản xạ làm việc ở vùng tử ngoại và khả kiến thì giá trị của Δq vào khoảng 0,2 ÷0,4, tương ứng $\lambda = 500\,\text{nm}$. độ rộng vạch phản xạ nhận được trong khoảng 100÷180 nm.

Thực nghiệm chế tạo. Căn cứ vào tính chất quang, độ bền cơ học và điều kiện công nhệ có thể chọn hai loại vật liệu trong suốt có chiết suất cao và thấp tương ứng ZnS (n = 2,35) và MgF_2 (n=1,38). Với hai loại vật liệu này tại λ_0 = 550 nm độ rộng của phổ tính theo công thức (8.11) là 180 nm. Để nhận dược R cao hơn 90% hệ màng λ/4 phải có tối thiểu 9 lớp, trong đó lớp trong cùng và ngoài cùng đều là lớp vật liệu chiết suất cao. Như vậy cấu trúc của hệ màng mỏng có dạng:

$$\text{Đế}/(HL)^4 / H / \text{không khí}.$$

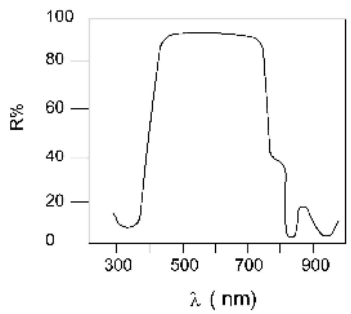
Độ dày mỗi lớp bằng:

$$\Delta H = \Delta L = \frac{\lambda_0}{4}, \lambda_0 = 500\,\text{nm}.$$

Tương tự, cấu trúc hệ màng 19 lớp có dạng:

$$\text{Đế} / 2L_1(H_1L_1)^4 H_1L_1(H_2L_2)^4 H_2 2L_2 / \text{không khí}.$$

Phổ phản xạ nhận được từ thực nghiệm trên hệ màng này có dạng như trên hình 8.4. Phổ này cho thấy, hệ màng mỏng đa lớp có tác dụng như một phin lọc ánh sáng. Nó chỉ phản xạ ánh sáng có bước sóng từ 400 nn đến 730 nm, đó là vùng khả kiến.



Hình 8.4. *Phổ phản xạ của hệ màng mỏng quang chế tạo từ 19 lớp xen kẽ ZnS và MgF_2*

Màng đa lớp phủ trên gương cầu sẽ không phản xạ bức xạ vùng cực tím và hồng ngoại. Loại gương cầu này vì thế được gọi là 'gương lạnh'. Số liệu thực nghiệm để chế tạo hệ màng 19 lớp bằng phương pháp bốc bay trong chân không trình bày trong bảng 8.4.

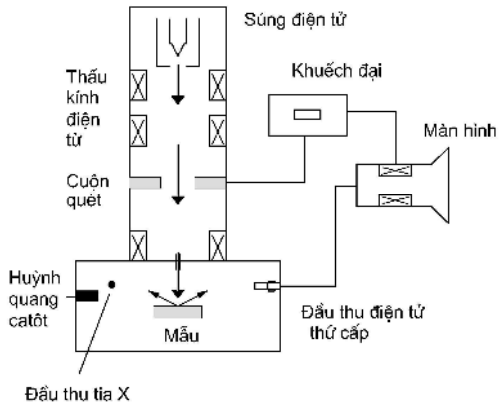
Bảng 8.3. *Số liệu thực nghiệm chế tạo gương lạnh 19 lớp*

Số TT	Vật liệu	Chiết suất	Chiều dày màng (nm)	Chiều dày quang học $n\Delta$ (nm)
	Thuỷ tinh BK7	1,52	Đế	
1	MgF_2	1,38	85	118
2	ZnS	2,35	50	118
3	MgF_2	1,38	85	118
4	ZnS	2,35	50	118
5	MgF_2	1,38	85	118
6	ZnS	2,35	50	118
7	MgF_2	1,38	85	118
8	ZnS	2,35	50	118
9	MgF_2	1,38	94	129
10	ZnS	2,35	59	139
11	MgF_2	1,38	107	148
12	ZnS	2,35	63	148
13	MgF_2	1,38	107	148
14	ZnS	2,35	63	148
15	MgF_2	1,38	107	148
16	ZnS	2,35	63	148
17	MgF_2	1,38	107	148
18	ZnS	2,35	63	148
19	MgF_2	1,38	107	148

8.3. Phân tích cấu trúc bề mặt bằng hiển vi điện tử quét và lực nguyên tử

Hiển vi điện tử quét (SEM) là một trong các phương pháp chụp ảnh bề mặt của mẫu. Nói về độ phân giải của SEM, chúng ta có thể so sánh, thí dụ đối với mắt người bình thường giới hạn của độ phân giải là 700.000 Å (70 μm). Phân giải cao hơn mắt thường là kính hiển vi quang học, độ phân giải bằng 300 nm. Độ phân giải của SEM hiện nay đạt 30 Å. Còn hiển vi điện tử truyền qua (TEM) có độ phân giải cao hơn, đạt 1 Å. Độ phân giải nằm trong khoảng từ 1 đến 100 Å là của hiển vi ion trường (FIM) và hiển vi đầu dò quét trường gần (NFSPM).

Kích thước nhỏ nhất của mẫu có thể là 0,1 mm, kích thước lớn nhất phụ thuộc vào thiết bị SEM cụ thể, thường thì các mẫu có kích thước lớn bằng bộ gá mẫu, khoảng 50 mm. Sơ đồ của một kính hiển vi điện tử quét được trình bày trên hình 8.5. Chùm tia điện tử hội tụ lên mẫu tạo ra vùng tương tác có đường kính và chiều sâu khoảng 1μm.



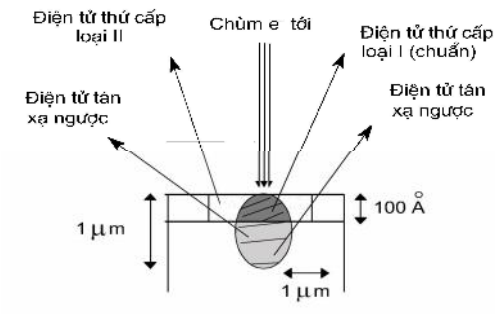
Hình 8.5. *Sơ đồ cấu tạo của một kính hiển vi điện tử.*

Tuy nhiên ảnh SEM chỉ tạo thành từ các điện tử thứ cấp đi từ độ sâu dưới 100 A^o (Hình 8.6). Cho nên đối với các màng quá mỏng không nên sử dụng

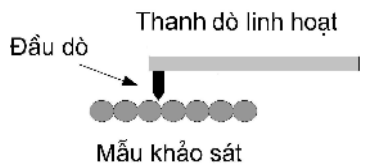
SEM để khảo sát cấu trúc bề mặt, vì kết quả nhận được có thể bị ảnh hưởng của bề mặt đế.

Phương pháp AFM có thể áp dụng để khảo sát mẫu rất mỏng, bởi vì ảnh tạo bởi phương pháp này là do lực nguyên tử của lớp ngoài cùng là chính. Bán kính của mũi dò thường nhỏ hơn 400 Å (hình 8.7).

Qua ảnh của hai phương pháp SEM và AFM đều có thể tính kích thước hạt tinh thể và độ ghồ ghề của màng mỏng. Tuy nhiên, phương pháp AFM cho kết quả về độ ghồ ghề chính xác hơn, còn SEM cho thông tin về cấu trúc hình thái học bề mặt tốt hơn. Trong nhiều thiết bị SEM có gắn hệ vi phân tích tia X bằng dò điện tử (Electron Probe X-ray Microanalysis - EPMA). Bằng thiết bị này, có thể khảo sát phân bố thành phần cấu tạo của màng mỏng bằng cách quan sát và chụp ảnh bề mặt của mẫu bằng SEM, sau đó phân tích thành phần cấu tạo bằng EPMA.



Hình 8.6. *Vùng tương tác của chùm tia điện tử với bề mặt vật rắn.*



Hình 8.7. *Sơ đồ đầu dò trong hiển vi lực nguyên tử (AFM).*

8.4. Phân tích cấu trúc tinh thể

8.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Bước sóng đặc trưng của tia X trong khoảng 1 Å (thí dụ, của đồng là 1,5406 Å). Kích thước này nhỏ hơn hoặc cùng thứ bậc với khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể, cho nên khi chiếu tia X lên chất rắn chúng ta sẽ nhận được

hình ảnh nhiễu xạ của tia X với mặt mạng tinh thể. Phương pháp này có khả năng xác định hằng số mạng của ô cơ sở, phân tích pha cấu trúc trong mẫu (với độ phân giải khoảng 3% khối lượng) hoặc nghiên cứu khuyết tật trong tinh thể. Các mẫu để phân tích thường đã kết tinh, nếu không phải là tinh thể thì nhiễu xạ tia X không xảy ra. Các máy nhiễu xạ hiện đại có thể phân tích cấu trúc của mẫu với khối lượng thấp đến 1 mg. Độ xuyên sâu của tia X vào trong chất rắn đạt 10 đến 100 μm.

Công thức cơ bản sử dụng trong phân tích nhiễu xạ tia X là phương trình Bragg mô tả định luật nhiễu xạ tia X, đó là:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda, \qquad (8.12)$$

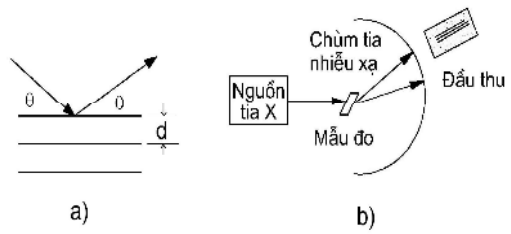
trong đó:

d_{hkl} là khoảng cách giữa hai mặt mạng liền kề (với chỉ số Miller (hkl) - đặc trưng cho đối xứng của mạng),

θ là góc nhiễu xạ,

λ là bước sóng tia X sử dụng.

Trong trường hợp này, chúng ta chỉ dùng đến nhiễu xạ bậc 1, cho nên vế phải không có hệ số *n*. Trên hình 8.8a minh họa hiện tượng nhiễu xạ tia X trên mặt phẳng mạng tinh thể, qua đó có thể chứng minh công thức Bragg.



Hình 8.8. *a) Hiện tượng nhiễu xạ tia X trên mặt mạng tinh thể*
b) Sơ đồ nguyên lý của máy nhiễu xạ tia X .

Trong phương pháp đa tinh thể, từ thực nghiệm ghi giản đồ nhiễu xạ tia X với bước sóng λ (bước sóng của ống phát tia X được sử dụng), chúng ta xác

định được góc nhiễu xạ, do đó tính ra khoảng cách mặt mạng d_{hkl}. Hằng số mạng a, b, c xác định từ d_{100}, d_{010} và d_{001}. Bảng tập hợp các d_{hkl} cùng với cường độ nhiễu xạ có trong các tệp dữ liệu về cấu trúc tinh thể (hiện nay trong phần mềm của thiết bị đã có sẵn các tệp tra cứu này), do đó chúng ta có thể so sánh đối chiếu các tập hợp d_{hkl} nhận được từ thực nghiệm phù hợp với cấu trúc đã biết. Trong màng mỏng chứa nhiều pha cấu trúc khác nhau (thí dụ trong oxit vanađi có VO_2, V_2O_5, V_2O_3, …) thì trên giản đồ nhiễu xạ cũng sẽ có các đỉnh đặc trưng cho từng pha cấu trúc đó. Do vậy về ý nghĩa thực tiễn thì phương pháp ghi giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ là phương pháp khảo sát các cấu trúc của màng trên cơ sở đã biết các cấu trúc đó. Muốn nghiên cứu cấu trúc của một tinh thể mới thì phải sử dụng phương pháp đơn tinh thể.

Hiện nay với việc phát triển kỹ thuật nhiễu xạ tia X, người ta đã chứng minh được phương pháp ghi giản đồ nhiễu xạ hoàn toàn có thể áp dụng để xác định kích thước hạt tinh thể trong màng mỏng (hay trong vật liệu nói chung). Đó là công thức Sherrer:

$$\tau_g = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (8.13)$$

trong đó:

- τ_g là kích thước hạt tinh thể,
- β là độ rộng (tính theo radian) của đỉnh nhiễu xạ tại 1/2 chiều cao của đỉnh (độ rộng bán đỉnh),
- θ là góc nhiễu xạ,
- λ là bước sóng tia X sử dụng.

Từ công thức trên chúng ta nhận thấy đối với tinh thể khối có cấu trúc hoàn hảo (không có hạt nanô tinh thể) thì tất cả các đỉnh đều nhọn, không có độ rộng bán đỉnh ($\beta \to 0$ thì $\tau g \to \infty$). Nhiễu xạ tia X của màng mỏng thường cho các đỉnh không sắc nhọn như trong trường hợp tinh thể khối, còn màng mỏng cấu trúc nanô cho các đỉnh tương đối tù với cường độ nhiễu xạ không lớn.

Ứng dụng. Trên một giản đồ nhiễu xạ tia X của một màng mỏng cấu trúc nanô tại góc nhiễu xạ $2\theta = 42^0$ có đỉnh nhiễu xạ với độ rộng bán đỉnh đo được là $0,3^0$. Tính kích thước của hạt tinh thể.

Trước hết chúng ta phải đưa số liệu đo được về góc 1θ: Góc nhiễu xạ $\theta = 42^0/2 = 21^0$, độ bán rộng bằng $0{,}3^0/2 = 0{,}15^0$, đổi ra radian:

$$\beta = \frac{\pi \times 0{,}15}{180} = 0{,}0026.$$

Áp dụng công thức (8.13), ta có:

$$\tau_g = \frac{0{,}9 \times 0{,}15406\,\text{nm}}{0{,}0026 \times \cos\left(21^0\right)} = \frac{0{,}9 \times 0{,}15406\,\text{nm}}{0{,}0026 \times 0{,}926} \approx 60\,\text{nm}.$$

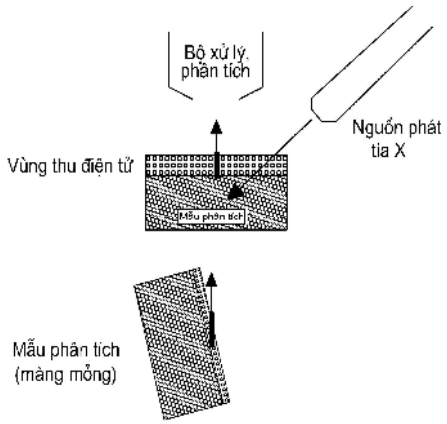
■

8.4.2. Phương pháp phổ kế quang-điện tử tia X (XPS)

Nguyên lý hoạt động của phương pháp này là dùng chùm tia X có năng lượng $h\gamma$ (cỡ 1 keV) bắn lên mẫu /màng mỏng. Dưới tác dụng của năng lượng này điện tử của nguyên tử trong vật liệu cần phân tích bị kích thích và thoát ra khỏi bề mặt của vật liệu đó. Trung bình các điện tử thuộc nguyên tử / phân tử nằm dưới bề mặt khoảng 30 Å có thể bị bứt ra khỏi nguyên tử. Động năng của các điện tử thoát ra khỏi vật liệu đúng bằng năng lượng $h\gamma$ mà chúng nhận được và chính là năng lượng liên kết của điện tử. Như vậy trong phương pháp XPS, chúng ta sẽ nhận được các đỉnh (nơi xảy ra thoát điện tử) trong dải quét năng lượng tia X . Vì vậy trên đồ thị XPS, trục hoành là năng lượng tia X được quét, nhưng được gọi là trục "năng lượng liên kết". Điều này giúp chúng ta dễ phân tích: các đỉnh của phổ năng lượng phản ánh giá trị của năng lượng liên kết của điện tử trong nguyên tử hoặc phân tử. Trục tung là cường độ lấy theo đơn vị tương đối. Trên hình 8.9 là sơ đồ nguyên lý của phương pháp XPS. Do năng lượng liên kết các nguyên tử đơn khác với năng lượng liên kết của nguyên tử đó trong phân tử (*thí dụ* Si trong đơn tinh thể khác với Si trong SiO_2, C-C khác với C-O-C, v.v…) cho nên XPS là phương pháp phân tích được cấu trúc điện tử trong liên kết, từ đó xác định thành phần nguyên tố và các thông tin về trạng thái hóa học khác. Tất cả các mẫu rắn đều phân tích được, ngoại trừ các chất có áp suất hơi tương đối cao. Tuy nhiên mẫu để phân tích bằng phương pháp XPS đòi hỏi rất khắt khe về độ sạch bề mặt, bởi vì các liên kết trên bề mặt mẫu cũng cho các đỉnh phổ XPS. Đặc biệt là, thực hiện các phép đo phổ XPS đòi hỏi

tiến hành trong chân không rất cao, hoặc chân không siêu cao (tương ứng áp suất dưới 10^{-9} Torr).

Trong trường hợp màng quá mỏng, chúng ta cần sử dụng phương pháp gá mẫu nghiêng với góc lớn để tăng cường độ của các đỉnh phổ phát ra từ mẫu cần phân tích (hình 8.9).



Hình 8.9. *Sơ đồ nguyên lý của phương pháp XPS.*

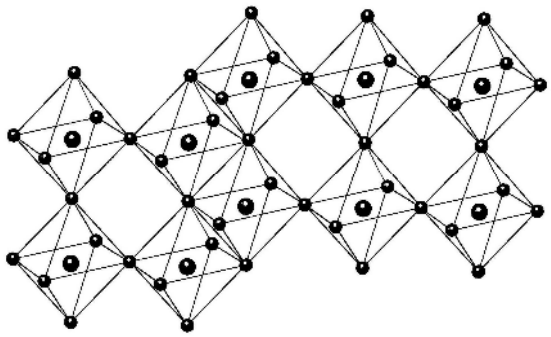
8.4.3. Vật liệu và linh kiện điện sắc

a) Hiệu ứng điện sắc

Hiệu ứng điện sắc (Electrochromism) là hiện tượng vật lý xảy ra trong màng mỏng chất rắn (có thể là vô cơ hoặc hữu cơ), mà trong đó tính chất quang của màng mỏng thay đổi thuận nghịch dưới tác dụng của điện trường phân cực. Vật liệu có tính chất điện sắc điển hình là oxit volfram (WO_3). Vật liệu điện sắc catôt là loại vật liệu nhuộm màu khi nó là catôt, vật liệu điện sắc anôt – nhuộm màu khi nó là anôt. Trên hình 8.10 minh họa cấu trúc của oxit volfram với đặc trưng sắp xếp các khối bát diện (W ở tâm) chung cạnh và chung đỉnh trong mạng tinh thể. Sắp xếp này dẫn đến sai hỏng trong mạng

và tạo ra các "kênh" khuyết tật với kích thước lớn hơn bán kính của proton (H^+) và Li^+.

Khi có điện trường phân cực âm, các ion dương xâm nhập vào mạng WO_3 theo các kênh trên, tương tác với các ion W^{6+}, ion này trở về W^{5+}, do đó WO_3 hấp thụ mạnh ánh sáng vùng nhìn thấy và màng mỏng WO_3 từ trạng thái trong suốt trở nên xanh nhạt hoặc xanh xẫm, tùy thuộc mức độ trao đổi ion của chất điện ly và thời gian phân cực của điện trường. Để giải thích hiện tượng điện sắc, chúng ta sử dụng mô hình cấu trúc điện tử trong oxit kim loại chuyển tiếp, trong đó số các trạng thái chứa các điện tử ở mỗi dải là cố định.



Hình 8.10. *Sơ đồ sắp xếp các khối bát diện chung cạnh và chung đỉnh trong tinh thể oxit WO_3*

Thí [illegible] hứa 6 điện tử (tính đến cả suy biến spin), và dải p_π có khả năng chứa 12 điện tử. Đối với WO_3 và β-MoO_3 số điện tử này là 24, vì vậy mức Fermi nằm ở giữa khe tạo bởi các dải t_{2g} và p_π. độ rộng của khe năng lượng vào khoảng $3,2 \div 3,6\,eV$, cho nên loại vật liệu này trong suốt trong vùng nhìn thấy. Khi các ion và điện tử được tiêm vào trong màng, mức Fermi sẽ dịch chuyển lên trên. Trong trường hợp của WO_3 và β-MoO_3, các điện tử thêm vào sẽ điền vào mức t_{2g}, vật liệu chuyển từ trạng thái trong suốt sang trạng thái hấp thụ hoặc phản xạ phụ thuộc vào việc điện tử chiếm các trạng thái định xử hay tự do. Khi các cặp ion và điện tử thoát ra vật liệu trở lại trạng thái trong suốt ban đầu.

b) Công nghệ chế tạo

Chế tạo màng mỏng WO_3 bằng phương pháp bốc bay chân không, sử dụng thuyền rỏ W hoặc chùm tia điện tử sử dụng chén corrund. Trong cả hai trường hợp bột tinh khiết (99,99%) WO_3 đều được ép thành viên. Dưới áp suất 10^{-5} Torr WO_3 thăng hoa ở dưới 900^oC. Độ truyền qua của màng WO_3 bốc bay chùm tia điện trử cao hơn của màng bốc bay nhiệt, chứng tỏ hợp thức của màng bốc bay chùm tia điện tử tốt hơn. Đó là bởi vì khi bốc bay nhiệt phải duy trì trong chân không cao hơn để tránh hiện tượng thuyền W phản ứng với WO_3, còn bốc bay chùm tia điện tử được thực hiện trong ôxy áp suất thấp. Cho nên để nhận hợp thức cao hơn, sau khi bốc bay màng được tái kết tinh trong thời gian đối với hai phương pháp cũng khác nhau. Trong bảng 8.5 trình bày các thông số công nghệ của hai phương pháp này.

Bảng 8.4. *So sánh chế độ công nghệ chế tạo màng WO_3 trong phương pháp bốc bay chùm tia điện tử và bốc bay nhiệt.*

	Bốc bay nhiệt	Chùm tia điện tử
Chân không (Torr)	10^{-5}	$3x10^{-5}$ (oxy)
Đế (30Ω/□)	ITO	ITO
Nhiệt độ đế (^oC)	200^oC	200^oC
Công suất (VA)	375 VA	300 VA
Tốc độ trung bình (nm/s)	0,5	1,0
Chiều dày trung bình (nm)	250	300
Nhiệt độ / Thời gian ủ (^oC) / (giờ)	450 / 2	450 / 1

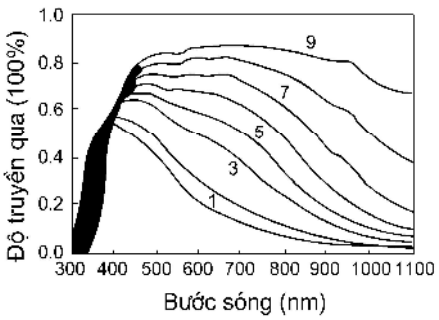
c) Phân tích kết quả

Hiệu ứng điện sắc của màng bốc bay nhiệt thể hiện kém hơn so với màng chùm tia điện tử. Trên hình 8.11 là phổ truyền qua của hệ màng WO_3/ITO (chùm tia điện tử) nhúng trong dung dịch 0,1M $LiClO_3$+PC (propylene cacbonat) nhận được trong điện trường phân cực từ -1,0 - 0,5 V. Phép đo phổ truyền qua tức thì được thực hiện trên hệ đo OMA gắn với máy điện hóa Potentiostat -PGS30.

Kết hợp với phép đo phổ điện thế quét vòng và phân tích cấu trúc (XRD) cho thấy, ứng với trạng thái nhuộm màu (phổ truyền qua giảm) là lúc điện cực làm việc phân cực âm. Cation Li đã xâm nhập vào trong màng và hình thành cấu trúc giả bền Li_xWO_3, với $0 \langle x \langle 1$. điều này cho phép chúng ta mô tả phương trình của hiệu ứng điện sắc như sau:

WO_3 (trong suốt) $+ xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow Li_xWO_3$ (xanh xẫm) (8.14).

Mũi tên hai chiều trong phương trình cho thấy hiệu ứng xảy ra một cách thuận nghịch. Sự thay đổi màu như trên hoàn toàn giống với quá trình hiển thị của tinh thể lỏng. Chu kỳ hiển thị là thời gian thực hiện hiệu ứng "trong suốt → nhuộm màu → trong suốt". Hệ màng mỏng cấu trúc đa lớp ITO/LiClO3+PC/WO3/ITO gọi là linh kiện hiển thị điện sắc (ECD). Linh kiện ECD bị già hóa là lúc nó không còn khả năng thay đổi độ truyền qua dưới tác dụng của điện trường. Số lần tối đa các chu kỳ hiển thị của linh kiện ECD là thông số đặc trưng cơ bản của linh kiện này. Ngày nay, người ta đã chế tạo linh kiện ECD có số chu kỳ hiển thị rất cao, nó hoàn toàn tương đương với số chu kỳ hiển thị của tinh thể lỏng.



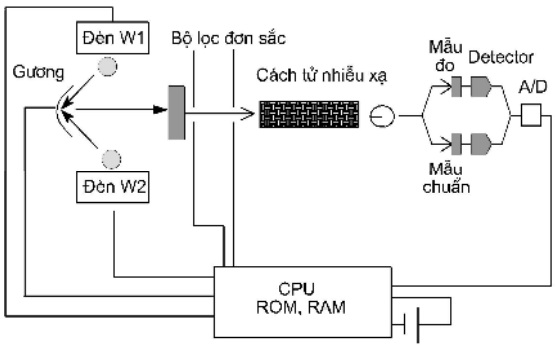
Hình 8.11. *Phổ truyền qua của linh kiện hiển thị điện sắc phụ thuộc vào điện thế đặt trên điện cực ITO. Các số 1 đến 9 trên hình tương ứng với điện thế phân cực dương dần từ +1 V đến +5 V.*

8.5. Phương pháp nghiên cứu tính chất quang

8.5.1. Phổ truyền qua và phản xạ

Hình 8.12 là sơ đồ nguyên lý đo phổ truyền qua và phổ phản xạ của quang phổ kế vùng nhìn thấy / hồng ngoại gần (UV/ VIS). Tuỳ thuộc vùng phổ khảo sát, một trong hai nguồn sáng được dùng là đèn có phổ liên tục với bước sóng trong vùng khả kiến hay trong vùng hồng ngoại.

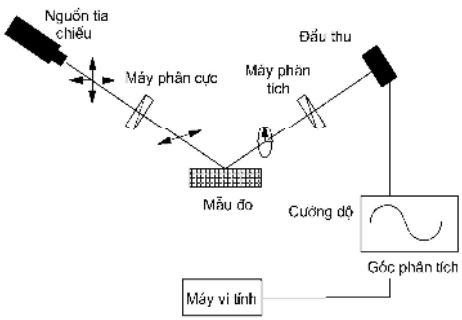
Chùm sáng với phổ liên tục từ đèn được phản xạ trên gương M tới thiết bị lọc sắc. Sau khi qua thiết bị lọc sắc chùm sáng đi tới cách tử. Thiết bị lọc sắc F và cách tử G tạo ra tia với độ đơn sắc nhất định. Tia này phản xạ tới gương bán mạ, một phần truyền qua gương, phần phản xạ còn lại được đưa đến mẫu chuẩn R và mẫu đo S. Trong phép đo độ truyền qua, một tia truyền qua mẫu rồi tới detector, chùm kia truyền qua mẫu chuẩn (đế thuỷ tinh chưa có màng) rồi tới detector. Trong phép đo độ phản xạ, các chùm tia được phản xạ tương ứng trên mẫu và trên mẫu chuẩn. Trong trường hợp này mẫu chuẩn thường là gương có độ phản xạ cao (gương nhôm hoặc vàng). Các tín hiệu quang từ hai chùm tia được biến đổi thành tín hiệu điện và được so sánh để có độ truyền qua hoặc độ phản xạ tương ứng với phép đo tại mỗi bước sóng trong vùng phổ khảo sát.



Hình 8.12. Sơ đồ hệ đo phổ truyền qua và phản xạ

8.5.2. Ellipsomet

Đo phân cực ellipsometry là một phương pháp đo quang rất nhạy dùng để xác định các đại lượng quang học như: chiết suất (*n*), độ hấp thụ (*k*), hằng số điện môi (ε), chiều dày (*d*) của màng mỏng. Trạng thái phân cực của ánh sáng sau khi phản xạ trên bề mặt của vật liệu sẽ bị thay đổi tuỳ theo tính chất quang của từng vật liệu hoặc đối với cùng một vật liệu có chiều dày khác nhau. Do vậy, chiều dày d của màng mỏng có thể xác định được khi biết sự thay đổi trạng thái phân cực của ánh sáng phản xạ. Hình 8.13 là sơ đồ nguyên lý hệ đo phân cực triệt tiêu ánh sáng của ellipsometer. Nguồn laser L phát ra ánh sáng đơn sắc được chuẩn trực sau khi qua bộ phân cực P (Polarizer) và bộ bù C (Compensater) chiếu lên mẫu S (Sample) dưới góc tới φ. Sau khi phản xạ trên mẫu S với cùng góc φ, tới bộ phân tích A (Analyzer) và qua thiết bị lọc sắc F (Filter) đến cảm biến quang điện D (Detecter). Các bộ phân cực P và bộ phân tích A quay sao cho ánh sáng tới cảm biến D bị triệt tiêu. Lúc này các thông số phân cực Ψ (góc biên độ), Δ (góc pha) được xác định qua các góc phương vị của các bộ phân cực P và bộ phân tích A. Kính hiển vi M (Microscoper) được dùng để kiểm tra việc điều chỉnh tối ưu vị trí mẫu S. Cấu hình của hệ đo trong trường hợp này được gọi là cấu hình PCSA, lần lượt theo chiều truyền của chùm sáng gồm: bộ phân cực P, bộ bù C, mẫu S, bộ phân tích A. Góc tới có thể thay đổi được với các giá trị 60°, 70° và 80°. Bộ phân cực P và bộ phân tích A được quay bởi các động cơ theo chương trình đã thiết lập.



Hình 8.13. *Sơ đồ hệ máy ellipsomet*

Từ các thông số phân cực Ψ và Δ (mô tả trạng thái phân cực của ánh sáng phản xạ bởi hàm phân cực $r_p / r_s = tg\psi \times \exp(i\Delta)$ của màng mỏng và các hệ số *n*, *k*, có thể xác định chiều dày của các màng sử dụng chương trình DAFIBM bán kèm theo hệ thiết bị.

8.5.3. Màng mỏng nhiệt sắc và chuyển mạch nhiệt-quang

Khái niệm "nhiệt sắc" được dịch từ tiếng anh là "thermochromism". Hiệu ứng nhiệt sắc là hiện tượng vật lý xảy ra khi có nhiệt độ tác động lên màng mỏng làm chúng thay đổi độ truyền qua, phản xạ hay hấp thụ. Khi hạ nhiệt độ, tính chất quang ban đầu của chúng lại được thiết lập lại, nghĩa là sự biến đổi nhiệt - quang xảy ra một cách thuận nghịch. Vật liệu có tính chất này được gọi là vật liệu nhiệt sắc. Hiện nay đi-oxit vanađi (VO_2) hoặc VO_2 pha tạp chất W là vật liệu nhiệt sắc có triển vọng ứng dụng nhiều nhất. Nhiệt độ chuyển pha bán dẫn kim loại (BDKL) của VO_2 (τ_c) nằm trong khoảng $67^oC \pm 1^oC$. Gọi nhiệt độ của màng VO_2 là T, khi $T \langle \tau_c$ màng mỏng VO_2 trong suốt đối với cả ánh sáng vùng nhìn thấy và hồng ngoại. Khi $T \rangle \tau_c$ màng vẫn trong suốt trong vùng nhìn thấy, nhưng phản xạ hầu hết bức xạ hồng ngoại. Đó là bản chất vật lý của hiệu ứng nhiệt sắc xảy ra trên màng VO_2. Nhiệt độ chuyển pha BDKL của VO_2 có thể hạ thấp xuống đến $35\text{-}45^oC$ nhờ kỹ thuật pha tạp nguyên tử volfram vào mạng tinh thể VO_2 ($V_{1-x}W_xO_2$).

a) Công nghệ chế tạo

Màng mỏng đi-oxit vanađi trên đế thuỷ tinh được chế tạo bằng hai phương pháp khác nhau:

i) Màng VO_2 bốc bay bằng chùm tia điện tử sử dụng bột tinh thể V_2O_5;

ii) Màng pha tạp $V_{1-x}W_xO_2$ được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron hai chùm tia (sử dụng hai bia phún xạ).

Trong trường hợp bốc bay bằng chùm tia điện tử, vật liệu gốc được chọn là V_2O_5 - trong oxit này vanađi có hóa trị 3^+, cho nên trong một phân tử lượng oxy có ít hơn so với đi-oxit vanađi. Khi thăng hoa, oxy bị phân ly, màng mỏng dễ hình thành dưới dạng VO_2 hơn. Bột V_2O_5 được ép thành viên đường kính 7 mm, dày 10 mm, đặt trong chén corund (tức là chén làm từ oxit nhôm và được thiêu kết ở nhiệt độ cao). Chén này đặt trong hốc đồng làm nguội bằng nước. Sau khi hút chân không cao đến 10^{-5} Torr, mở van kim điều chỉnh lưu lượng khí oxy sạch vào chuông (để thực hiện bốc bay phản ứng). Chùm tia điện tử hội tụ vào chén, cung cấp nhiệt trực tiếp lên vật liệu. Quá trình thăng hoa oxit phụ thuộc vào độ lớn của dòng đốt catốt và điện thế cao áp một chiều.

Trong trường hợp phún xạ hai chùm tia, bia thứ nhất là VO_2 có đường kính 75 mm, dày 5 mm được đặt vào bộ gá bia gắn magnetron của nguồn cao tần, còn bia thứ hai là đĩa kim loại W cũng có kích thước tương tự gắn vào catôt của nguồn cao áp một chiều. Tốc độ phún xạ từ hai bia phụ thuộc vào áp suất hỗn hợp khí Ar/O_2 và công suất của từng nguồn. Hàm lượng tạp chất W trong VO_2 có thể điều chỉnh nhờ khống chế tương quan công suất phún xạ của hai nguồn.

Trên bảng 8.6 trình bày các thông số công nghệ áp dụng để chế tạo màng mỏng nhiệt sắc bằng hai phương pháp kể trên.

Bảng 8.5. *Các điều kiện công nghệ chế tạo màng mỏng nhiệt sắc*.

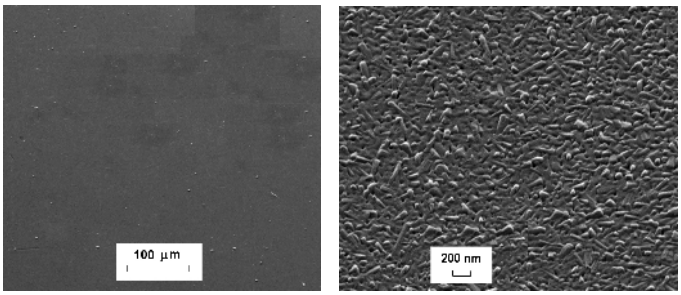
Chùm tia điện tử (VO_2)		Phún xạ magnetron ($V_{1-x}W_xO_2$)	
Chân không (Torr)	$5x10^{-5}$ (oxy)	Chân không (Torr)	$3x10^{-2}$ (Ar / O_2)
		Hai bia (Dc/Rf)	W/ VO_2
Đế	Thủy tinh	Đế	Thủy tinh
Nhiệt độ đế (^oC)	200^oC	Nhiệt độ đế (^oC)	400^oC
		Tỷ lệ khí phún xạ (O_2/Ar)	5%
Công suất	7,5 kVx60 mA (450 VA)	Công suất: Dc-/Rf-magnetron	500 W /350W
Tốc độ trung bình (nm/s)	0,7	Tốc độ trung bình (nm/s),	0,01÷0,1
Nhiệt độ ủ / Thời gian ủ (^oC) / (giờ)	450 / 4	Nhiệt độ ủ / Thời gian ủ (^oC) / (giờ)	450 / 1
Chiều dày trung bình	180 nm tăng đến 200 nm	Chiều dày trung bình (nm)	200 nm (không tăng)

b) Phân tích kết quả

Bằng phương pháp chụp ảnh mặt cắt vuông góc trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) đã xác định chiều dày của màng. Màng mỏng oxit vanađi ngay sau khi bốc bay là 180 nm, sau khi màng được ủ tại nhiệt độ 450^oC trong 4 giờ dưới áp suất ôxy thấp, chiều dày của màng tăng lên cỡ 200 nm. Điều này chứng tỏ khi ủ trong màng đã xảy ra hai quá trình là ôxy hoá và tái kết tinh.

Màng VO_2 trở nên xốp hơn. Đặc biệt là với quá trình ủ thích hợp đã nhận được màng có cấu trúc hạt khích thước dưới 100 nm (hình 8.14).

Kết hợp với phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X, phương pháp nhiễu xạ điện tử và hiển vi điện tử truyền qua đã được sử dụng để quan sát quá trình hình thành cấu trúc tinh thể VO_2. Nhiễu xạ điện tử cũng cho thấy, đối với mẫu trước khi ủ, ảnh nhiễu xạ điện tử có dạng vành khuyên thể hiện cấu trúc vô định hình giàu kim loại vanađi và sau khi ủ có vết nhiễu xạ biểu hiện cho cấu trúc tinh thể.

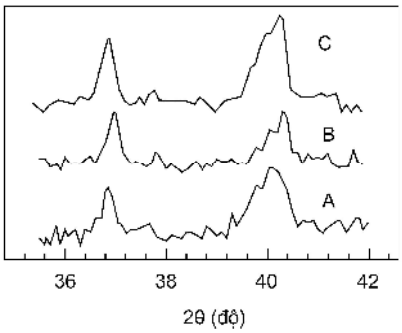


a) b)

Hình 8.14. *Ảnh SEM chụp trên mặt cắt vuông góc của mẫu oxit vanađi bốc bay chùm tia điện tử trước (a) và sau khi ủ nhiệt (b).*

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy, màng VO_2 cấu trúc nanô với kích thước hạt trung bình ≈ 120 nm. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ghi trên máy SIMENS-5000 và 5005 cũng cho kết quả tương tự. Đối với màng chưa ủ thì chưa có đỉnh nhiễu xạ (cấu trúc vô định hình), sau khi ủ màng có các đỉnh phù hợp với cấu trúc VO_2. Hơn nữa, áp dụng công thức (8.13) để tính kích thước hạt tinh thể cũng như đo trực tiếp trên SEM đã cho kết quả phù hợp (hình 8.15).

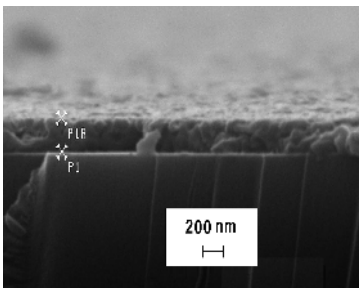
Điện trở suất được xác định bằng phương pháp đo điện trở vuông (xem công thức 8.16 ở phần sau) với chiều dày và điện trở vuông trên thực tế đo được tương ứng là 230 nm và 300 kΩ/ . Chiều dày trong trường hợp này cũng được kiểm tra bằng ảnh SEM (hình 8.16).

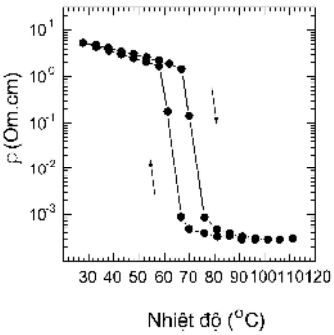


Hình 8.15. *Giản đồ nhiễu xạ tia X chụp trên mẫu VO_2: A – tại NĐP, B – tại 90 ^oC và C - để nguội về NĐP. Giản đồ A và C ứng với cấu trúc hệ mạng đơn tà, giản đồ B – hệ mạng tứ giác của VO_2.*

Đ

8.17. Điện trở hạ đột ngột khi nhiệt độ vượt qua vùng 65-67 °C cho thấy màng VO_2 đã chuyển pha từ bán dẫn sang kim loại.



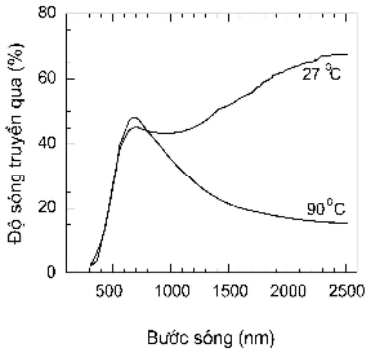


Hình 8.16. *Ảnh SEM của mặt cắt vuông góc của màng mỏng VO_2 chiều dày đo được vào khoảng 220 nm*

Hình 8.17. *Đường trễ nhiệt nhận được trên màng mỏng VO_2*

Trên hình 8.18 là phổ truyền qua phụ thuộc vào nhiệt độ của VO_2 trong vùng nhìn thấy và hồng ngoại gần. Nhiệt độ của mẫu được tăng từ nhiệt độ phòng đến 90°C, qua nhiệt độ chuyển pha. Trong khoảng dưới 67°C, độ truyền qua gần như không thay đổi và đạt cỡ 65%. Điều này được giải thích là do ở nhiệt độ thấp hơn τ_c, VO_2 thuộc pha bán dẫn với độ rộng vùng cấm rộng trên 3 eV. Khi nhiệt độ tăng lên cao hơn 67°C, độ truyền qua giảm đột ngột do màng VO_2 chuyển sang pha kim loại, mật độ điện tử tự do trong pha này tăng lên. Độ truyền qua giảm xuống thấp còn 15 %. độ truyền qua giảm phản ánh độ phản xạ tăng (vì độ hấp thụ của màng mỏng VO_2 hầu như bằng

không). Với tính chất phản xạ cao trong vùng hồng ngoại, màng mỏng VO_2 đã thể hiện tính chất của pha kim loại. Để mẫu nguội về nhiệt độ ph òng, quá trình xảy ra ngược lại (hình 8.18). Như vậy, giống như tính chất cấu trúc ở



Hình 8.18.
Phổ truyền qua của màng mỏng VO_2 tại nhiệt độ 27 °C (< τ_c) và 90 °C (> τ_c).

trên, tính chất biến đổi nhiệt - quang của màng mỏng VO_2 cũng mang tính thuận nghịch. Với tính chất này, VO_2 được ứng dụng để chế tạo kính phản xạ nhiệt và cảm biến nhiệt quang.

8.6. Phương pháp nghiên cứu tính chất điện

8.6.1. Phương pháp đo điện trở vuông

Với màng mỏng dẫn điện có chiều dày không lớn lắm, thí dụ $d \langle 300nm$, chúng ta có thể dùng phương pháp đo điện trở vuông để tính điện trở suất của màng. Điện trở vuông là điện trở đo được từ hai dải điện cực tạo trên bề mặt mẫu một diện tích hình vuông (hình 8.19). Điện cực kim loại (Au, Ag hay Al) được chế tạo bằng phương pháp bốc bay chân không.
Như đã biết, công thức tính điện trở của vật dẫn điện như sau:

$$R = \rho \times \frac{l}{S}, \qquad (8.15)$$

trong đó:

ρ là điện trở suất,

l là chiều dài của mẫu,

S là diện tích của tiết diện cho điện dòng điện đi qua.

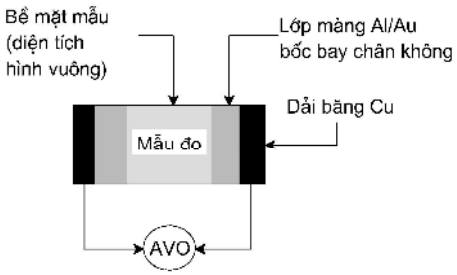
Trong trường hợp mẫu đo có diện tích hình vuông như trên hình 8.19. thì tiết diện đó có diện tích bằng $S = l \times d$. Vì vậy chúng ta có điện trở bề mặt (điện trở "vuông") bằng:

$$R_{\square} = \rho \times \frac{l}{l.d} = \frac{\rho}{d}.$$

Do đó:

$$\rho = R_{\square} \times d. \qquad (8.16)$$

Công thức (8.16) cho thấy, khi đã biết giá trị chiều dày của màng mỏng chúng ta có thể xác định điện trở suất từ giá trị thực nghiệm đo điện trở vuông. Điện trở vuông còn được ký hiệu là $R_{\square}(\Omega/\square)$, ô vuông ở dưới đơn vị điện trở cho biết giá trị điện trở đã nhận được từ mẫu đo có diện tích bề mặt là hình vuông. Từ thực nghiệm cho thấy đối với mẫu càng mỏng thì phép đo càng chính xác, trong trường hợp này giá trị của sai số trong phép đo điện trở vuông (để tính ra điện trở suất) có cùng thứ bậc so với sai số trong phép đo bằng bốn mũi dò.

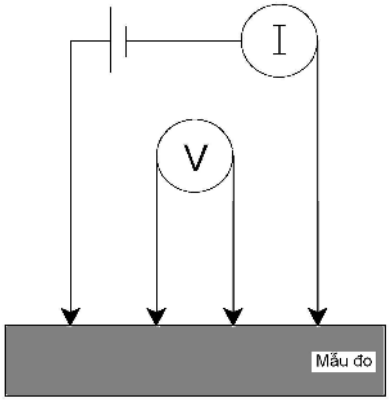


Hình 8.19. *Mẫu màng mỏng để đo điện trở vuông.*

8.6.2. Phương pháp bốn mũi dò

Phương pháp này có thể áp dụng để đo tất cả các loại mẫu dày hay mỏng. Hình 8.20 là sơ đồ mạch điện đo bằng bốn mũi dò. Gia công mũi dò cần thỏa mãn các điều kiện sao cho khoảng cách (l) giữa hai mũi dò liên tiếp hoàn toàn như nhau và khoảng cách từ mũi dò gần nhất đến biên ngoài của mẫu đo phải lớn hơn $3l$. Trong kỹ thuật vật lý bán dẫn, để đo điện trở suất của chất bán dẫn, thí dụ Si hay Ge, bốn mũi dò thường được làm bằng thanh

kim loại vonfram đường kính nhỏ, đầu nhọn đặt lên mẫu. Để đảm bảo tiếp xúc tốt, đầu dò được ép xuống mặt mẫu bởi bốn lò xo.



Hình 8.20. *Sơ đồ thực nghiệm điện trở suất bằng phương pháp bốn mũi dò.*

Công thức tính điện trở suất khi đó sẽ là:

$$\rho = 2\pi.l\frac{U}{I}, \tag{8.17}$$

trong đó:

l là khoảng cách giữa hai mũi dò,

U là hiệu điện thế giữa hai mũi dò trong,

I là dòng đi qua mẫu từ hai mũi dò ngoài.

Công thức trên đúng cho trường hợp màng dày hơn 3*l*. Trong trường hợp bề dày của màng mỏng nhỏ hơn 3*l*, công thức tính điện trở suất sẽ là:

$$\rho = 2\pi l \times \frac{U}{I} \times \frac{1}{F(d/l)}, \tag{8.18}$$

trong đó: d là chiều dày của màng, F(d/l) là hệ số hiệu chỉnh nằm trong khoảng từ 1,025 đến 20 tương ứng với giá trị của tỷ số d/l giảm từ 3 đến 0,02. Như vậy nếu màng có chiều dày nhỏ hơn 1 μm thì khoảng cách giữa các mũi dò liên tiếp chỉ được phép bằng 0,33 μm. Các mũi dò kim loại (thí dụ W) cần có đường kính vào khoảng 0,3 μm. Điều này khiến việc gia công

các mũi dò sẽ rất khó khăn. Do đó phương pháp bốn mũi dò để đo điện trở suất của màng mỏng thường ít được sử dụng.

Để hiểu biết tốt các tính chất của màng mỏng chúng ta cần kết hợp nhiều phương pháp nghiên cứu khác nhau được tiến hành trên cùng một mẫu, thí dụ phân tích cấu trúc tinh thể, hình thái học bề mặt, tính chất điện và quang. Trong nhiều trường hợp việc phân tích màng mỏng đơn hay một hệ/linh kiện màng mỏng nói chung cần thực hiện tức thì (các phép đo *in situ*) trong lúc mẫu được đặt trong trường ngoại như điện từ trường, ánh sáng, nhiệt độ, dòng ion,… Ngoài ra, các phép đo kể trên cũng cần được kết hợp với nhiều phương pháp khác nữa như phổ điện thế quét vòng, phổ tổng trở điện hóa. Có như vậy chúng ta mới làm sáng tỏ các cơ chế của hiệu ứng hay hiện tượng vật lý xảy ra trong hệ màng mỏng.

8.6.3. Điốt phát quang hữu cơ (OLED)

a) Những nét chung về OLED

Trong khoảng 10 năm lại đây, người ta phát hiện ra các chất polyme dẫn điện (gọi tắt là polyme dẫn) hay cao phân tử có khả năng phát quang ánh sáng ở vùng nhìn thấy với dải bước sóng rộng, trong đó có cả ba màu cơ bản là xanh, vàng và đỏ. Từ đó việc nghiên cứu về linh kiện điện huỳnh quang hữu cơ và điốt phát quang hữu cơ (Organic Light Emitting Diode - OLED) ngày càng trở nên hấp dẫn. Có thể nói OLED là một trong những phát minh quan trọng trong lĩnh vực quang điện tử và quang tử. Các chất polyme dẫn cũng có cấu trúc vùng năng lượng tương tự chất bán dẫn vô cơ. Độ rộng vùng cấm (E_g) của chúng được xác định bởi sự khác biệt về năng lượng của hai mức HOMO và LUMO (*Highest occupied molecular orbital* - quỹ đạo phân tử điền đầy cao nhất và *Lowest unoccupied molecular orbital* - quỹ đạo phân tử chưa điền đầy thấp nhất), tương ứng với vùng hóa trị và vùng dẫn trong bán dẫn vô cơ. Do khả năng pha tạp phong phú hơn bán dẫn vô cơ cho nên về nguyên tắc, có thể tạo ra E_g như mong muốn. Với trình độ công nghệ ngày nay, người ta đã chế tạo được các chất phát quang (emitter) cho nhiều màu sắc, chúng được trộn với nhau trong cùng một lớp. Do đó, đã nhận được điôt ánh sáng trắng, điều mà đối với điốt vô cơ không thể thực hiện được. Diode phát quang hữu cơ đa lớp có cấu trúc kiểu ITO/HTL/Emitter/ETL/Al. Trong đó ITO là Indium-Tin-Oxide, lớp màng

mỏng dẫn điện trong suốt phủ trên thuỷ tinh dùng làm anôt; HTL là lớp truyền lỗ trống, có thể dùng PVK, viết tắt của poly(N-vinylcarbazole); Emitter là lớp phát quang, có thể là các chất polymer dẫn như poly(P-paraphenylenevinylene) (PPV), MEH-PPV hay Alq3; ETL là lớp truyền điện tử, có thể dùng PEDOT, LiF và catôt (Al, Ag hay hợp kim AlMn). Mô hình của một OLED đa lớp (với khả năng ứng dụng vào thực tiễn trong thời gian tới) được trình bày ở mục cuối cùng của chương này. Bằng phương pháp chân không có thể chế tạo toàn bộ các lớp kể trên.

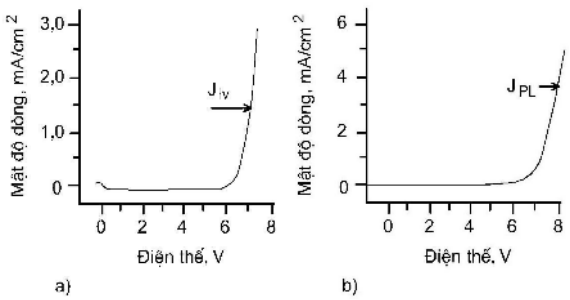
b) Bốc bay liên tiếp

Các màng mỏng (trừ ITO) như PVK, Alq3, LiF và Al đều được bốc bay bằng phương pháp chân không sử dụng thuyền, tương ứng là Ta, W, Ta và Mo dưới áp suất 10^{-5} Torr. Ngoại trừ Al, các chất còn lại đều thăng hoa ở nhiệt độ tương đối thấp, thí dụ, đối với PVK là 250°C, Alq3 là 280°C, LiF cao hơn một chút, khoảng 350°C. Bốc bay được thực hiện liên tiếp bằng cách dùng 3 thuyền lá và một thuyền giỏ (cho Al). Trình tự bốc bay như sau: đầu tiên là PVK trên ITO (PVK/ITO), tiếp theo là Alq3 (Alq3/PVK/ITO), tiếp theo là lớp mỏng LiF (LiF/Alq3/PVK/ITO) và cuối cùng là lớp nhôm (Al/LiF/Alq3/PVK/ITO). Chiều dày của các lớp là ≈ 70 nm (PVK), ≈ 50 nm (Alq3), $\approx 1 \div 10$ nm (LiF) và 100 nm (Al). Cùng với lớp ITO dày 200 nm, tổng chiều dày của một OLED (không tính đến độ dày của đế thủy tinh) chỉ vào khoảng 450 nm .

c) Phân tích kết quả

Lớp siêu mỏng LiF (1-10 nm) tạo ra tiếp xúc "nông" Al/LiFAlq3 thay vì tiếp xúc AlAlq3, lớp tiếp xúc này có tác dụng tăng cường khả năng truyền điện tử, hiệu suất truyền điện tử tăng lên là nhờ liên kết LiF-Al trong lớp này đã cải thiện quá trình tiêm điện tử từ catôt công thoát cao vào lớp phát quang Alq3 và tăng khả năng dịch chuyển điện tử từ lớp vật liệu ái lực điện tử cao đến lớp vật liệu ái lực điện tử thấp. Kết quả về hiệu ứng phát quang của linh kiện đa lớp cấu trúc Al/LiF/Alq3/PVK/ITO được trình bày trên hình 8.21. Điện trường thế ngưỡng phát có giá trị tương đối thấp (trên hình 8.21a, hiệu điện thế ngưỡng phát có giá trị dưới 7 V, tương ứng với điện trường khoảng 5 MV/m).

Trong phạm vi đo đạc, mật độ dòng phát của OLED còn chưa cao. Mặc dù vậy, tính chất phát quang của linh kiện đã thể hiện rất rõ: Khi nâng điện thế đến giá trị cao hơn ngưỡng phát, dòng điện huỳnh quang tăng nhanh, đạt giá trị gần 6 nA/cm^2 (Hình 8.21b). Mật độ dòng điện huỳnh quang chưa cao chứng tỏ, quá trình "bơm" exciton của linh kiện chưa đạt mức tối ưu, đã xảy ra tái hợp không phát xạ điện tử - lỗ trống, hoặc điện tử đã bị bẫy bởi các khuyết tật trong cấu trúc vật liệu polymer, ...



Hình 8.21. *Đặc trưng IV (a) và PL(b) của OLED*

Câu hỏi kiểm tra đánh giá

1. Các phương pháp phân tích màng mỏng có gì khác với phân tích vật liệu khối?
2. Nguyên lý và cách đo chiều dày bằng hiển vi giao thoa, cách khống chế chiều dày bằng cộng hưởng thạch anh trong quá trình lắng đọng màng?
3. Phương pháp xác định điện trở suất thông quan xác định điện trở bề mặt (hay điện trở vuông), ưu điểm và giới hạn độ chính xác so với phương pháp bốn mũi dò?
4. Trình bày các hiệu ứng quang điện tử trên một số hệ màng mỏng?

Tài liệu tham khảo

1. Smith D., *Thin-films deposition: Principles and practice*, McGraw-Hill, New York, 616 p, 1995.
2. Mahan J., *Physical vapor deposition of thin films*, John Wiley & Sons, New York, 312 p, 2000.
3. Ohring M, *The materials science of thin films*, Academic Press, San Diego, 783p, 2002.
4. *Handbook of thin film technology*, Eds. Leon Maissel and Reinhard Glang, Part I: Deposition of thin films, McGraw-Hill, New York, 653p,1970.
5. *Thin film processes*, Eds. John Wossen and Werner Kern, Academic Press, London, 857 p ,1991.
6. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, Ed. Donald M. Mattox, Noyes Publications, New Jersey, 663p,1998.
7. *Handbook of thin film deposition processes and techniques*, Ed. Krishna Seshan, Noyes Publications/William Andrew Publishing, New York, 461p, 2002.
8. Chapman B., *Glow Discharge Processes*, John Wiley and Sons, New York, 579p, 1980.
9. Graper, E. G., "*Electron Beam Evaporation*", In: *Handbook of Thin Film Process Technology*, (D. B. Glocker and S. I. Shah, eds.), Sec. A1.2, Institute of Physics Publishing, 1995.
10. Schiller S., Neumann M., and Kirchoff V., "*Progress in High-Rate Electron Beam Evaporation of Oxides for Web Coating*" Proceedings of the 36th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters, p. 278 ,1993.
11. Schiller S.H. and Panzer S., *Electron Beam Technology*, John Wiley and sons, New York, 457 p, 1982.

12. Graper E. B., "*Evaporation Characteristics of Materials from an Electron Beam Gun: II,*" J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 5/4 (1987) p.2718.
13. Bunshah R. F., and Juntz R. S., "*The Influence of Ion Bombardment on the Microstructure of Thick Deposits Produced by High Rate Physical Vapor Deposition Processes*", J. Vac. Sci. Technol., 9 (1972) p.1404.
14. Class W. H., *Thin Solid Films*, Vol.107 (1983) p.279.
15. Rossnagel S. M., In: *Handbook of Vacuum Science and Technology*, (Eds.: D.M. Hoffman, B. Singh, and J. H. Thomas, III,), Academic Press, San Diego - 1998.
16. Rossnagel S. M., Mikalsen D., Kinoshita H., and Cuomo J., *J. Vac. Sci.Technol.*, Vol A9 (1991) p.261.
17. Ngan K., Xu Z. and Raaijmakers I., *Proc. VMIC Conf.* (1994) p.452.
18. Rossnagel S. M., *Thin Solid Films*, Vol. 263 (1995) p.1.
19. Dinh N.N., V.T.Bich, N.H.Hoang, V.N.Quynh, N.V.Chanh, Phys. Stat. Sol.(a), Vol.106 (1988) K.147.
20. Dinh N.N., V.T.Bich, N.H.Hoang and L.Q.Minh, Phys. Stat. Sol.(a), Vol. 108 (1988) K.157.
21. Erlandsson O., J.Lindvall, N.N.Toan, N.V.Hung, V.T.Bich and N.N.Dinh, Phys. Stat. Sol. (a), Vol.139 (1993) p. 451.
22. Nguyen Nang Dinh, Vu Thi Bich, P.V. Ashrit, G.Barder, Tran Quang Trung and Vo-Van Truong, In: "The mordern problems in Optics and Spectroscopy" (Vietnamese), Eds Nguyen Van Hieu, Vol. 1, Ha Noi, (1996) p. 302.
23. Thanh D.H., P.D.Long, V.T.Bich and N.N.Dinh, Communications in Physics, Vol. 8 (1998) p. 152.
24. Nguyen T. P., P. Le Rendu, N. N. Dinh, M. Fourmigué, C. Mézière, Synthetic Metals, Vol.138 (2003) N1/2 p. 229.
25. Dinh N.N, D.V.Thanh, P.D.Long, T.Q.Trung ,Proc. of International Workshop on Photonics and Application – IWPA-2004, 5-8 April, Hanoi, Vietnam - 2004.