

I H C QU C GIA TP.HCM
TR NG H KHOA H C T NHIÊN

□□□□

KHOA V T LÝ
BM V T LÝ NG D NG

MÔN : CÁC PH NG PHÁP TH C NGHI M
CHUYÊN NGÀNH

BÁO CÁO TI U LU N :

NGHIÊN C U TÍNH CH T QUANG
I N C A MÀNG M NG TIN

www.mientayvn.com

GVHD : Lê Tr n

HVTH : Ph m V n Th nh

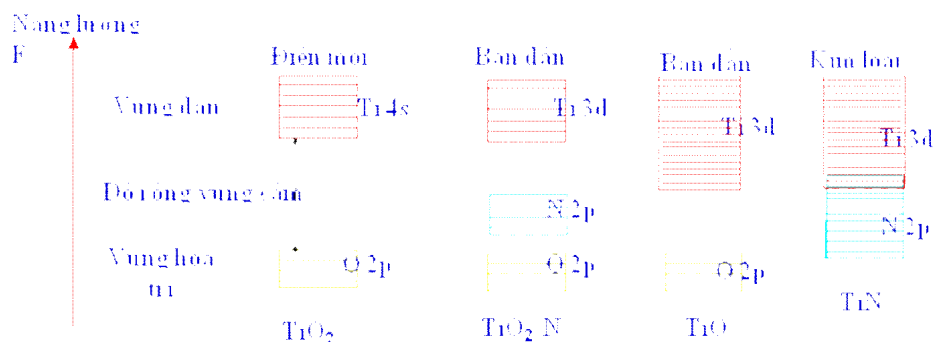
TP.H Chí Minh, ngày 12 tháng 04 n m 2010

I. GIỚI THIỆU MÀNG TiN

Ngày nay, màng mỏng có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như : cơ , nhiệt , điện , ... đặc biệt trong lĩnh vực quang học, màng mỏng có ứng dụng rất đa dạng như : màng khếch xạ n-lp và a-lp, màng dẫn điện trong suốt, màng quang tích hợp, gương lnh, gương nóng ...

Một số tính chất của màng TiN :

Màng TiN là vật liệu có màu của kim loại vàng, cứng cao (21 - 24 GPa), chịu nhiệt (nhiệt nóng chảy là 2950⁰C), chịu mài mòn, và có điện trở suất khá nhỏ (20 - 30μ .cm). Hơn nữa, màng mỏng TiN có độ khếch xạ cao trong vùng hồng ngoại, chỉ số khúc xạ và độ cứng cao như màng Au, rất thích hợp làm lớp phủ trong hệ thống màng a-lp. Tuy nhiên, tùy vào mục đích sử dụng khác nhau mà nhiều tác giả đã sử dụng các phương pháp chế tạo màng khác nhau trên các loại đế khác nhau. Vì mục đích dùng màng TiN làm hàng rào khuếch tán trong công nghệ IC, một số tác giả chế tạo màng TiN trên Si, có điện trở suất < 25μ .cm . Một số tác giả khác nghiên cứu tích hợp các cấu trúc màng và nghiên cứu cho mục đích trang trí, đã sử dụng thép (304) hoặc MgO(001), kết quả cho màng TiN có điện trở suất 13μ .cm - 192μ .cm, một số công trình khác, tác giả chế tạo màng TiN trên thủy tinh thì lại cho kết quả điện trở suất 50-200μ .cm.



Hình 1 : Giới thiệu năng lượng các hợp chất của Ti

II. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT CỦA MÀNG

Các tính chất của màng được nghiên cứu bằng cách sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp bán kính nhiễu xạ, phân tích quang học ...

1. Xác định thông số quang học

1.1. Phương pháp phân tích quang học

Xác định các thông số quang học của màng mỏng (độ dày, chỉ số khúc xạ, độ cứng ...) ta tiến hành xác định phân tích quang học của màng. Từ các thông số phân tích quang học và bằng phương pháp tính toán ta sẽ xác định các thông số quang học của màng.

1.2. Ph ng pháp Ellipsometry

2. Ph ng pháp xác nh c u trúc màng

2.1. Ph ng pháp nhi u x tia X

2.2. Ph ng pháp Stylus

2.3. Phép o hi u ng Hall

2.4. Ph ng pháp s d ng ph n m m kh p ph Scout

- M c ích: dày, chi t su t, r ng vùng c m, i n tr su t, n ng h t t i và linh ng.

- Nguyên t c:

- Khai báo các d li u: v t li u t o màng, các thông s quang ban u c a v t li u
- Xác nh lo i ph c n làm kh p, v ph lý thuy t c a nó d a trên các thông s ã khai báo
- Ch n các thông s mu n làm kh p sao cho ph lý thuy t trùng kh p v i ph th c nghi m nh t.
- Thay i d n các thông s k t qu làm kh p là t t nh t. T ó ta xác nh c các thông s c a màng.

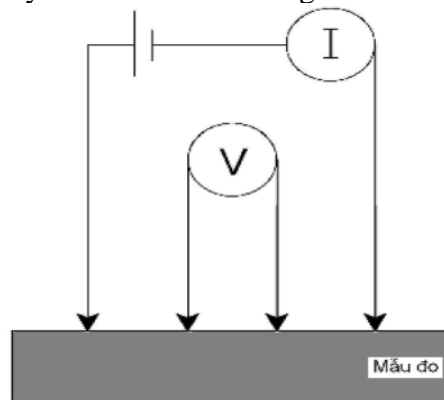
3. Xác nh i n tr su t

3.1. Ph ng pháp o i n tr vuông

3.2. Ph ng pháp o b n m i dò

$$\rho = R_s \cdot d \quad \text{V i:} \quad R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \cdot G$$

G : S hi u ch nh (tùy thu c vào hình d ng và kích th c c a m u)



Hình 3 : M ch b n m i dò

III. NG D NG T M T S TÍNH CH T C A MÀNG TIN

1. Màng ph n x trong h màng al p

1.1. Gi i thi u

Trong nh ng n m g n ây nhi u tác gi trong và ngoài n c ã và ang t p trung nghiên c u v màng g ng nóng truy n qua – màng có

truy n qua cao vùng kh ki n (b c sóng: 380nm 760nm) và ph n x cao vùng h ng ngo i (760nm). Màng g ng nóng truy n qua có th c t o ra b ng nhi u h ng nh :

- Màng d n i n nh : B c, vàng và ng có ph n x cao vùng h ng ng ai, h p th ít vùng kh ki n (màng kim lo i th ng không b n v nhi t, c và hóa h c)
- Màng bán d n có ph n x cao vùng h ng ng ai nh : MgO, ZnO, NiO, SiO, SnO₂, Bi₂O₃, PbO và In₂O₃; Bán d n pha t p SnO₂:F, SnO₂:Sb, ZnO:Al, ZnO:Ga, ITO (Màng bán d n ph n x cao vùng b c sóng $\lambda > 2000\text{nm}$, r t xa so v i c c i ph b c x n ng l ng m t tr i)
- Màng a l p i n môi-kim lo i ho c i n môi-kim lo i- i n môi. Màng a l p có kh n ng kh c ph c c nh c i m c a màng bán d n pha t p là có vùng b c sóng ph n x r ng $\lambda > 760\text{ nm}$ nh ng b n h n màng kim lo i v c , nhi t và hóa h c.

Trong ó, m t s lo i màng a l p i n môi-kim lo i- i n môi, ã c nhi u tác gi nghiê n c u nh : SiO₂/Al/SiO₂, Al₂O₃/Mo/Al₂O₃, TiO₂/Ag/TiO₂, Al₂O₃/Cu/Al₂O₃, n i tr i nh t là h màng a l p TiO₂/Ag/TiO₂, vì TiO₂ có chi t su t cao nên kh ph n x t t và nó là màng có b n c h c cao. Tuy nhiên, l p kim l ai Ag gi a không b n v c h c, hóa h c l n nhi t h c theo th i gian. Do ó, ta c n nghiê n c u v t li u thay th màng Ag nh màng TiN - màng này có b n c h c, hóa h c l n nhi t h c r t cao và có tính ch t quang i n gi ng màng kim lo i Au.

Trong công trình này, ta l ng ng màng TiN trên th y tinh ki m v i m c ích nghiê n t u tích ch t quang và i n c a màng ng d ng làm màng ph n x trong h màng a l p. Vì v y, trong công trình này ta nghiê n c u, tìm nh ng i u ki n t i u ch t o màng TiN có chi t su t th p, h s t t k l n, ngh a là màng có i n tr su t th p hay ph n x cao vùng h ng ng ai. Do ó, màng TiN ph i có c u trúc c, t c là m t kh i l n. i n tr su t c a màng TiN ph thu c vào n ng h t t i và linh ng c a i n t d n. Màng TiN có liên k t hoá h c t ng t kim lo i, nên n ng h t t i cao ($c \cdot 10^{22}$ h t/cm³). V y y u t làm gi m i n tr su t c a màng TiN ch y u là do linh ng c a i n t d n quy t nh. Vì th , t o c màng có i n tr su t th p, c n tránh t o màng có c u trúc x p vùng I (mô hình Thornton). Ngh a là tránh t o màng có nhi u biên h t tr ng. Mu n v y, ta c n ph i t o màng theo c ch nhi t ng h c và ng h c.

Theo c ch nhi t ng h c, ta c n c p nhi t l n làm t ng linh ng c a các nguyên t t i và làm chúng d dàng khu y ch tán vào nh ng v trí bên trong m ng tinh th , làm cho Titan và Nit d h p th c h n. V i nhi t l n sao cho $T_s > 0,3T_m$ (l n h n 500⁰C), màng s có c u trúc c t c trong mô hình Thornton. Tuy nhiên, nhi t trong tài này ch thay i t 150⁰C n 400⁰C, không áp ng c mô hình Thornton. H n n a, nhi t quá cao đ gây ra cho thành bu ng chân không giải h p nh ng t p ch t và gây t p trong màng. V y gi m i n tr su t c a màng, ta c n áp d ng c ch th hai là c ch ng h c. Ngh a là t ng

c ng m t ion n ng l ng cao n màng nh các ion Ar^+ , N_2^+ , N^+ . Vì v y, chúng tôi s d ng h magnetron g n cân b ng. M c ích là t ng c ng s truy n xung l ng gi a ion n ng l ng cao cho nguyên t h p th nh Ti và N_2 trên b m t màng, làm t ng linh ng c a nh ng nguyên t h p th và đ n n t ng s khu ch tán c a chúng vào m ng tinh th nh ng v trí b n. ng th i t ng kh n ng h p th c gi a Titan và Nit làm cho màng có c u trúc c.

1.2. Th c nghi m và k t qu

Màng TiN c ch t o b ng ph ng pháp phún x ph n ng Magnetron dc trên th y tinh, h chân không làm vi c có áp su t t i h n 10-4 torr v i bia làm b ng v t li u Titanium, tinh khi t 99.6%, kích th c bia 100x100x6(mm). Khí làm vi c là khí Argon (99.99%) và khí ho t tính là khí Nit (99.99%), chúng c tr n l n theo t l cho tr c và c a vào bu ng chân không b ng h van kim. H magnetron c dùng có kích th c 119x119x51(mm), t tr ng trên b m t bia c t o b ng lo i nam châm v nh c u Ferit, c ng t tr ng kho ng 350 Gauss. Quá trình t o màng c ti n hành v i áp su t 3.10^{-3} torr n 6.10^{-3} torr, kho ng cách gi a bia và thay i c, th phún x thay i t 350 V n 650 V, t l khí N_2 so v i Ar thay i t 5% t 15%. B dày màng c xác nh b ng ph ng pháp Stylus, i n tr m t c a màng c xác nh b ng ph ng pháp b n m i dò. C u trúc tinh th và kích th c h t c a màng c xác nh d a vào ph nhi u x tia X. Chi t su t n và h s t t k c a màng c xác nh b ng ph ng pháp Ellipsometry

1.2.1. Tính ch t i n

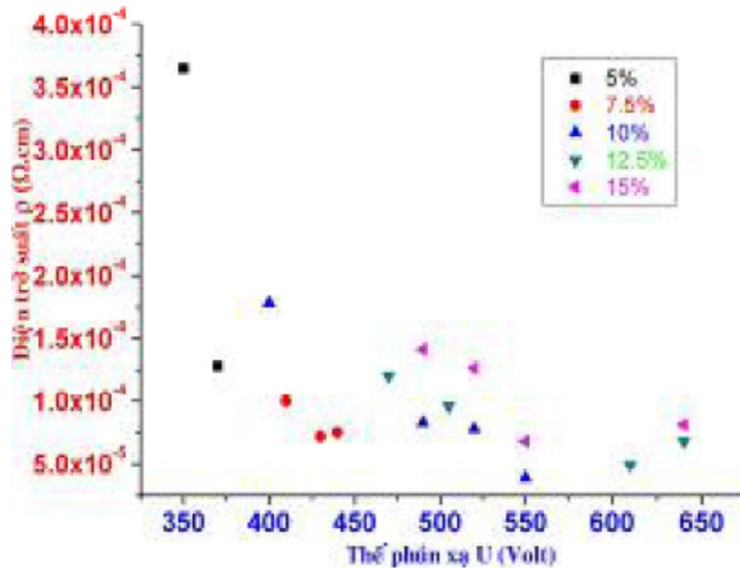
Kh o sát nh h ng c a th phún x theo t l khí Nit và Argon.

V i m i t l % c a Nit và Argon, chúng tôi kh o sát i n tr su t c a màng theo th phún x nh th (Hình 11) và tìm c i n tr su t th p ng v i th phún x ng ng. K t qu nh n c cho th y i n tr su t gi m theo th phún x, là do s truy n xung l ng gi a ion và nguyên t Titan t ng, làm t ng linh ng c a nguyên t h p th Titan trên b m t, đ n n ph n ng gi a Titan và Nit t ng cho màng h p th c t t. i u này c th hi n rõ ph nhi u x tia X.

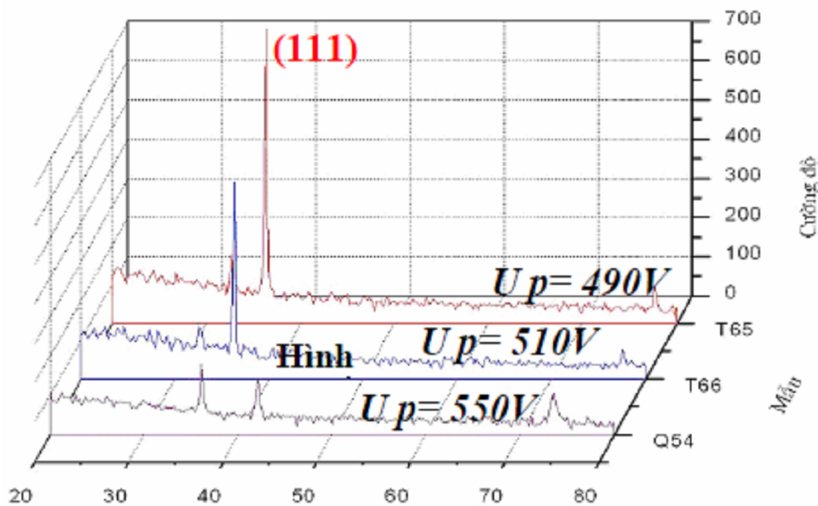
T ph nhi u x tia X (Hình 12) cho th y nh ph t ng ng m t (111) gi m khi t ng th phún x là do có s gi i phóng n ng l ng, làm gi m n ng l ng b m t, t c là làm t ng n ng l ng bi n đ ng, b c tinh th t ng. Khi th phún x t giá tr ng ng thì m t (200) và (311) xu t hi n ng th i màng có i n tr su t th p nh t. S xu t hi n c a nh ph (200) và (311) gi i thích cho m u Q54 có i n tr su t nh $3,5.10^{-5}$ (cm). i n tr su t c a các m u t ng hay gi m th hi n qua s thay i t l c ng c a m t (200) và (311) T k t qu kh o sát trên, ta th y ng v i m i áp su t riêng ph n c a Nit, ta tìm c th phún x ng ng có th th ng c s Nitride hóa trên bia và t o h p th c t t trên màng và nh th có th cho i n tr su t th p. Vì v y ta c n thay i t l khí gi a Nit và Argon. ng th i thay i th phún x t i t ng áp su t riêng ph n c a Nit. K t qu cho

th y v i t l % c a Nit và Ar là 10 thì th phún x ng ng là 550 V, khi ó màng có i n tr su t th p nh t (m u Q54)

Ngoài c ch truy n xung l ng gi a ion và nguyên t Titan, khi t ng th phún x t n giá tr ng ng, c ch trung hòa Auger x y ra có ngh a là i n t d n i n th nh t t Ti chuy n qua tr ng thái c b n c a ion N₂ b ng hi u ng ng h m, trung hòa nó và ng th i trao n ng l ng th a cho i n t th hai trong vùng d n i n, kích thích nó lên m i n n ng l ng liên t c. V y, khi t ng th phún x , Nguyên t trung hòa N₂ gi i phóng t b m t bia Ti và c c p n ng l ng c th áp vào bia. Do v y, N₂ n , làm t ng n ng l ng truy n cho , và nó liên k t vào trong m ng nhi u h n, d n i n tr su t c a màng th p.



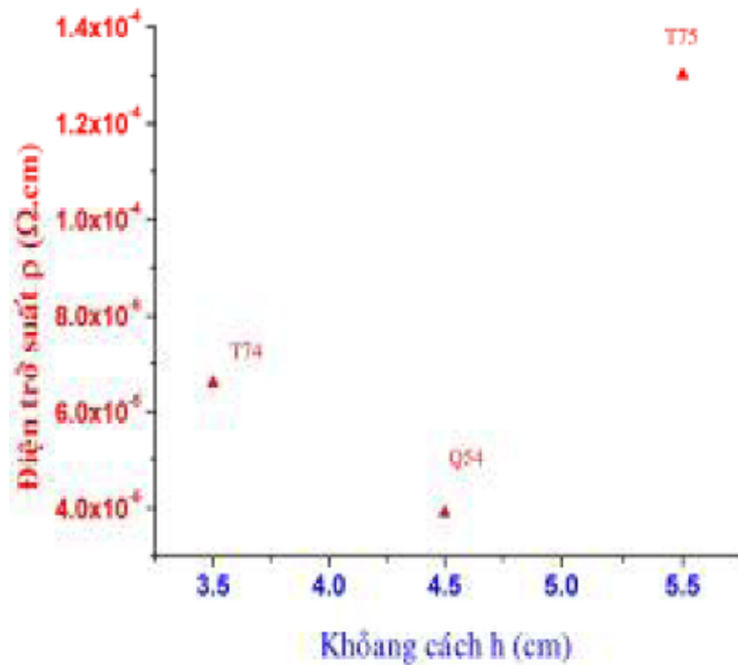
Hình 11. Bi u di n s nh h ng c a i n tr su t theo th phún x , ng v i t ng t l ph n tr m c a Nit và Argon



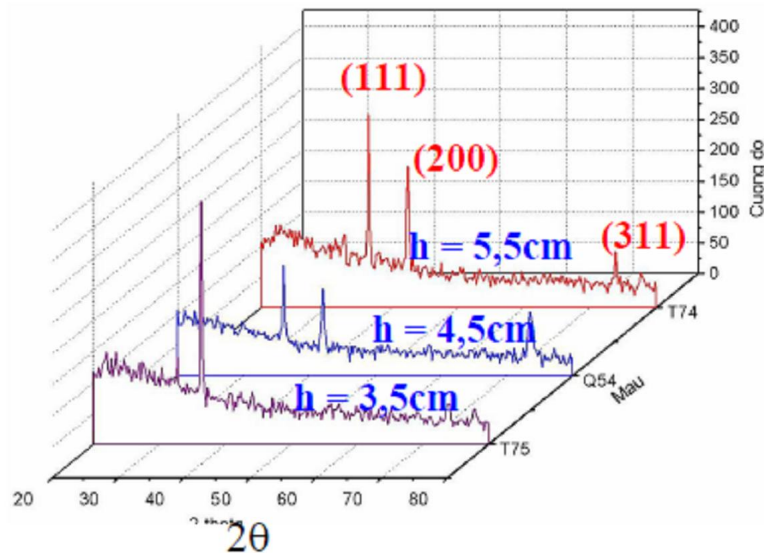
Hình 12. Ph nh i u x c a các màng TiN c t o theo th phún x khác nhau và các thông s : t l N₂/Ar là 10%; áp su t làm vi c p=3mtorr

Khảo sát nh hình học a i n tr su t theo kho ng cách bia

Kho ng cách gi a bia và c ng là v n quan tr ng c n ph i kh o sát. N u kho ng cách quá xa thì n ng l ng t i truy n cho màng không l n và vì th màng có c u trúc tinh th ch a t t , n u kho ng cách g n thì dòng ion b n phá s làm t ng sai h ng. m t kho ng cách t i u, s truy n xung l ng gi a ion và màng s cho h p th c t t và n ng l ng b n phá c a ion ch a v t qua ng ng gây ra sai h ng trong màng. Công trình này tìm c kho ng cách t i u là 4,5cm (m u Q54) thì màng có i n tr su t th p nh t



Hình 13: Bi u di n s nh hình học a i n tr theo kho ng cách bia –

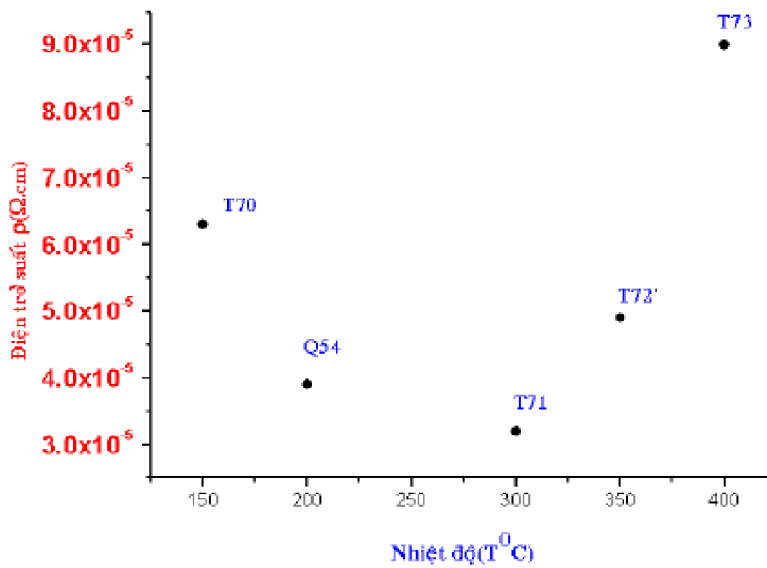


Hình 14. Ph nh i u x c a các màng TiN c t o v i các thông s :
 $U_p=550$ V; t l N_2/Ar là 10%; áp su t làm vi c p=3mtorr, nhi t là 200^0 C. kho ng cách bia và thay c : $h=3,5$ cm; $h=4,5$ cm; $h=5,5$ cm

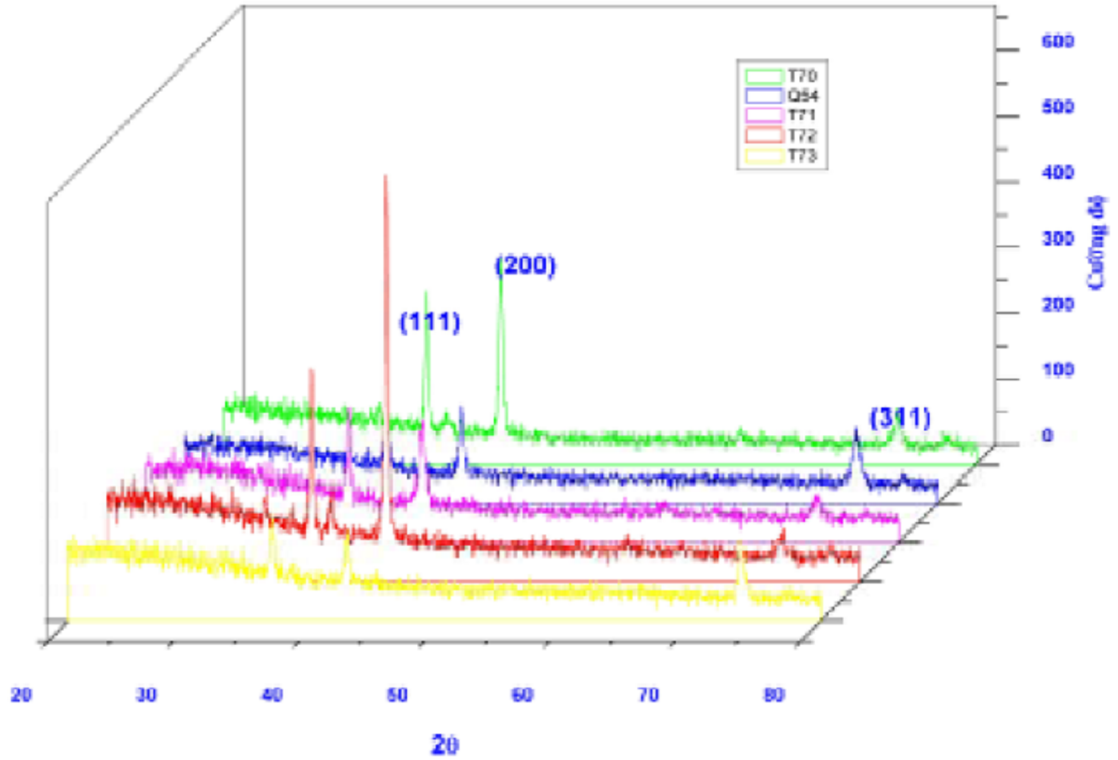
Kh o sát s nh h ng c a i n tr su t theo nhi t

Ngoài các thông s nh c ng dòng phún x ng ng, kho ng cách gi a bia và , nhi t c ng là thông s quan tr ng, nh h ng n quá trình hình thành tinh th c a màng. (Hình 15) cho th y 300^0 C, b c tinh th c a màng l n nh t, th hi n thông s $\frac{I_{311}}{I_T}$ l n, làm t ng linh ng c a

i n t , khi ó màng có i n tr su t th p c $3,5.10^{-5}$ cm (m u T71) nh (Hình 16). Tuy nhiên, khi nhi t t ng n 400^0 C, v t li u trong bu ng chân không nh khí, làm cho màng có nhi u t p, d n n b c tinh th gi m th hi n qua $\frac{I_{311}}{I_T}$ gi m. Vì th linh ng c a i n t gi m ng ngh a v i i n tr su t t ng.

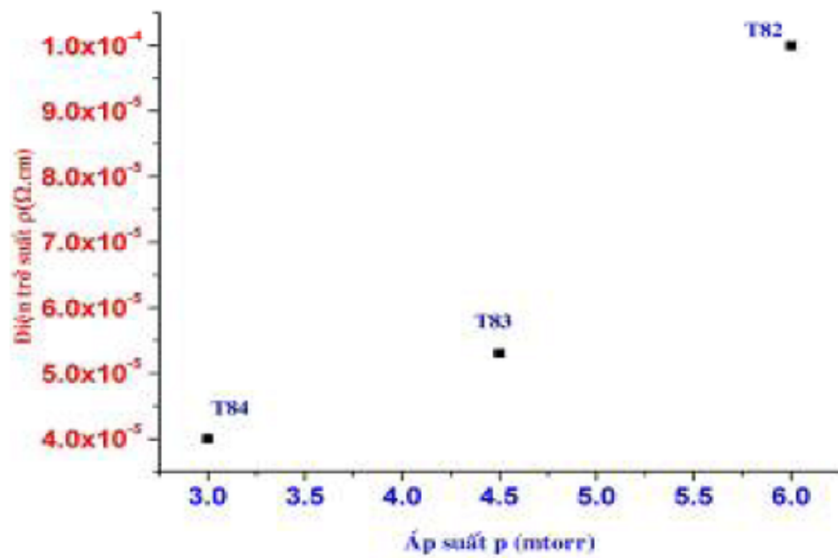


Hình 15:Bi u di n s nh h ng c a i n tr su t theo nhi t



Hình 16. Ph n h u x c a các màng TiN c t o v i các thông s : $U_p = 550$ V; t l N_2/Ar là 10%; áp su t làm vi c p = 3mtorr; kho ng cách bia là $h=4,5$ cm ; nhi t thay i t $200^{\circ}C$ n $400^{\circ}C$

Kh o sát s nh h ng i n tr su t theo áp su t phún x



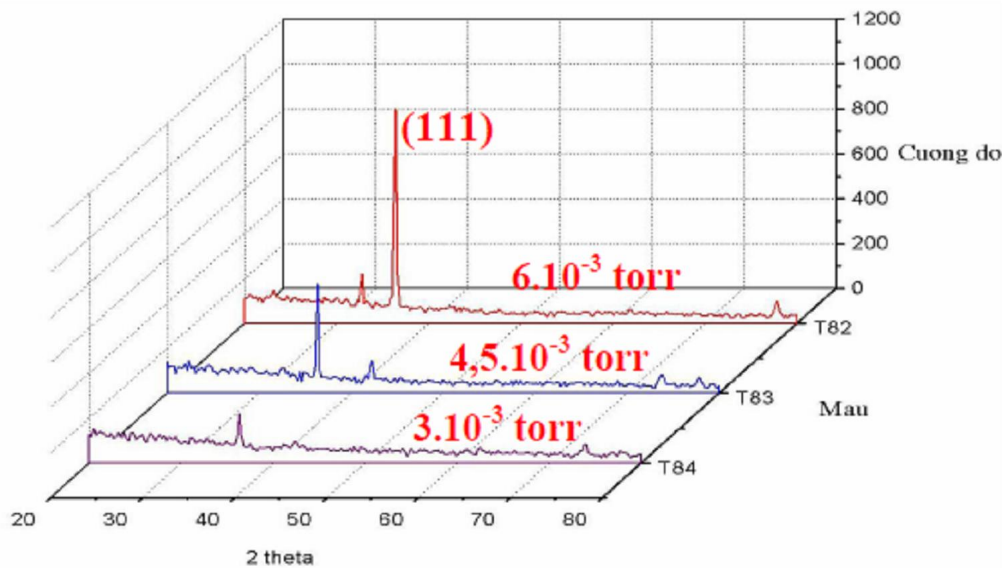
Hình 17. Bi u di n s nh h ng c a i n tr theo áp su t

Áp su t c ng là m t thông s quan tr ng làm nh h ng n tính ch t c a màng. Th c v y, áp su t cao, các ion N_2^+ , N^+ và các nguyên t Ti b

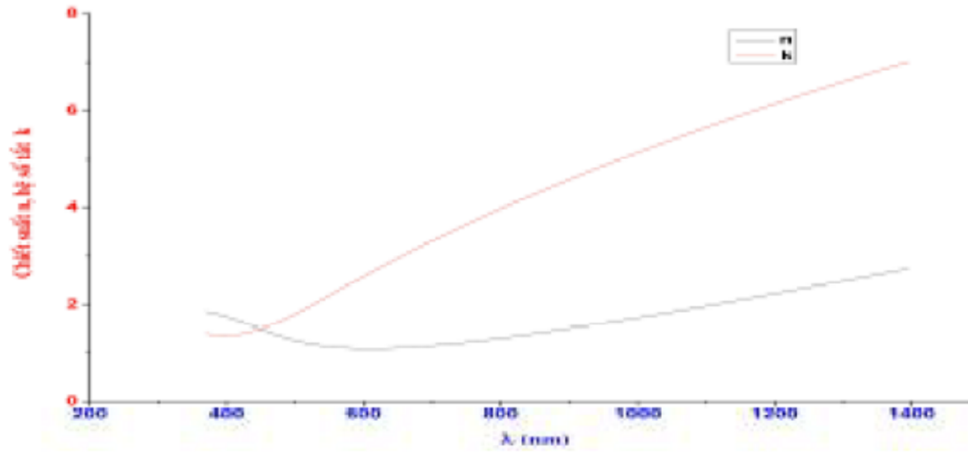
tán xạ b i các phân t khí, và vì th xung l ng c a chúng truy n cho gi m. i u này làm cho linh ng c a nguyên t h p th trên b m t gi m. N u gi m áp su t thì s truy n xung l ng gi a ion N_2^+ , N^+ và nguyên t Ti t ng, làm t ng linh ng c a nguyên t h p th Ti trên b m t, d n n ph n ng Titan và Nit t ng, gi i phóng n ng l ng, làm gi m n ng l ng b m t, t c là làm t ng n ng l ng bi n d ng, nên c ng m t(111) gi m. i n tr su t c a màng gi m. i u này do c ch tán x c a h t t i b i m t phân c c (111). Tuy nhiên n u ti p t c gi m áp su t làm vi c thì l ng Nit s quá ít có th t o c màng TiN. N u áp su t th p h n 3mtorr thì thành ph n Titan trong màng s t ng, màng s có màu tr ng c a kim lo i Titan.

1.2.Tính ch t quang

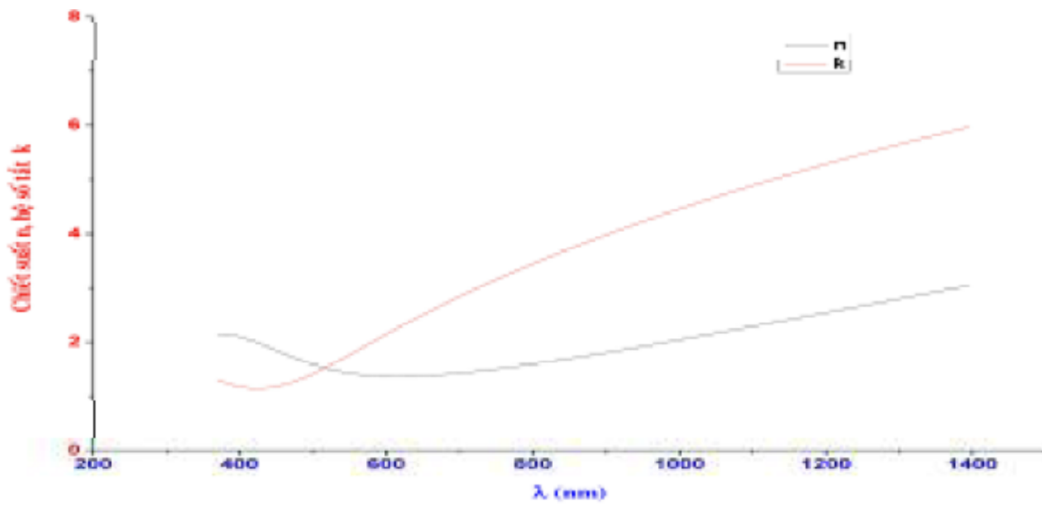
Chi t su t n và h s t t k c a màng m ng TiN



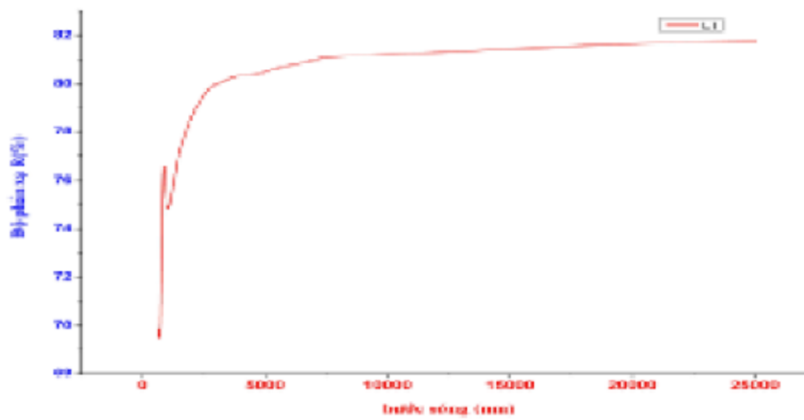
Hình 18. Ph n hi u x c a các màng TiN c t o theo áp su t phún x và các thông s : $U_p= 550$ V; t l N_2/Ar là 10%, kh ang cách bia h =4,5cm; nhi t 200⁰C



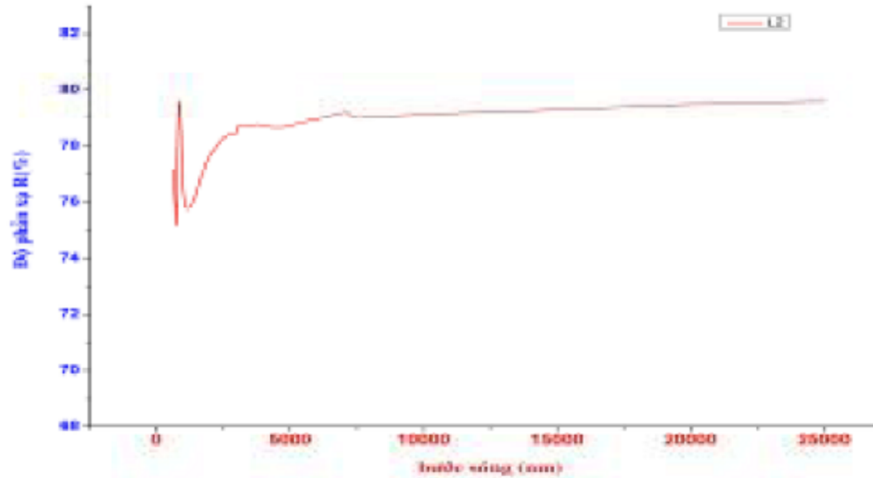
Hình 19. Chỉ số n và hệ số tắt k của $L1$ theo bước sóng



Hình 20. Chỉ số n và hệ số tắt k của $L4$ theo bước sóng



Hình 21. Phân bố pha của $L1$ theo bước sóng.



Hình 22. Phân phản xạ của màng L4 theo bước sóng

Trong phần 1.2.1 ta đã tìm được màng có điện trở suất thấp $35\mu\Omega\cdot\text{cm}$ nhiệt độ 200°C và 300°C . Công thức thực nghiệm:

$$R = (1 + 2\varepsilon_0 c_0 R_s)^{-2}$$

với R_s là điện trở mặt của màng, $\frac{1}{\varepsilon_0 c_0} = 376\Omega$. ta nhận thấy giá trị tính chất

điện và tính chất quang của màng có mối liên hệ sau: khi màng có R_s nhỏ thì hệ số phản xạ R lớn, do đó ta chỉ khảo sát tính chất quang của màng có điện trở suất thấp như đã đề cập. Nhiệt độ 300°C , màng L4 với độ dày 33nm có chỉ số khúc xạ và hệ số tắt bước sóng 550nm là $1,35$ và $3,49$ (Hình 20). Hai lớp màng này có cùng độ dày và điện trở suất. Mặc dù chúng có cùng điện trở suất, phản xạ trong vùng hồng ngoại của màng L1 (Hình 21) là cao hơn so với màng L4 (Hình 22). Vì vậy chúng tôi chọn nhiệt độ tối ưu của màng là 200°C .

1.3. Kết luận

Màng TiN tối ưu có cấu trúc tinh thể cao, tồn tại các mặt mạng (111), (200) và (311). Màng có điện trở suất thấp $=35\mu\Omega\cdot\text{cm}$ nhờ vào các thông số của màng tối ưu: Thành phần khí $U_p=550\text{V}$, tỉ lệ $\text{N}_2/\text{Ar} = 10\%$, khoảng cách giữa bia $h = 4,5\text{cm}$, áp suất phóng xạ toàn phần $P = 3.10^{-3}\text{ torr}$, nhiệt độ 200°C . Chỉ số khúc xạ và hệ số tắt của màng bước sóng 550nm là $1,14$ và $2,13$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Tr n, Tr n V n Ph ng, Tr n Tu n, Nguy n H u Chí, *Nghiên c u ch t o màng tin b ng ph ng pháp phún x ph n ng magnetron DC*, (2008)
- [2]. Lê Tr n, Nguy n Duy Nhu n, Ngô Hùng C ng, Nguy n H u Chí, Tr n Tu n, *Màng g ng nóng truy n qua quang xúc tác $TiO_2/TiN/TiO_2$* (2009)
- [3]. Ion Dima, Benedict Popescu, Floriana Iova, Gabriela Popescu, *Influence Of The Silver Layer On The Optical Properties Of The $TiO_2/Ag/TiO_2$ Multilayer*, *Thin Solid Films*, (1991).
- [4]. J.-E. Sundgren, Structure And Properties Of Tin Coatings, *Thin Solid Films*, (1985).
- [5]. H.K. Pulker, *Coating on Glass*, Elsevier, (1984).
- [6]. M. A. Angadi, k. Nallaamshetty, *Heat mirrors using $CeO_2/Cu/CeO_2$ multilayer films*, *Journal Of Materials Science Letters S*, (1989).
- [7]. J. E. Sundgren, Structure And Properties Of Tin Coatings, *Thin solid Films*, (1985).
- [8]. Patrick R. LeClair, *Titanium Nitride Thin Films by the Electron Shower Process*, Massachusetts Intitute Of EchnologY, May (1998).
- [9]. Donald .L Smith, *Thin Film deposition- principle and practice* , Mc Graw-Hill, Inc, New York San Francisco Washington DC, (1995).
- [10]. M. Kawamura, y. Abe, H. Yanagisawa, K. Sasaki, *Characterization of TiN films prepared by a conventional magnetron sputtering system: influence of nitrogen flow percentage and electrical properties*, *Thin Solid Films* (1996).
- [11]. C. S. Shin, S. Rudenja, D. Gall, N. Hellgren, T. -Y. Lee, I. Petrov, and J. E. Greene, *Growth, surface morphology, and electrical resistivity of fully strained substoichiometric epitaxial TiN_x $0,67 < x < 1,0$. layers on $MgO(001)$* , *Journal Of Applied Physics Volume 95, Number 1*
- [12]. Li-Jian Meng , M.P. dos Santos, *Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures*, *Surface and Coatings Technology* (1997).
- [13]. Chung-Hsing Sun, Dr. Jia-Hong Huang, Dr. Ge-Ping Yu, *Using Design of Experiment to Optimize the Deposition Process of TiN Thin Film by Unbalanced Magnetron Sputtering*
- [14]. S. Guruvenket and G. Mohan Rao, *Effect of ion bombardment and substrate orientation on structure and properties of titanium nitride films deposited by unbalanced magnetron sputtering*, Department of Instrumentation, Indian Institute of Science, Bangalore, India
- [15]. H. Wang, A. Kvit, X. Zhang, C. C. Koch, J. Narayan, *Mechanical and Electrical Properties of Nanocrystalline and Epitaxial TiN Films*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 697* © 2002 Materials Research Society.
- [16]. Witold Posadowski And Lubomila Kr6l-Sti~Pniewska- Zbigniew Ziolkowski, *Properties Of Tin~ Films Reactively Sputtered In And Argon- Nitrogen Atmosphere*, *Thin Solid Films*, (1979)

- [17]. G.Frank, E.Kauer And H.Kostlin, *Transparent Heat- Reflecting Coatings Based On Highly Doped Semiconductors*, Thin Solid Films, (1981).
- [18]. Wen-Jun Chou, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang, *Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates*, Surface and Coatings Technology (2002)