

## NGHIÊN C U CH T O MÀNG M NG $Al_2O_3$ B NG PH NG PHÁP PHÚN X MAGNETRON RF

Giang V n Phúc<sup>(1)</sup>, Lê V T u n Hùng<sup>(2)</sup>, Ngô Th Kim Hòa<sup>(2)</sup>, Lê V n Hi u<sup>(2)</sup>

Hu nh Thành t<sup>(3)</sup>

(1)Tr ng i H c An Giang

(2) Tr ng i h c Khoa h c T nhiên, HQG-HCM; (3) HQG-HCM

(Bài nh n ngày 09 tháng 07 n m 2007, hoàn ch nh s a ch a ngày 27 tháng 02 n m 2009)

**TÓM T T:**  $Al_2O_3$  c ng d ng r ng rãi nh các tính ch t cách i n cao, b n c , nhi t và hóa.

H p ch t này c nhi u nhà khoa h c quan tâm nghiên c u b ng các ph ng pháp khác nhau. Phòng thí nghi m k thu t cao thu c tr ng H KHTN – HQG Tp H Chí Minh l n u tiên nghiên c u ch t o thành công màng  $Al_2O_3$  b ng ph ng pháp phún x magnetron rf. Tính ch t quang c a màng c xác nh b ng phép o UV-VIS. Thành ph n màng c nghiên c u b ng quang ph h p thu h ng ngo i (IR absorption), quang ph ph n x toàn ph n t t d (ATR) và quang ph Raman. C u trúc màng c nghiên c u b ng ph tán x tia X (XRD), nh ch p AFM. ng th i quá trình chuy n pha do nhi t c ng c ti n hành và c o b ng ph h p thu h ng ngo i và ph XRD.

### 1. GI I THI U

Màng  $Al_2O_3$  (Corundum, alumina) c quan tâm nghiên c u b i các ng d ng h t s c quan tr ng c a nó. Tiêu bi u nh l p ph b o v tàu v tr , l p ph các d ng c quang h c ch u tác d ng c a các tia v tr ho c làm vi c trong môi tr ng hóa h c, các l p ng n cách i n cao,...ch ng h n i n hình là l p ph cách i n v a ch u tác ng c h c v a ch u tác ng hóa h c (hình 01) cho các c m bi n d u vân tay ang và s c ng d ng r ng rãi. Do v y  $Al_2O_3$  áng c quan tâm nghiên c u. t o màng có nhi u ph ng pháp nh phún x ph n ng, l ng ng t phún x b ng chùm laser (PLD), ng ng t dung d ch (sol gel),... trong ó, k thu t phún x c áp d ng r ng rãi nh vào kh n ng t o c r t nhi u lo i màng. c bi t là vi c t o màng r n  $Al_2O_3$ .



Hình 1. Màng  $Al_2O_3$  dùng làm l p ph ngoài c m bi n d u vân tay (fingerprint sensor)

Bài viết này trình bày về nghiên cứu chế tạo màng mỏng  $Al_2O_3$  bằng phương pháp phun x magnetron rf và chuyển pha bằng xử lý nhiệt sau đó. Màng mỏng phun x phun tia bia nhôm kim loại trong môi trường khí làm việc Argon và khí phun oxy. Vật liệu chế tạo là thủy tinh và Si, phun x nhiệt, nhúng có thể có các sản phẩm bằng phương pháp truyền qua khí kín (thủy tinh) và hấp thụ bằng khí (Si).

phun x  $Al_2O_3$  có thể dùng để tráng màng mỏng kim loại. Tuy nhiên, trong điều kiện hiện tại ở trường H KHTN – HQG TP HCM Chí Minh, việc chế tạo bia  $Al_2O_3$  gặp nhiều khó khăn do nhiệt độ hóa học cao và nén chặt vật liệu rất khó. Bia màng mỏng ra không đạt yêu cầu về mặt kỹ thuật nên có thể gây ra các tổn thất cho hệ hút chân không turbo. Do đó, bia dùng đây là bia nhôm kim loại với tinh khiết 99.9%. Việc dùng bia kim loại trong chế độ rf còn nhiều thiếu sót vì hiện tượng oxy hóa bề mặt bia làm biến đổi nên cách tiến hành trong quá trình phun x do phần oxy có trong hỗn hợp khí môi trường.

Màng  $Al_2O_3$  tạo ra trên thủy tinh và trên Si thể có cấu trúc vô định hình thể nghiệm kỹ thuật công bố trong [12], các chuyển pha do nhiệt độ tiến hành sau đó và ghi nhận bằng phương pháp hấp thụ bằng khí IR cũng như phân tích tia X.

## 2. TH C NGHI M

Hệ phun x dùng là máy Univex 450. Màng  $Al_2O_3$  phun x tia bia nhôm kim loại. Điều kiện tiến hành các tính toán thực nghiệm phương pháp mô phỏng thu thập số liệu Monte Carlo (MC) và mô hình trình bày trong [9].



Hình 2. Hệ phun x Univex 450

Các tham số mô phỏng và thực nghiệm bao gồm:

Đường kính bia:	75 mm
Bề rộng miệng buồng:	20 mm
Dòng phun x :	1A
Công suất:	100 – 250W
Áp suất khí gas:	0.1 ÷ 0.5 Pa
Khoảng cách bia :	50 mm

không gia nhiệt.

Quá trình phún xạ tiến hành trong môi trường khí làm việc Ar và khí pha loãng Oxy với tỉ lệ O:Ar là 1:10. Công suất thay đổi trong khoảng từ 100 ÷ 250W, áp suất thay đổi trong khoảng 0.1 ÷ 0.5 Pa.

Màng tạo ra trên thủy tinh (microscope slide) của hãng Marielfeld có truyền suất rất cao, chỉ số khúc xạ đồng nhất thủy tinh. Đây chính là ưu điểm quang học của màng trong các ứng dụng quang học cho các quang cụ quang học, hóa học và nhất là các quang cụ hồng ngoại của laser tia CO<sub>2</sub>. Song song đó, màng cũng có thể được chế tạo trên Silicon Wafer loại p có hướng mặt (111) để phục vụ cho quá trình nhiệt chuyển pha.

### 3.KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

#### 3.1. Tính chất quang học của màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Màng tạo ra có truyền qua rất cao khoảng 93%. Thông số truyền qua UV-VIS của màng thu được, xử lý bằng phần mềm *Jasco version 1.53.00* (hình 03), độ dày và chỉ số khúc xạ tính theo lý thuyết Swanepoel sử dụng phương pháp giải tích số để so sánh với kết quả tính được bằng phần mềm mô phỏng do nhóm nghiên cứu của chúng tôi biên soạn. Phần mềm này được soạn thảo trong môi trường Matlab 6.5 nhằm thiết lập thông số truyền qua UV-Vis lý thuyết để so sánh với kết quả truyền qua thực nghiệm để đánh giá các tham số quang học của màng (hình 09).

Kết quả tính độ dày và chỉ số khúc xạ (chỉ số khúc xạ trung bình ở bước sóng 550 nm).

Mẫu F12: (độ dày có ảnh hưởng)  $d \approx 864 \pm 30$  nm;  $n_{550} \approx 1.69 \pm 0.02$

Mẫu F08:  $d \approx 595 \pm 30$  nm;  $n_{550} \approx 1.67 \pm 0.02$

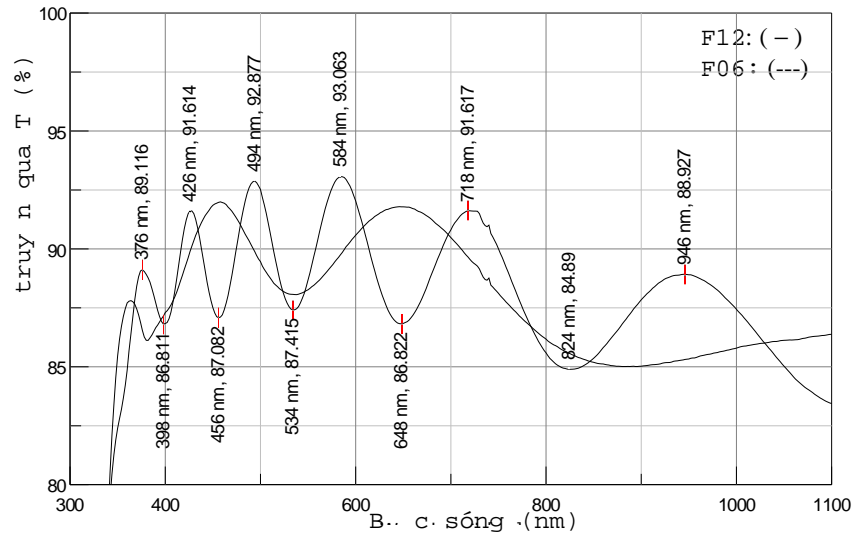
Mẫu F06: (độ dày nét thừa)  $d \approx 404 \pm 30$  nm;  $n_{550} \approx 1.66 \pm 0.02$

Các mẫu có độ dày khác nhau thì có chỉ số khúc xạ khác nhau. Trong phạm vi độ dày nhỏ hơn 1000 nm, chỉ số khúc xạ có xu hướng tăng theo độ dày. Chỉ số khúc xạ trung bình của mẫu thu được vào khoảng  $n \approx 1.677$ .

So sánh với chỉ số khúc xạ màng mỏng thì các phương pháp khác nhau có sự phù hợp nhất. Chỉ số khúc xạ của màng bay phún và phương pháp FCVA *Technique* và *Bulk* (bảng 01).

**Bảng 1.** Chỉ số khúc xạ của màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với các phương pháp tạo màng khác nhau. [26]

Phương pháp	Chỉ số khúc xạ 550 nm	Phương pháp	Chỉ số khúc xạ 550 nm
Bay phún	1.5	Phún xạ pha loãng	1.68
Phún xạ chùm ion	1.65	Kỹ thuật FCVA ( <i>Filtered Cathodic Vacuum Arc</i> )	1.68 – 1.69
Hai chùm tia ion	1.62		
Bay phún pha loãng	1.63	Tia CO <sub>2</sub> ( <i>Bulk</i> )	1.755 – 1.77



Hình 3. Phổ UV-VIS của màng  $Al_2O_3$  trên chất nền  $TiO_2$  ở nhiệt độ phòng

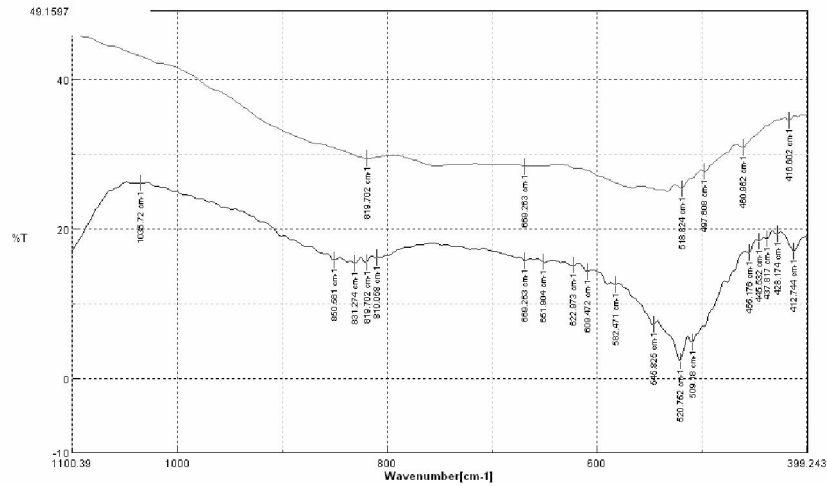
### 3.2. Phân tích IR của màng $Al_2O_3$

Phân tích phổ hồng ngoại của mẫu  $Al_2O_3$  được thực hiện bằng cách sử dụng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) với kỹ thuật đo phổ phản xạ ánh sáng toàn phần (ATR) trên viên nén KBr. Các phép đo được thực hiện bằng phần mềm xử lý phổ hồng ngoại của hãng Jasco phiên bản 1.53.00, và được so sánh với dữ liệu tham khảo của phần mềm Origin phiên bản 5.0.

Kết quả phân tích XRD của  $Al_2O_3$  được thực hiện trên viên nén KBr cho thấy cấu trúc tinh thể  $\alpha-Al_2O_3$ .

So sánh phân tích phổ hồng ngoại (hình 04) của  $Al_2O_3$  được thực hiện trên viên nén KBr (như trên) và của màng  $Al_2O_3$  (như dưới) phát hiện thấy sự khác biệt đáng kể trong môi trường khí Argon và Oxygen tại vùng màng  $Al_2O_3$  đã được thành lập. Phân tích màng phản xạ ánh sáng toàn phần, kết quả phân tích bằng phương pháp Raman và XRD của màng cho thấy cấu trúc của màng thu được là vô định hình.

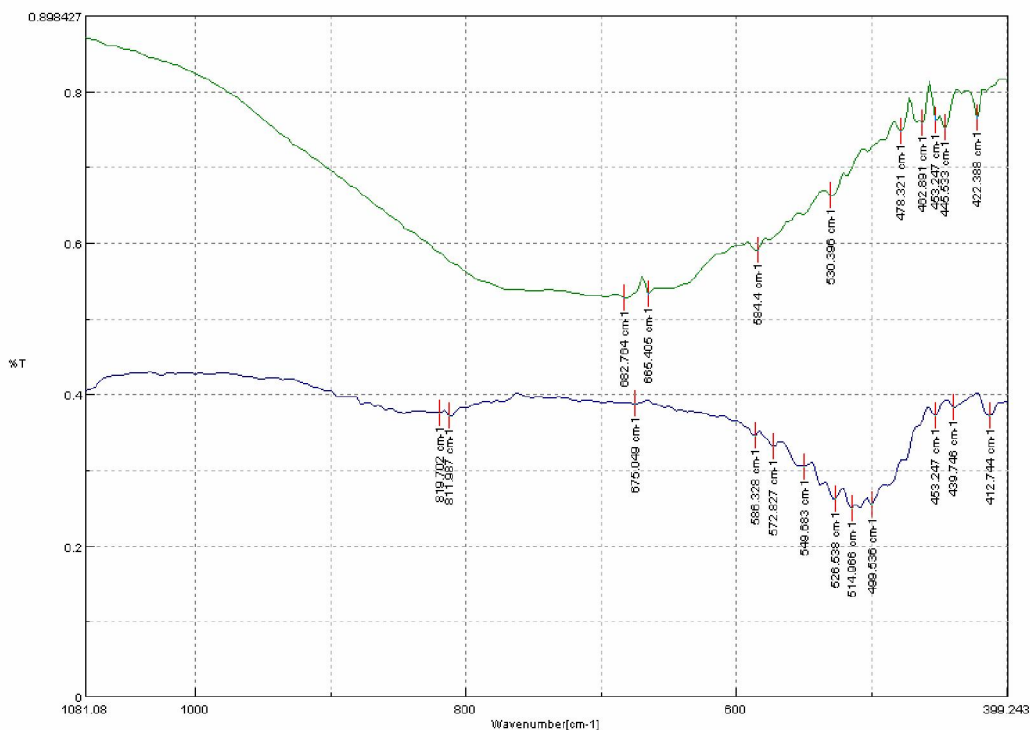
Song song đó, màng thể hiện trên bề mặt cũng có sự nghiên cứu bằng phân tích phổ hồng ngoại cho thấy có sự khác biệt so với màng trên chất nền (hình 05). Cấu trúc của màng gồm chủ yếu là  $\gamma-Al_2O_3$ . Xem xét phân tích XRD của màng trên bề mặt cho thấy màng có mặt phẳng nhiễu xạ tinh thể, đó là do các lớp màng được ưu tiên kết tinh theo hướng tinh thể của  $Si$ , sau đó phát triển dần thành cấu trúc vô định hình. Kết quả này phù hợp với các công bố của các tác giả khác [13].



**Hình 04.** Phổ hấp thụ hồng ngoại IR của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bột trong viên nén KBr (trên) và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lắng màng mỏng trên chất nền tinh (dưới)

**Bảng 2.** So sánh các phổ thu được với các phổ tiêu chuẩn

cm <sup>-1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bột	Màng	Chất nền	Alpha Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gamma Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyt nhôm	Quặng nhôm
300							
400	416  460 497	412 428 437 445 455		440  450 452	433	450	
500	518	509 520 545 582	Mỏng				580
600	669	609  622 651 669		604 607 611  655 660	683	612  650	
700				778			740
800	819	810 819 831  850	Trung bình Trung bình	841	825		
900				956 980			980
1000		1035	Rất yếu	1050			1075



Hình 5. Ph IR c a màng trên Si (th trên) và c a màng trên th y tinh (th d i).

### 3.3. Ph IR c a màng qua x lí nh t

Ti n hành nghiên c u b ng cách o ph IR c a màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ph trên Si trong các tình tr ng bình th ng, nh t qua các nh t trãi dài t 600 – 1100<sup>o</sup>C v i b ct ng 50<sup>o</sup>C. Trong ó kho ng nh t 800 – 900<sup>o</sup>C c kh o sát chỉ ti t v i b ct ng nh t 20<sup>o</sup>C. (hình 08)

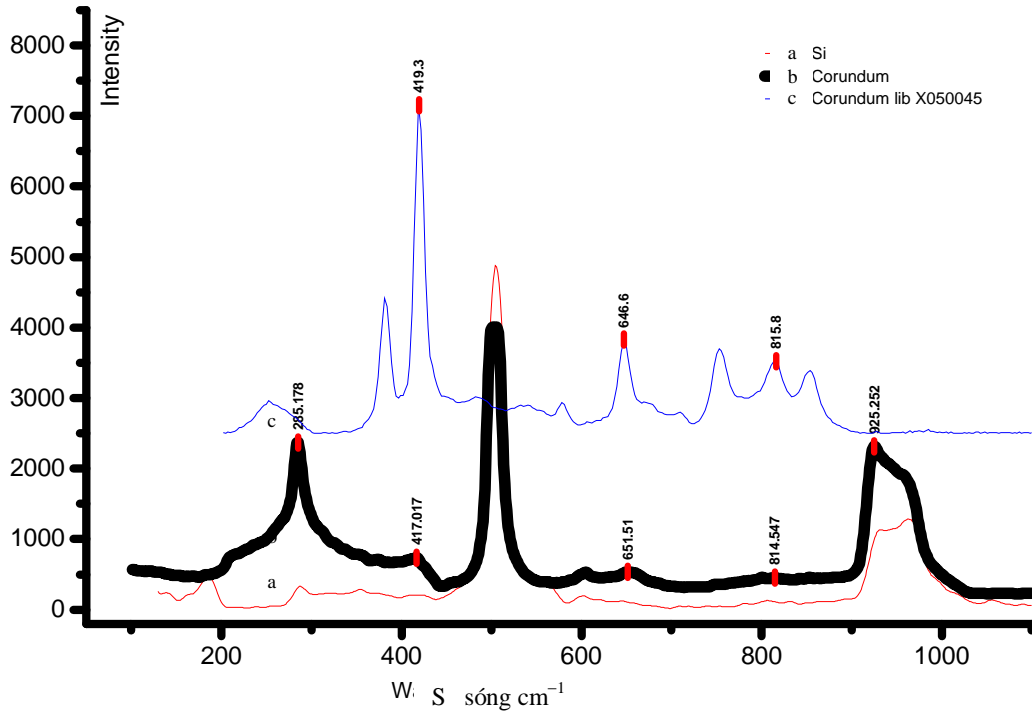
Xem xét ph chuy n pha b c t ng 50<sup>o</sup>C cho th y c u trúc Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b t u bi n i t 700<sup>o</sup>C và rõ nét 800<sup>o</sup>C. nh t 840<sup>o</sup>C x y ra s chuy n pha hoàn thành và t n c u trúc a tinh th 860<sup>o</sup>C. nh t 880<sup>o</sup>C x y ra s chuy n pha tí p theo và chuy n d n n tinh th corundum 1000<sup>o</sup>C.

K t lu n này c minh h a rõ ràng khi xét riêng các nh ph IR c a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a tinh th và nh ph sau nh t 900, 1000<sup>o</sup>C.

### 3.4. Ph Raman c a màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

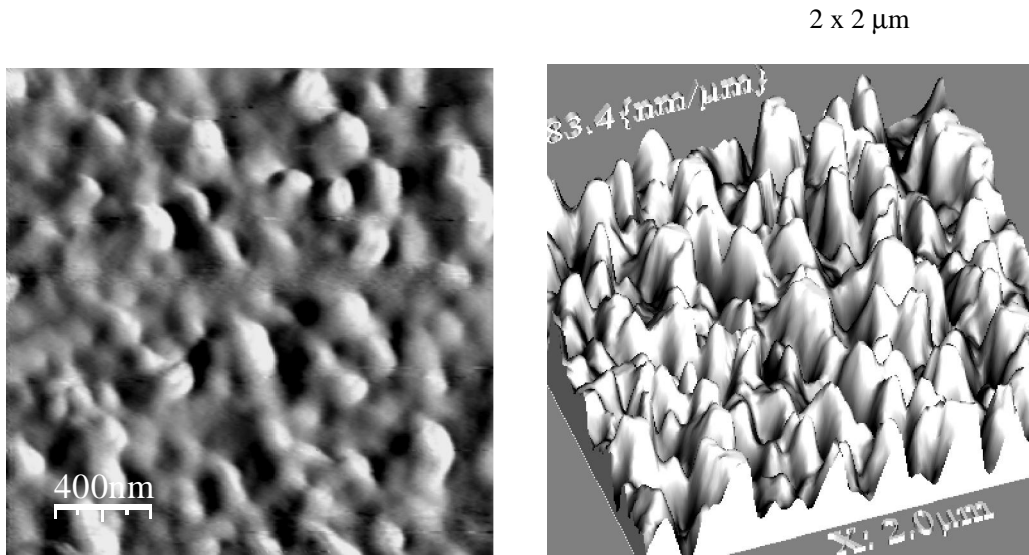
Ph Raman c a màng trên Si c o Phòng Thí nghi m nano thu c i H c Qu c Gia Tp HCM và x lí b ng ph n m Origin version 5.0. Xem xét ph Raman c a màng trên

Si h ng m ng 111 (hình 06), so sánh v i ph Raman c a Si và ph t lí u corundum X050046 [16] ta th y thành ph n màng là Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b i các nh c tr ng 417 và 646 cm<sup>-1</sup>, ngoài ra còn thêm nh y u 815 cm<sup>-1</sup>. nh 285 cm<sup>-1</sup> c cho là c a Diaspore AlO(OH), là m t d ng pha c a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. nh 518 cm<sup>-1</sup> là c tr ng ph Raman c a Silic.



**Hình 06.** So sánh ph Raman của Silic 111(a), màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) và ph t li u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) [16]  
(Ph c x lý b ng ph n m Origin 5.0)

### 3.5. nh AFM



**Hình 7**

(a) nh AFM 2D: Kích th c h t c 300 nm

(b) nh AFM 3D: g gh c 283.4nm/μm

nh AFM c a màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên Si c ghi t i Phòng Thí Nghi m Nano thu c i H c Qu c Gia Tp HCM và c x lý b ng ph n m WSxM version 4.0. Xem xét nh cho th y kích th c h t khá thô, c 300nm. Màng có ng u th p và gh gh c 283.4nm/μm.

#### 4.K TLU N

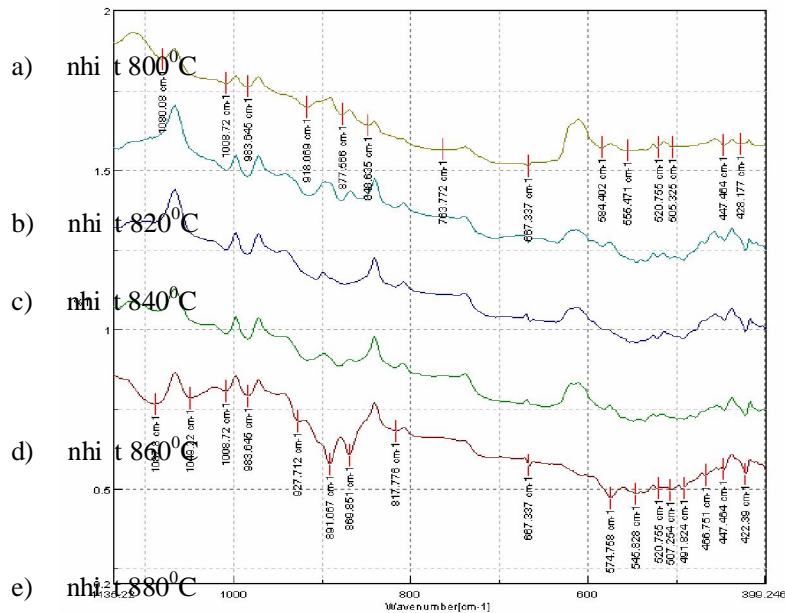
Màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> t o ra b ng ph ng pháp phún x magnetron rf trong su t, có b dày vào c 200 – 1000 nm có truy n qua khá cao, c 93%. Chi t su t c a màng th p c 1.67 phù h p v i chi t su t c a các tác gi khác. Chi t su t này g n v i chi t su t th y tinh làm cho màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có nhi u kh n ng ng d ng trong các d ng c quang h c.

Kh o sát nh AFM c a màng cho th y c h t là 300 nm, g gh 283.4nm/μm.

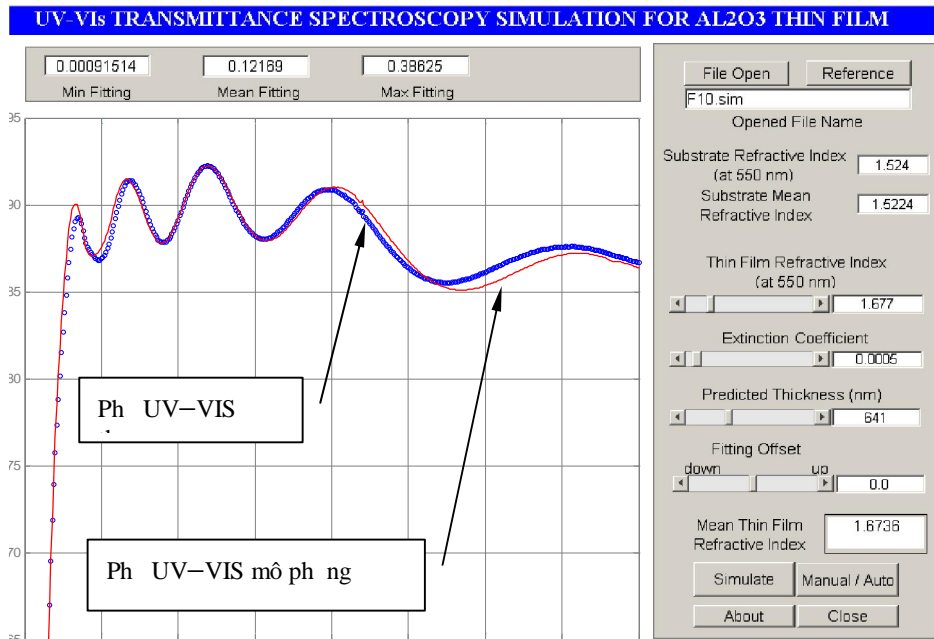
C u trúc c a màng trên th y tinh là vô nh hình, trong khi ó trên Si màng có bi u hi n m t ph n c u trúc tinh th . i u này c cho là do các l p l ng ng u tiên, màng t ng tr ng có k th a c u trúc tinh th c a sau ó ti p t c phát tri n vô nh hình. Thông tin này phù h p v i thông tin công b trong [13].

Kh o sát quá trình chuy n pha b ng nhi t trong không khí, ta th y các nét chính sau: C u trúc màng b t u thay i t 700<sup>o</sup>C. C u trúc thay i m t cách phong phú trong mi n 800 - 900 <sup>o</sup>C, 880 <sup>o</sup>C c u trúc a tinh th rõ nét. T 900 – 1000<sup>o</sup>C Màng chuy n d n sang c u trúc n tinh th corundum ( nh 1049 và 1087 cm<sup>-1</sup>).

Tóm l i, màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c ch t o thành công t i phòng thí nghi m K Thu t Cao B môn V t Lý ng D ng Khoa V t lý H KHTN tp HCM, v i các c tr ng t ng t nh các n v nghi n c u khác trong n c và trên th gi i. Tì p theo, màng c n c kh o sát thêm v b n c và b n hóa có th ng d ng vào các quang c .



Hình 8. Ph h p thu h ng ngo i c a màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên Silicon qua các nhi t (a) ÷ (e).



Hình 9. Giao diện chương trình mô phỏng truy n qua giao thoa UV-Vis.

## STUDY OF ALUMINIUM OXIDE THIN FILM PREPARED BY RF MAGNETRON SPUTTERING

Giang Van Phuc<sup>(1)</sup>, Le Vu Tuan Hung<sup>(2)</sup>, Ngo Thi Kim Hoa<sup>(2)</sup>, Le Van Hieu<sup>(2)</sup>  
Huynh Thanh at<sup>(3)</sup>

(1) An Giang University

(2) University of Natural Sciences, VNU-HCM; (3) VNU-HCM

**ABSTRACT:**  $Al_2O_3$  is used widely for their properties of high dielectric, anti-erosion and anti-atomic oxygen effects.

This compound was investigated by scientists in various methods. At the first time, the High Technology Laboratory of the Natural Sciences University in Ho Chi Minh city fabricated  $Al_2O_3$  thin film by rf sputtering method. Optical properties of the film were investigated by UV-VIS spectroscopy. Its composition were determined by IR transmittance and reflectance absorption (ATR) spectroscopy methods. The structures of thin film were determined by X-ray diffraction (XRD) and AFM spectroscopies. Furthermore, the phase changes by annealing was investigated by IR transmittance absorption spectroscopy and XRD spectra.

## TÀI LI U THAM KH O

- [1]. Beny J.M. *Spectroscopy of diaspoire in JOBIN-YVON; model: U1000* Lab. mixte (BRGM-CNRS-- - scan rate : cm-1/mn Univ. Orléans) de spectrométrie Raman-20 december 89 – pdf file.
- [2]. C. H. Shon, J. K. Lee, H. J. Lee, Y. Yang, and T. H. Chung, *Velocity Distributions in Magnetron Sputter IEEE*, Transactions On Plasma Science, Vol. 26, No. 6, (December 1998) 1635
- [3]. Hu nh Thành t, *Quang ph Raman*, Nxb HQG-HCM, (2004).
- [4]. Nguy n V n n, *Các ph ng pháp nghiên c u b ng Quang ph h ng ngo i*, Nxb HQG-HCM, (2002).
- [5]. Võ Th Lan H ng, *Kh o sát quang ph c a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Lu n v n t t nghi p i h c, tr ng i h c Khoa h c T nhiên, (2003)
- [6]. John R.Ferraro Kazuo Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic press, (1994).
- [7]. D ng Ái Ph ng, *Quang ph phân t và ng d ng*, Nxb HQG-HCM, (2002).
- [8]. P.K. Petrov!\*, V.A. Volpyas!, R.A. Chakalov", *Three-dimensional Monte Carlo simulation of sputtered atom transport in the process of ion-plasma sputter deposition of multicomponent thin films*, Department of Electron Ion and Vacuum Technology, Electrotechnical University, 5, Prof. Popov Str., 197376 St. Petersburg, Russia. Received 30 December (1997); accepted 3 July (1998)
- [9]. Giang V n Phúc<sup>a</sup>, Lê V Tu n Hùng<sup>b</sup>, Nguy n V n n<sup>b</sup>, Hu nh Thành t<sup>c</sup>, *Mô Hình Hóa và Mô Ph ng Quá Trình T o Màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b ng Phún X Magnetron*, T p Chí Phát Tri n Khoa H c và Công Ngh – i h c Qu c gia TP. H Chí Minh vol.10 tháng 03 (2007).
- [10]. P. Belsky<sup>1</sup>, R. Streiter<sup>2</sup>, H. Wolf<sup>2</sup>, and T. Gessner<sup>1,2</sup>, *Application of Molecular Dynamics to the Simulation of IPVD*, Chemnitz University of Technology, Center for Microtechnologies, Chemnitz, Germany Fraunhofer IZM, Dept. Micro Devices and Equipment, Chemnitz [www.zfm.tu-chemnitz.de/pdf/annual\\_report\\_2003/74-78.pdf](http://www.zfm.tu-chemnitz.de/pdf/annual_report_2003/74-78.pdf)
- [11]. P. V. Patila, D. M. Bendale<sup>a</sup>, R. K. Puria and Vijaya Puri<sup>b</sup>, *Refractive index and adhesion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained from different processes — a comparative study*, a Vacuum Techniques & Thin Film Lab., USIC, Shivaji University, Kolhapur, 416 004, [M.S.], India b Department of Physics, Shivaji University, Kolhapur, 416 004, [M.S.], India (1999).
- [12]. Tong Jingyu, Li Jinhong and Sun Gang–Li Meishuan and Duo Shuwang, *Ground-Based Investigations Of Atomic Oxygen Effects With Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Protective Coating*, Beijing Institute of Satellite Environment Engineering, Beijing 100029, China State Kay Lab for Corrosion and Protection of Metals, Institute of Metal Research Chinese Academy of Science, China (2004)
- [13]. Sawada, Kazuaki; Ishida, Makoto; Nakamura, Tetsuro; Ohtake, Norio *Metalorganic molecular beam epitaxy of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si at low growth temperatures* AA(Toyohashi University of Technology, Japan), AB(Toyohashi University of Technology, Japan), AC(Toyohashi University of Technology, Japan), AD(Toyoko Kagaku Co., Ltd., Kawasaki, Japan) Applied Physics Letters (ISSN 0003-6951), vol. 52, May 16 (1988), p. 1672-1674.

- [14]. [William G.Fateley and Francis R.Dollish *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations* Wiley Interscience Division of John Wiley & sons.inc New York (1972)
- [15]. Webpage: *Nanofilm - Thin Film Coating Service - Oxide Film.htm*
- [16]. Webpage: *RRUFF-Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals.htm*
- [17]. Webpage: *<http://swiss.csail.mit.edu/~jaffer/FreeSnell/nk.html>*