

MÔ HÌNH HÓA VÀ MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH TẠO MÀNG Al_2O_3 BẰNG PHÚN XẠ MAGNETRON

Giang Văn Phúc⁽¹⁾, Lê Vũ Tuấn Hùng⁽²⁾, Huỳnh Thành Đạt⁽³⁾, Nguyễn Văn Đền⁽²⁾

(1) Trường Đại học An Giang
 (2) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
 (3) ĐHQG-HCM

TÓM TẮT: Al_2O_3 được ứng dụng rộng rãi làm chất gây xúc tác dưới dạng gôm xốp hoặc dạng màng mỏng. Nó có thể được tạo ra bằng phương pháp phún xạ magnetron phản ứng từ bia kim loại hoặc trực tiếp từ bia oxide.

Mục tiêu của bài viết này là mô phỏng để xác định các điều kiện thích hợp nhằm phún xạ màng Al_2O_3 từ vật liệu Al kim loại bằng hệ phún xạ magnetron RF và DC. Việc mô phỏng được dựa trên phương pháp Monte Carlo và các tham số ban đầu kể cả các tham số hình học của hệ. Công việc tính toán thực hiện bằng ngôn ngữ lập trình Matlab với chế độ dòng lệnh để khảo sát và chế độ đồ họa để minh họa.

Các kết quả bao gồm (a) các phân bố góc và năng lượng phún xạ ban đầu, (b) quá trình chuyển dời các hạt phún xạ, (c) phân bố không gian, năng lượng và góc của hạt phún xạ ở bề mặt đế, (d) sự lắng đọng của màng có tính đến sự khuếch tán. Các kết quả được so sánh với các kết quả tương tự của các tác giả khác và với kết quả thực nghiệm để hoàn thiện mô hình.

1. GIỚI THIỆU

Kỹ thuật phún xạ được áp dụng rộng rãi nhờ vào khả năng tạo được rất nhiều loại màng. Đặc biệt là việc tạo màng rắn chống ăn mòn trong công nghiệp [4] mà Al và Al_2O_3 là tiêu biểu. Mặc dù hiện tượng và các hiệu ứng của phún xạ đã được nghiên cứu nhiều nhưng mô tả lý thuyết của nó thì chưa hoàn thiện. Cho đến nay, việc phủ màng và tối ưu hóa các tham số phún xạ chủ yếu là nhờ quá trình thực nghiệm. Hơn nữa, trong trường hợp oxyt nhôm và hệ phún xạ magnetron RF và DC thì việc mô phỏng là hết sức cần thiết.

Bài viết này trình bày mô hình Monte-Carlo thực hiện đối với quá trình phún xạ Magnetron Sputter. Phương pháp này cho phép khảo sát mô hình dựa trên các định luật vật lý nhằm nghiên cứu màng mỏng vô định hình Al_2O_3 và chuyển pha bằng xử lý nhiệt sau đó.

Màng được dự kiến thực hiện theo hai hướng:

– Phún xạ màng Al từ vật liệu nhôm trong môi trường khí Ar và được oxyt hóa sau đó trong môi trường không khí.

– Phún xạ màng Al_2O_3 từ vật liệu nhôm trong môi trường hỗn hợp khí Ar: O_2 .

Vật liệu đế được chọn là đế thủy tinh và Si, phún xạ đồng thời, nhằm có thể đo đạc được sản phẩm bằng cả phương pháp truyền qua khả kiến tử ngoại (đế thủy tinh) và hấp thụ hồng ngoại (đế Si).

Công việc mô phỏng được tiến hành trên các đối tượng Al, Al_2O_3 , Ti, TiO_2 và Cu. Trong đó, các kết quả mô phỏng trên Ti, TiO_2 và Cu là để so sánh với các kết quả đã tiến hành của các tác giả khác đã công bố [8, 9, 12,14] nhằm đối chứng kết quả mô phỏng. Các kết quả đối với Al, Al_2O_3 được áp dụng vào thực nghiệm và được hiệu chỉnh hoàn thiện.

2. MÔ HÌNH MÔ PHỎNG

2.1. Quá trình phún xạ vật liệu

Trong quá trình phun xạ, do các hạt chuyển động đồng thời và ngẫu nhiên nên rất khó mô tả quá trình bằng một vài công thức toán học đơn giản. Với việc mô phỏng bằng máy vi tính, chúng ta có khả năng ước lượng được các mối quan hệ giữa các tính chất màng và các điều kiện thực nghiệm. Phương pháp Monte Carlo (MC) nói chung gồm một số lượng rất lớn các sự kiện ngẫu nhiên tạo ra một công cụ hữu hiệu với một ít giả thiết để mô phỏng quá trình này.

Từ mục tiêu trên, việc nghiên cứu được tiến hành với mô hình sau:

Phun xạ và các điều kiện mô phỏng:

Bia:	Al, Al ₂ O ₃	Đường kính bia:	75 mm
Đường kính miền ăn mòn:	50 mm	Đế:	Si, SiO ₂
Áp suất chân không:	10 ⁻⁴ Torr	Khí phun xạ:	Ar:O ₂ ~ 10:1
Áp suất phun xạ:	10 ⁻² ÷ 10 ⁻³ Torr	Khoảng cách bia-đế:	40 mm

Đế không phân cực và không được nung nóng, nhiệt độ tự nhiên ước lượng được tối đa cỡ 200°C.

Phân đoạn phun xạ:

Dưới tác dụng của điện trường và từ trường trực giao, các electron thu được động năng ban đầu từ lớp vỏ plasma trên bề mặt cathode, chúng ion hóa khí làm việc (Ar). Các ion dương này tăng tốc trong điện trường hướng về phía cathode và đập vào bề mặt bia với năng lượng cao. Ở đó, xảy ra trao đổi năng lượng và động lượng, đồng thời các phần tử của bề mặt bia xô đẩy lẫn nhau làm bứt ra các hạt bia. Trong trường hợp bia kim loại, 95% hạt bứt ra là nguyên tử trung hòa [8]. Các hạt này có động năng ban đầu E_0 và góc xuất phát $\{q_0, j_0\}$, tuân theo những phân bố xác định. Trong đó, q_0 là góc cực giữa phương chuyển động và pháp tuyến mặt ngoài bia, j_0 là góc phương vị tương ứng. Các đại lượng này thu được nhờ các tính toán mô phỏng phun xạ. Phân đoạn này phụ thuộc không chỉ vào năng lượng oanh tạc E_{bom} mà còn vào năng lượng liên kết bề mặt E_b của vật liệu bia.

Gọi $J(E_0)$ là hàm phân bố của các hạt theo năng lượng ban đầu E_0 , chúng ta có thể viết:

$$\frac{dJ}{dE} = C \frac{E}{(E + E_b)^2} \quad (1)$$

Trong đó C là hệ số chuẩn hóa. Và nếu gọi e_E là thừa số xác suất, E_0 có thể tính được theo:

$$E_0 = \frac{E_b \cdot e_E^{1/2}}{(kE_{bom} + E_b)/(k \cdot E_{bom}) - e_E^{1/2}} \quad (2)$$

và
$$k = \frac{4 \cdot m \cdot M}{(m + M)^2} \quad (3)$$

Trong đó M và m là khối lượng nguyên tử của hạt phun xạ và phân tử khí gas.

Phân bố góc dJ/dq tuân theo phân bố cosine quen thuộc nên ta có các quan hệ sau:

$$\int_0^{q_0} \frac{dJ}{dq} dq = e_q \int_0^{p/2} \frac{dJ}{dq} dq \quad (4)$$

và
$$j_0 = 2p \cdot e_j \quad (5)$$

Tương tự trên e_q, e_j là các thừa số xác suất.

Ngoài ra, mô phỏng còn tính đến tương tác giữa các hạt phun xạ từ các lớp dưới mặt và các hạt trên bề mặt bia.

2.2.Chuyển động của các hạt phún xạ:

Sự chuyển tải vật liệu từ bia đến đế có thể được mô hình hóa và mô phỏng theo các va chạm ngẫu nhiên giữa chúng và các phân tử khí làm việc. Do áp suất tương đối thấp, tương tác lẫn nhau giữa các hạt khí làm việc có thể bỏ qua góp phần làm đơn giản đáng kể mô hình. Việc mô phỏng thừa nhận các giả thiết sau:

- Các va chạm chỉ xảy ra giữa bia và các hạt khí làm việc.
- Các va chạm là đàn hồi và năng lượng chỉ mất do va chạm.
- Các quỹ đạo tự do tức thời (*current free path*) là đường thẳng.
- Tương tác thế giữa các hạt bí và các hạt khí làm việc là nhỏ đủ để bỏ qua.

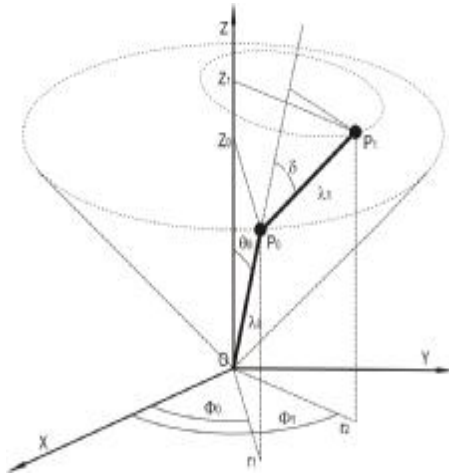
Sau khi rời bia, mỗi hạt đi qua đoạn đường I_j (quãng đường tự do tức thời) và va chạm với các hạt khí môi trường (*được giả thiết là ít di chuyển*). Va chạm làm thay đổi năng lượng và hướng chuyển động của hạt phún xạ và hạt tiếp tục di chuyển cho đến khi gặp một va chạm khác (hình 1). I_j có giá trị ngẫu nhiên và được xác định nhờ quãng đường tự do trung bình I_p và thừa số xác suất e_l :

$$I_j = - I_p \ln(e_l) \tag{6}$$

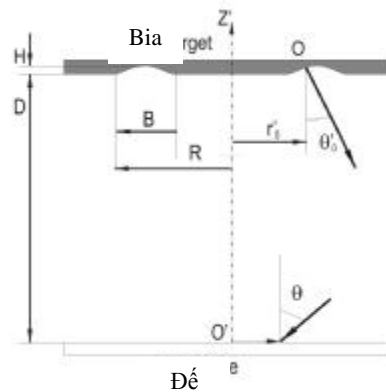
Với I_p được tính theo:
$$\frac{1}{I_p} = p.n_g (R_g + R_p)^2 \sqrt{1 + \frac{T_g}{T_p} \frac{M}{m}} \tag{7}$$

Trong đó R là đường kính nguyên tử, n là mật độ nguyên tử, T là nhiệt độ, các chỉ số g và p ký hiệu tương ứng cho phân tử khí và hạt phún xạ.

Việc đưa đại lượng nhiệt độ vào nhằm tính đến độ linh động của các hạt tham gia tán xạ.



Hình 1. Mô hình và va chạm của hạt phún xạ với các hạt khí môi trường.



Hình 2. Mô hình hình học của miền không gian xảy ra phún xạ.

Trước khi đến bề mặt đế, một hạt vật liệu phải trải qua một chuỗi các va chạm ngẫu nhiên như trên. Nếu gọi Θ là góc tạo bởi đường nối tâm của hai hạt và hướng chuyển động trước đó của hạt vật liệu tại thời điểm va chạm, độ biến thiên hướng bay d và năng lượng g của hạt vật liệu được tính theo:

$$d = \arctan\left(\frac{m \cdot \sin(p - 2\Theta)}{M + m \cdot \cos(p - 2\Theta)}\right) \quad (8)$$

$$g = \frac{E_{post}}{E_{pre}} = \frac{(M - m)^2 \cdot \cos^2 \Theta + (M + m)^2 \sin^2 \Theta}{(M + m)^2} \quad (9)$$

Với $\Theta = \arcsin \sqrt{e_2}$ e_2 là một thừa số xác suất khác (10)

Mô phỏng quá trình chuyển tải mỗi hạt được thực hiện liên tục, quỹ đạo được theo dõi cho đến khi nó thoát ra khỏi miền làm việc hoặc *năng lượng còn lại nhỏ hơn năng lượng khí làm việc* hoặc đến được đế.

Các kết quả được ghi nhận khi hạt đến được đế bao gồm vị trí đến, năng lượng và góc tới.

2.3. Phân đoạn lắng đọng

Từ kết quả các phân bố năng lượng và góc thu được ở trên của các hạt đến đế, chúng ta có thể xem xét quá trình lắng đọng. Một diện tích nhỏ được chọn ở tâm của đế có kích thước 100 x 100 x 20 đơn vị. Mỗi hạt lắng đọng được xem như một hình cầu có đường kính đơn vị được đặt ngẫu nhiên vào tọa độ (x,y) của ma trận hai chiều 100 x 100. Chỉ các hạt có góc tới thích hợp (*nhỏ hơn hoặc bằng 60°*) mới có khả năng tạo màng. Chúng ta giả thiết là có một giới hạn khuếch tán bề mặt khi hạt đến một vị trí được chọn ngẫu nhiên có tọa độ (x,y,z(x,y)) nó có thể ở lại đó hoặc khuếch tán đến một trong các vị trí gần nhất để giảm thiểu năng lượng dưới dạng năng lượng liên kết. Do đó, hành vi của hạt có thể là khuynh hướng khuếch tán đến vị trí thích hợp ở lân cận tuân theo một rào năng lượng V^s nhằm hạn chế sự khuếch tán tùy tiện.

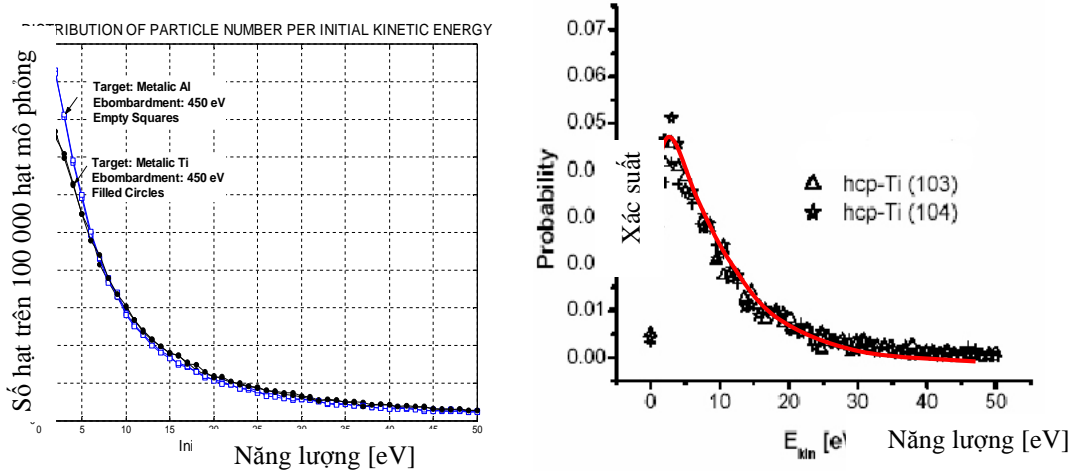
Đối với V^s lớn, hạt vật liệu ở lại nơi mà nó rơi vào, điều này được gọi là mô hình lắng đọng ngẫu nhiên. Ngược lại, hạt có thể khuếch tán đến một trong tám vị trí so với vị trí rơi: *trên trái, trên, trên phải, trái, phải, dưới trái, dưới, dưới phải* hoặc ở lại vị trí cũ với một lựa chọn ngẫu nhiên. Như vậy có 9 khả năng tương ứng với 9 vị trí lân cận nhau. Ký hiệu z(x,y) để chỉ độ cao của các lớp đã lắng đọng tại vị trí xác định (x,y). Xác suất khuếch tán đến một trong các vị trí nói trên phụ thuộc vào năng lượng của các vị trí lân cận, hạt có khuynh hướng rơi vào nơi có năng lượng thấp nhất rồi mất một phần năng lượng cho sự khuếch tán và năng lượng liên kết bề mặt. Sự khuếch tán này có thể duy trì cho đến khi năng lượng hạt đạt cực tiểu. Tuy nhiên, trong bài viết này, chúng ta giả thiết sự khuếch tán xảy ra nhiều nhất là 02 cấp. Các hành vi như trên của hạt cũng hàm ý về hiệu ứng che phủ và bỏ qua sự tái phát xạ.

Kết quả của mô phỏng phân đoạn này là ma trận 3 chiều lưu trữ các vị trí hạt đã lắng đọng trên các lớp và một ma trận ba chiều khác lưu trữ năng lượng dư của mỗi vị trí. Từ đó, chúng ta có thể trích xuất hình thái, năng lượng dư và độ xốp của màng. Mô hình dựa trên các giả thiết tương tự cũng đã được các tác giả khác công bố trong [1, 8].

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

So sánh đồ thị phân bố số hạt theo năng lượng từ mô phỏng 100'000 hạt với các kết quả tương tự của các tác giả khác đã công bố, chúng ta có được sự phù hợp tốt, chẳng hạn đối với Ti (hình 3), do đó các kết quả đối với Al có thể áp dụng được vào thực nghiệm.

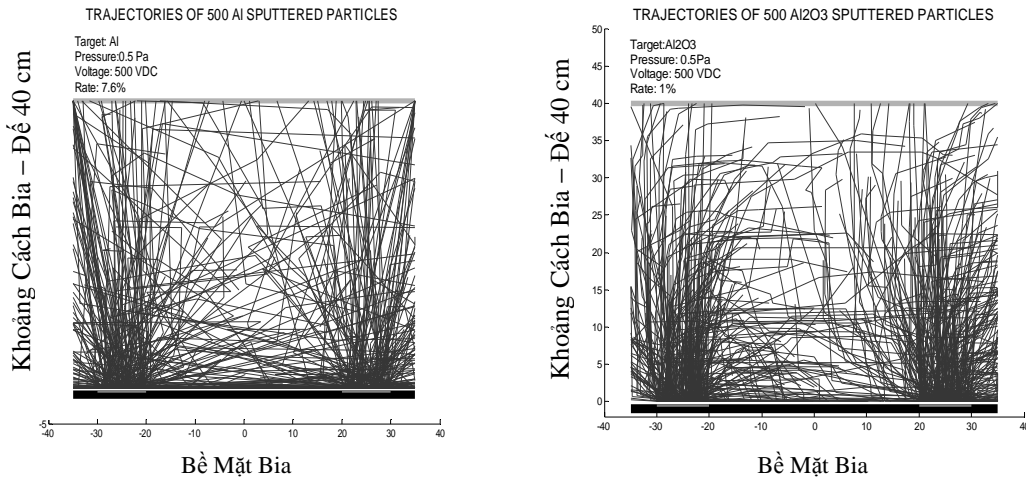
Các hạt đến bia khuếch tán trên bề mặt theo nhiều cách. Do đó, phân bố độ dày màng là rất quan trọng cần cho mô phỏng và thực nghiệm. Từ các kết quả thu được, có thể trích xuất hình thái màng Al_2O_3 (hình 5).



Hình 3. Phân bố số hạt theo năng lượng 100'000 hạt phún xạ Al và Ti (trái) và kết quả tương tự [8] với môi trường Ar và năng lượng bắn phá cỡ 440 eV (phải).

Quỹ Đạo Mô Phỏng của 500 Hạt Al Phún Xạ

Quỹ Đạo Mô Phỏng của 500 Hạt Al₂O₃ Phún Xạ



Hình 4. Mô phỏng quỹ đạo của 500 hạt Al (trái) và Al₂O₃ (phải) trong miền không gian phún xạ. Tỷ lệ đạt đến bia đối với Al cỡ 8% và đối với Al₂O₃ cỡ 1%.

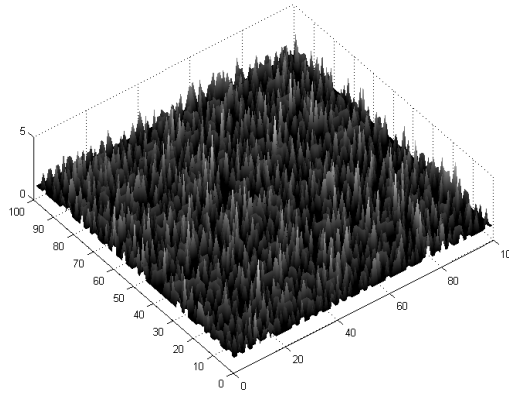
4.KẾT LUẬN

Thuận lợi chính của mô phỏng bằng máy tính đối với quá trình phún xạ là hầu như các tham số đều có thể được tiến hành. Điều này làm giảm đáng kể thời gian và chi phí nghiên cứu.

Một số kết quả ban đầu được rút ra nhằm thu hẹp phạm vi thực nghiệm và làm tiền đề cho việc tạo màng:

- Các hạt phún xạ có năng lượng tập trung vào cỡ 10 – 20 eV, các năng lượng cá biệt cao có số lượng rất thấp.

- Ở áp suất thấp 0.3Pa, điện áp phún xạ 500 VDC tỉ số đến được bia đối với các hạt Al cỡ 8% và các hạt Al₂O₃ chỉ cỡ 1% và có số hạt tuân theo phân bố năng lượng tương tự như lúc rời bia nhưng với giá trị cực đại thấp hơn, các kết quả này phù hợp với [10]. Phạm vi áp suất thuận lợi là 0.1 – 0.5 Pa.



Hình 5. Hình thái bề mặt màng Al_2O_3 từ kết quả mô phỏng lắng đọng.

Các kết quả tính được khá phù hợp với kết quả của các tác giả đã công bố và sẽ phải được hoàn thiện bởi các quan sát thực nghiệm. Kết hợp mô phỏng quá trình lắng đọng với quá trình phún xạ và sự hình thành màng cho ta một công cụ hữu hiệu để hoàn thiện công việc nghiên cứu kỹ thuật phún xạ và sự hình thành màng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A.Maksymowicz^{1,*}, [K.Malarz](#)^{1,**}, M.Magdon^{2,***}, S.Thompson³ and J.Whiting³, *Computer Simulation of Anisotropic Thin Film Growth*
- [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)
- [3]. Dang Van Liet, *Numerical Analyse*, National University Publisher HCM city, *The Lessons of Physics - Computing*, Private Documents, (2004).
- [4]. E. Lugscheider, O. Knotek, F. Floffler, U. Schnaut, P. Eckert, *Monte-Carlo Simulation of the deposition process in PVD technology*, Aachen University of Technology.
- [5]. Kenichi Nanbu, Member, IEEE, Probability Theory of Electron–molecule, Ion–Molecule, Molecule – Molecule and Collisions for Particle Modeling of Materials Processing Plasmas and Gas, *IEEE Transactions on Plasma Science* vol 28 No3, June (2000).
- [6]. Liang Dong, Richard W. Smith,^{a)} and David J. Srolovitz^{b)}, *A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition*, Department of Materials Science and Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109-2136 ~Received 20 June 1996; accepted for publication 8 August, (1996).
- [7]. Michael R. Nakles, *Experimental and Modeling Studies of Low-Energy Ion Sputtering for Ion Thrusters*, Doctor of Philosophy in Materials Science Thesis
- [8]. P.K. Petrov^{1,*}, V.A. Volpyas¹, 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]. P. Belsky¹, R. Streiter², H. Wolf², and T. Gessner^{1,2}, *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

- [10]. Tong Jingyu, Li Jinhong and Sun Gang – Li Meishuan and Duo Shuwang, *Ground-Based Investigations Of Atomic Oxygen Effects With Al₂O₃ Protective Coatings*, Beijing Institute of Satellite Environment Engineering, Beijing 100029, China State Key Lab for Corrosion and Protection of Metals, Institute of Metal Research Chinese Academy of Science, China
- [11]. Vo Van Hoang, *Simulation in Physics*, National University Publisher HCM city – (2004)
- [12]. Wei Zou, *Synthesis of Giant Magnetoresistive Multilayers*, Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering Thesis May (2001)
- [13]. Z.Y. Chen^{a,*}, A. Bogaerts^a, D. Depla^b, V. Ignatova^a, ^a Department of Chemistry, University of Antwerp (UIA), *Dynamic Monte Carlo simulation for reactive sputtering of aluminium*, University of Gent, Krijgslaan 281 (S1), B-9000 Gent, Belgium – Received 10 December 2002; received in revised form 11 February (2003)
- [14]. R. Streiter¹, H. Wolf², P. Belsky¹, W. Tirschler³, H. Giegengack⁴, N. Urbansky⁵, T. Gessner^{1,2}, *Influence of Target Texture on the Deposition of Titanium Films by Long Throw Sputtering*, ¹ Chemnitz University of Technology, Center for Microtechnologies, D-09107 Chemnitz, Germany, ² Fraunhofer Institute for Reliability and Microintegration, Dept. Micro Devices and Equipment, ³ Dresden University of Technology, Institute of Physical Metallurgy, ⁴ Chemnitz University of Technology, Institute of Physics, ⁵ Infineon Technologies Dresden.