

# ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ CẤU TRÚC BỀ MẶT ĐỂ TỚI SỰ HÌNH THÀNH MÀNG MỎNG BISMUTH

Lê Văn Vũ, Tạ Đình Cảnh, Đỗ Xuân Thành, Nguyễn An  
Khoa Vật Lý, ĐHTH Hà Nội

Các màng mỏng Bi trên đế mica đã được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt trong chân không khi nhiệt độ để thay đổi từ 50°C đến 180°C. Kết quả phân tích cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử cho thấy khi nhiệt độ để trong khoảng 120° đến 150°C thì màng có cấu trúc hạt lớn, đồng đều. Đồng thời các đường cắt khai trên đế mica là nơi thuận lợi cho sự tạo thành các hạt tinh thể nối liền nhau theo dạng chuỗi. Kết quả này cho phép chủ động chế tạo màng có định hướng tiên.

## I - MỞ ĐẦU

Quá trình ngưng kết vật liệu để tạo thành màng mỏng là một quá trình phức tạp, tuy nhiên thể tóm tắt cơ chế của quá trình này gồm những bước chính sau đây:

- 1 - Tạo ra mầm có kích thước tới hạn,
- 2 - Sự lớn lên của các mầm nhờ việc hấp thụ thêm các nguyên tử vật liệu ở pha hơi,
- 3 - Khi các mầm đủ lớn tới mức tiếp xúc nhau thì xảy ra quá trình kết hợp giữa chúng để thành các hạt tinh thể có kích thước nào đó.
- 4 - Các hạt liên kết với nhau dưới dạng chuỗi, chuỗi phát triển lấp đầy các khoảng trống để ra màng hoàn chỉnh.

Các nguyên tử ngưng kết trên đế tạo thành mầm kết tinh nhưng có thể lại bị tách ra và bốc bay khỏi đế (tái bốc bay) nếu nhiệt độ  $T$  của đế quá cao và kích thước của mầm nhỏ hơn một giá trị nào đó (giá trị tới hạn). Vì vậy, chỉ khi nào chọn được nhiệt độ để thích hợp để quá trình bốc bay là không đáng kể và khi mầm đạt đến kích thước tới hạn thì chúng mới có thể lớn lên và phát triển thành màng.

Mặt khác, sự hình thành và lớn lên của mầm còn phải diễn ra theo chiều hướng giảm năng lượng bề mặt, tức là phải đảm bảo sao cho năng lượng tự do Gibbs của hệ giảm. Vì thế các lỗi sót của lệch mạng, các chỗ lõm, các bậc gãy trên bề mặt đế có ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành và lớn lên của mầm.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ và cấu trúc bề mặt của đế đến sự tạo thành màng mỏng Bi nhờ các thông tin nhận được từ việc chụp ảnh hiển vi điện tử.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1 - Chế tạo màng mỏng

Bismuth có độ sạch 6N được dùng để chế tạo các màng mỏng trên đế mica bằng phương pháp

bốc bay nhiệt trong chân không với

- Nhiệt độ thuyề ngưng Bi là  $1200^{\circ}\text{C}$
- Nhiệt độ để thay đổi từ  $50^{\circ}\text{C}$  đến  $180^{\circ}\text{C}$ .

2 - Chụp ảnh hiển vi điện tử

Màng Bi được bóc ra khỏi đế bằng cách ngâm trong dung dịch ( $1\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ). Sau đó màng được ăn mòn trong dung dịch 3 (dd NaCl bão hòa) + 7 ( $\text{H}_2\text{O} + 2\% \text{HCl}$ ) [1] rồi được rửa sạch trong nước cất. Cuối cùng, màng được vớt lên các lưới đồng và thấm khô bằng giấy lọc. Để tăng độ dẫn điện, mẫu được phun phủ thêm một lớp cacbon. Chế độ điện áp làm việc của kính hiển vi điện tử là 75 Kv.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1 - Ảnh hưởng của nhiệt độ đế đến cấu trúc màng mỏng

Các màng Bi được chế tạo ở các giá trị nhiệt độ khác nhau của đế đều được quan sát độ hạt trên kính hiển vi điện tử truyền qua. Các kết quả nhận được cho thấy khi nhiệt độ đế thấp hơn  $50^{\circ}\text{C}$  màng bao gồm các hạt rất nhỏ cỡ  $0,1\mu\text{m}$ ; khi nhiệt độ đế tăng tới  $100^{\circ}\text{C}$  thì các hạt đã phát triển lớn hơn; khi nhiệt độ đế là  $150^{\circ}\text{C}$  thì màng gồm nhiều hạt có kích thước  $1 - 3\mu\text{m}$  với hình khối rõ rệt và các đoạn biên hợp với nhau các góc cỡ  $120^{\circ}$  (ảnh 1). Khi tăng nhiệt độ lên cao hơn ( $150^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$ ) thì kích thước hạt thường nhỏ hơn  $1\mu\text{m}$ , đặc biệt ở  $180^{\circ}\text{C}$  khó nhận được màng

Các khảo nghiệm chi tiết cho thấy khi nhiệt độ đế tăng đến các giá trị nằm trong khoảng ( $110 - 150^{\circ}\text{C}$ ) thì màng có cấu trúc hạt to và khá ổn định.

Kết quả này là phù hợp với các tính toán trong [2, 4] về sự phụ thuộc nhiệt độ của các đoạn hình thành và lớn lên của mầm. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới kích thước mầm tới hạn đã được tính toán trong [2] cho thấy khi sự tái bốc bay là không đáng kể thì  $\frac{\partial r^*}{\partial T} > 0$ , tức là nhiệt độ đế tăng dẫn tới kích thước của mầm tới hạn tăng.

Cũng theo [2], sự phát triển tiếp theo của mầm tới hạn bao gồm cả việc tăng bề dày lẫn và tăng kích thước theo hai chiều trên bề mặt đế. Sự phát triển này được thực hiện bằng sự hấp thụ các nguyên tử từ pha hơi và bằng cơ chế khuếch tán. Tốc độ phát triển của mầm phụ thuộc vào nhiệt độ  $T$  được biểu diễn bằng tích của mật độ mầm tới hạn  $n^*$  và tốc độ liên kết các mầm

$$n^* J = C \dots \exp\{(\Delta G_1 - \Delta G_2 - \Delta G^*)/KT\}$$

trong đó  $C$  là hằng số,  $R$  là hằng số khí và  $T$  là nhiệt độ tạo màng và có thể được xem là hằng số khi giữ cố định chế độ tạo màng,  $\Delta G_1$  - là năng lượng tự do kích hoạt sự tái bốc,  $\Delta G_2$  - năng lượng tự do kích hoạt sự khuếch tán bề mặt của các nguyên tử vật liệu,  $\Delta G^*$  - năng lượng tự do tương ứng với kích thước mầm tới hạn.

Nếu giữ nguyên các thông số công nghệ và chỉ khảo sát sự thay đổi nhiệt độ đế, ta thấy rằng khi nhiệt độ  $T$  của đế không quá cao thì hiện tượng tái bốc bay là nhỏ nên có thể bỏ qua phần đóng góp của  $\Delta G_1$  trong biểu thức (1), khi đó sự tăng của  $T$  dẫn đến sự tăng của tốc độ phát triển của các mầm, nghĩa là có khả năng hình thành các hạt kích thước lớn.

Khi các mầm đã phát triển tới mức tiếp xúc nhau và trong điều kiện nhiệt độ thuận lợi (nhiệt độ nóng chảy) thì xảy ra quá trình kết tinh lại bằng cơ chế khuếch tán với hệ số khuếch tán bề mặt là  $D \sim \exp(-\Delta G_2/KT)$  [4]. Hiện tượng khuếch tán tăng khi nhiệt độ  $T$  tăng. Chính do hiện tượng kết tinh lại dẫn đến sự tăng kích thước, tạo nên sự đồng đều và ổn định của các hạt.

Tóm tắt, khi nhiệt độ để tăng thì thuận lợi cho hình thành và phát triển mầm để tạo ra các hạt thước lớn. Các kết quả thực nghiệm đã chỉ ra: khi nhiệt độ để nằm trong khoảng 120 - 150°C màng Bi trên đế mica có độ hạt lớn và đồng đều. nhiên, khi nhiệt độ cao cỡ 180° thì khó nhận được. Điều đó cũng có thể được giải thích bằng biểu đồ (1): Khi nhiệt độ  $T$  tăng dần tới hiện tượng tái bay mạnh,  $\Delta G_1$  tổng đáng kể và khi đạt được điều kiện  $\Delta G_1 > \Delta G_2 + \Delta G^*$  khi sự tăng của  $T$  lại dẫn đến giảm của tốc độ phát triển của mầm. Thậm chí mầm ngừng phát triển được và trên màng còn xuất hiện pha lỏng. Tương tự như kết quả này, trong [5] đã chỉ ra ở 150°C thì đã xuất hiện pha lỏng và cũng khó nhận được màng.

Ảnh 1. Cấu trúc hạt của màng Bi ở nhiệt độ để 150°C



## 2. Ảnh hưởng của bề mặt đế đến cấu trúc màng mỏng

Quan sát bề mặt đế mica thường thấy rõ các đường song song với nhau. Đó là các đường khai nằm trên mặt bóc của mica. Thực chất những đường này là các bậc gãy của bề mặt tinh mica.

Ảnh 2 là một lớp màng rất mỏng sát với bề mặt mica nhận được do quá trình ăn mòn màng để tạo bản. Rõ ràng là các hạt tinh thể có xu hướng liên với nhau dưới dạng chuỗi. Dọc theo các đường cát tinh tế là những nơi thuận lợi cho việc hình thành cấu trúc chuỗi.

Theo [3, 4] các tinh thể Bi nhận được khi ngưng kết đế mica thường có định hướng sao cho hướng [100] nó trùng với phương xếp chặt (đường cát khai) trên bề mặt của mica.

Những kết quả đó chứng tỏ rằng sự có mặt của các đường cát khai trên bề mặt đế mica đã tạo thuận lợi để hình thành và phát triển ở đó. Nó cũng cho phép động tạo màng mỏng Bi gồm các hạt sắp xếp theo định hướng và thể hiện tính định hướng ưu tiên và hướng thể [100] song song với đường cát khai.

Ảnh 2. Cấu trúc dạng chuỗi của màng Bi trên đế mica



## KẾT LUẬN

Từ các kết quả phân tích trên đây có thể rút ra một số điểm chính như sau:

- Khi nhiệt độ thuyên định vật liệu là 1200°C, khoảng nhiệt độ tối ưu của đế mica để nhận

được màng Bi có cấu trúc hạt to, ổn định và thể hiện sự định hướng ưu tiên là 120 - 150°C.

- Bề mặt đế mica có các đường cắt khai là nơi dễ hình thành các chuỗi. Ban đầu mầm tinh hình thành dưới dạng các ốc đảo, sau đó các mầm lớn dần và nối với nhau thành các chuỗi. Bước tiếp theo là lấp đầy các khe trống giữa các chuỗi để hình thành màng hoàn chỉnh.

Chúng tôi chân thành cảm ơn PTS Võ Vọng, Trưởng phòng Hiện vi điện tử, Trung tâm Kỹ thuật Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia đã giúp đỡ nhiệt tình trong việc nhận ảnh và những ý kiến trao đổi quý báu về các kết quả thu được.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Glauer A. M. Practical methods in electron microscopy vol. 1, North - Holland Publishing company - Amsterdam, 1972, p. 101.
2. Handbook of thin film technology. Edited by Leon I. Maissel and Reinhard Glang - 1970, p. 39.
3. Komnic Iu. Ph., Pilipenco V. V. Màng epitaxy của Bi trên đế mica - Tinh thể học, Tập 16, 19 tr. 428 (tiếng Nga).
4. Komnic Iu. Ph. Vật lý màng mỏng kim loại, NXB Nguyên tử, Matxcova 1979, tr. 55 (tiếng Nga).
5. Palatnic và cộng sự - Cơ chế hình thành và siêu cấu trúc của màng mỏng ngưng kết. NXB Khoa Matxcova 1972, (tiếng Nga).

## INFLUENCE OF SUBSTRUCTION - TEMPERATURE AND FACE STRUCTURE TO FORMATION OF THIN FILM BISMUTH

*Le Van Vu, Ta Dinh Canh, Do Xuan Thanh, Nguyen An*  
*Faculty of physics, Hanoi University*

Thin films Bi were made by thermo - evaporation method in vacuum with substruction temperature from 50 to 180°C. The results obtained by transmission electron microscope method (TEM) indicated that: when  $T_s$  is in range of 120 - 150°C, thin film consisted of grains having large, homogeneous size. At the same time, the break - lines on the mica substance were favourable places for growth of the crystalline grains connected into series. This result allows to make thin film with the prepared orientation in full initiative.