

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG OXIT Er_2O_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP MOCVD TỪ TIỀN CHẤT $\text{Er}(\text{acac})_3\text{-phen}$

Triệu Thị Nguyệt, Huỳnh Thị Miền Trung

Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội

Đền Tòa soạn 08-01-2010

Abstract

In this paper, we report the structural and morphological properties of Er_2O_3 thin film grown on glass via metal-organic chemical vapor deposition method by making use $\text{Er}(\text{acac})_3\text{-phen}$ as the precursor. Some characterations of as-deposited and after-annealed films have been investigated by XRD and SEM methods. The obtained results shown that film annealed at 450°C is crystallined with cubic phase and partical gains were calculated to be around 10 nm by the scherrer equation.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, các màng mỏng oxit được ứng dụng vào nhiều lĩnh vực như: quang điện tử, thiết bị bán dẫn, chống ăn mòn bề mặt vật liệu,... [1 - 3]. Việc chế tạo màng mỏng được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau: phương pháp sol-gel, phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi, phương pháp bốc bay nhiệt,... [4, 5]. So với các phương pháp khác, phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) được quan tâm hơn cả bởi thiết bị chế tạo khá đơn giản, thành phần màng tương đối đồng đều và có thể điều chỉnh theo mục đích sử dụng [6, 9, 10]. Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày kết quả chế tạo màng mỏng Er_2O_3 từ tiền chất là $\text{Er}(\text{acac})_3\text{-phen}$ (acac: axetylaxetonat, phen: o-phenantrolin), một phức chất thăng hoa tốt và bền nhiệt [7] bằng phương pháp MOCVD.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phức chất hỗn hợp $\text{Er}(\text{acac})_3\text{-phen}$

Phức chất hỗn hợp $\text{Er}(\text{acac})_3\text{-phen}$ được tổng hợp dựa theo tài liệu [8] bằng cách cho dung dịch benzen của $\text{Er}(\text{acac})_3\text{-phen}$ tác dụng với dung dịch etanol của o-phenantrolin với tỷ lệ hợp thức.

2.2. Chế tạo màng Er_2O_3

Quá trình chế tạo màng mỏng được thực hiện bằng phương pháp MOCVD tại phòng thí nghiệm hoá học phức chất, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN với thiết bị mô tả ở hình 1 theo quy trình như sau:

- Cho một lượng phức chất (khoảng $80 \div 100$ mg) vào thuyền sứ, đưa thuyền sứ vào ống thạch

anh. Để thuyền tinh (Microscope Slides-7102, kích thước $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) sau khi đã được xử lý sạch được đặt ở tâm vùng lắng đọng. Lắp hệ thống như hình vẽ và tiến hành hút chân không. Dòng khí mang nitơ được đưa vào ống với lưu lượng 150 ml.phút^{-1} . Nâng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ thăng hoa của phức chất ($225 \pm 5^\circ\text{C}$) với tốc độ gia nhiệt $2^\circ\text{C.phút}^{-1}$. Để được duy trì ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ thăng hoa khoảng 50°C . Thời gian lắng đọng $\sim 1,5$ giờ. Áp suất hệ được giữ ổn định ở 10 mmHg .

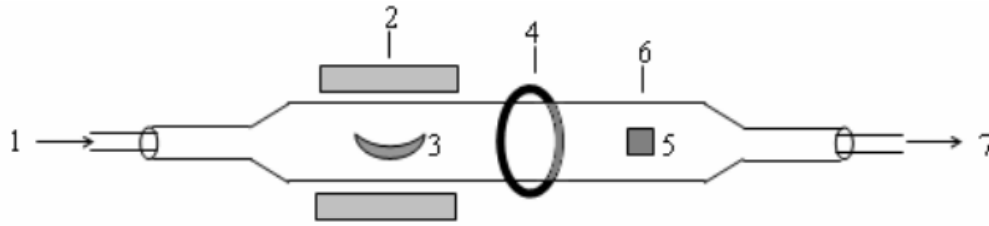
- Màng sau khi lắng đọng có thành phần chính là phức chất. Vì vậy, giai đoạn tiếp theo cần nung màng ở nhiệt độ thích hợp để phân hủy phức chất. Chế độ nung như sau: đưa màng vào lò nung ở nhiệt độ phòng, tăng nhiệt độ từ từ đến nhiệt độ t_c^0 với tốc độ gia nhiệt $2^\circ\text{C.phút}^{-1}$, giữ ổn định ở t_c^0 trong 5 giờ, rồi hạ nhiệt độ về nhiệt độ phòng với tốc độ 2°C.min^{-1} . Các giá trị t_c^0 được chọn là 300°C , 400°C , 450°C và 500°C .

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Thành phần màng được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X tại Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN (máy D8 ADVANCE - Bruker - Đức) với bức xạ CuK_α (bước sóng $0,15406 \text{ nm}$), thế tăng tốc 40 kV , 40 mA , góc đo $25 \div 80$, bước quét $0,03^\circ.s^{-1}$.

Cấu trúc bề mặt được xác định tại Viện Khoa học Vật liệu, viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam bằng máy hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL JSM-5410LV Scanning Microscope (Nhật Bản).

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi tại Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN trên máy Shimadzu trong khí quyển N_2 từ nhiệt độ phòng đến 800°C , tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.



Hình 1: Sơ đồ thiết bị chế tạo màng mỏng bằng phương pháp CVD

- 1: Dòng khí nitơ 2: Lò nung 3: Thuyền chất 4: Vòng làm lạnh
 5: Đế 6: Ống thạch anh 7: Bộ nối với hệ thống hút chân không

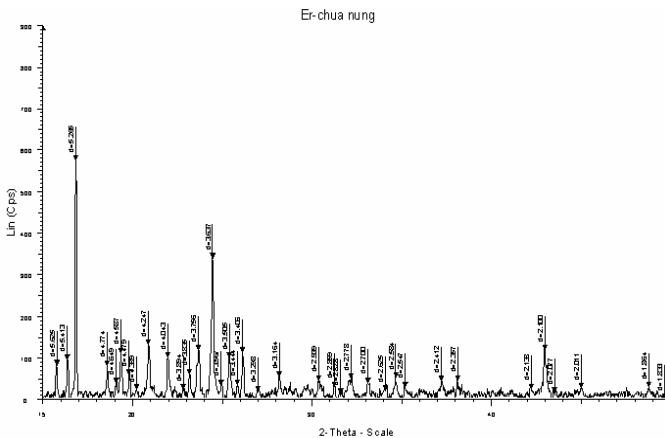
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu thành phần và cấu trúc của màng trước khi nung

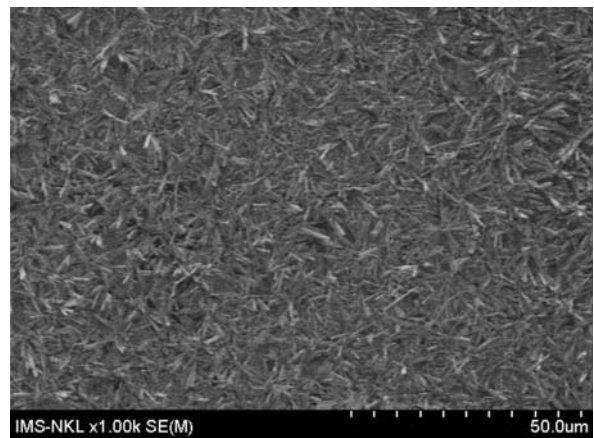
Hình 2 và 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh SEM của màng trước khi xử lý nhiệt.

Kết quả nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X của màng chưa qua xử lý nhiệt cho thấy thành phần chính của màng là những tinh thể phức chất Er(acac)₃.phen. Giả định này hoàn toàn phù hợp bởi tiền chất là phức chất thăng hoa không phân hủy trong điều kiện áp suất thấp [7]. Nghiên cứu ảnh SEM của màng, chúng tôi nhận thấy rằng các tinh

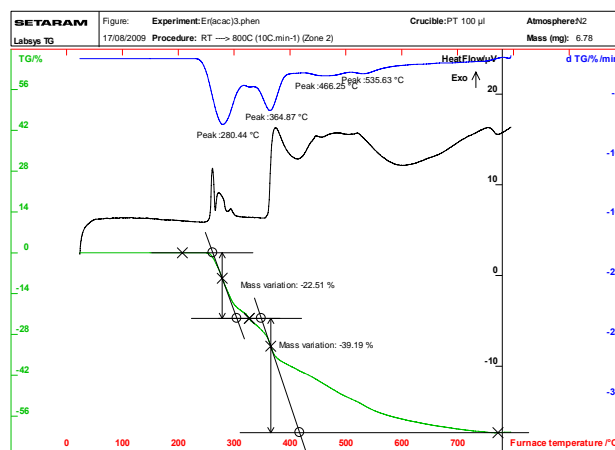
thể phức chất Er(acac)₃.phen đã kết tụ mạnh thành đám dẫn tới bề mặt màng trước khi nung không đồng đều và xốp. Như vậy, để chế tạo màng mỏng Er₂O₃ cần phải xử lý nhiệt màng lắng đọng bằng phương pháp CVD. Để xác định nhiệt độ phân hủy phức chất, chúng tôi ghi giản đồ phân tích nhiệt của Er(acac)₃.phen (hình 4). Kết quả cho thấy phức chất bắt đầu phân hủy ở 280°C và các hiệu ứng nhiệt tiếp theo xảy ra ở 365°C và 466°C. Vì vậy, chúng tôi tiến hành thiêu kết màng vừa lắng đọng ở vùng nhiệt độ 300 ÷ 500°C, cụ thể là t_C⁰ = 300°C, 400°C, 450°C và 500°C theo quy trình xử lý nhiệt được trình bày ở phần 2.2.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng chưa xử lý nhiệt



Hình 3: Ảnh SEM của màng khi chưa xử lý nhiệt



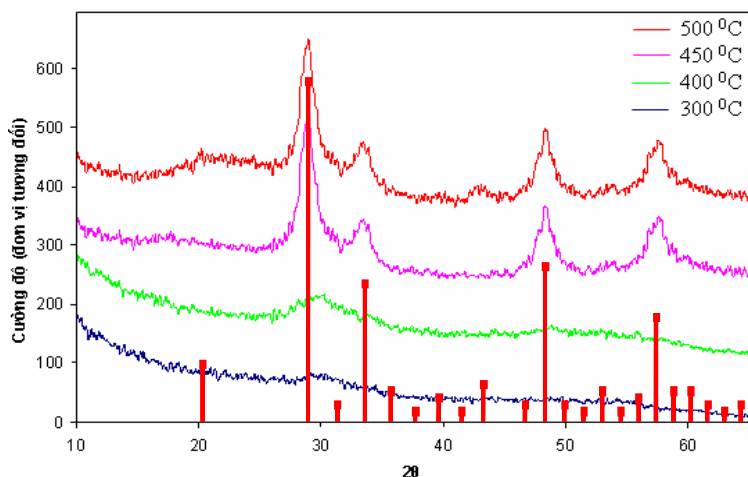
Hình 4: Giản đồ phân tích nhiệt của Er(acac)₃.phen

3.2. Nghiên cứu cấu trúc và thành phần màng sau khi nung

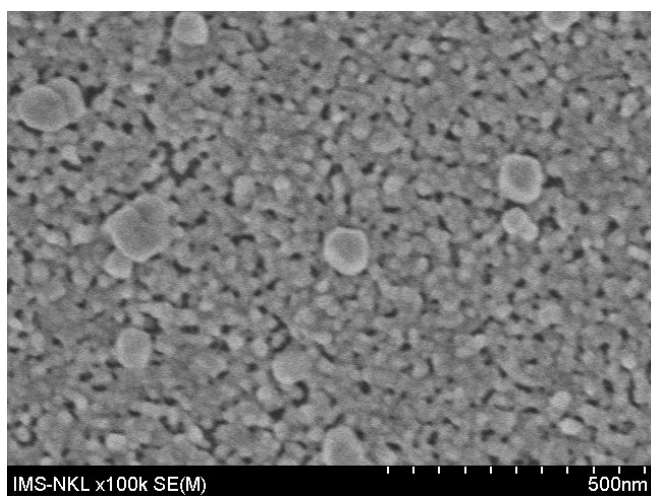
Hình 5 là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng được xử lý nhiệt ở 300°C, 400°C, 450°C và 500°C. Hình 6 là ảnh SEM của màng nung ở 450°C.

Kết quả nghiên cứu phức chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X cho thấy khi nung màng ở 300°C, phức chất bị phân hủy và bắt đầu hình thành các mầm tinh thể Er_2O_3 . Khi tăng nhiệt độ nung đến 400°C và 450°C thì cường độ các pic tăng mạnh,

chứng tỏ màng đã được tinh thể hóa. Ở 500°C, kết quả thu được tương tự như ở 450°C. Như vậy, có thể thấy màng oxit Er_2O_3 đã kết tinh hoàn toàn ở 450°C. Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ tối ưu cho quy trình xử lý nhiệt là 450°C. Màng tinh thể oxit thu được có cấu trúc lập phương đơn pha. Điều này được giải thích là do quá trình cực tiểu hóa năng lượng bề mặt, nghĩa là tinh thể sẽ ưu tiên phát triển theo hướng (111) [9]. Kích thước hạt của màng được xác định dựa theo công thức Scherrer có giá trị khoảng 10 nm.



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng đã xử lý nhiệt



Hình 6: Ảnh SEM của màng nung ở 450°C

Kết quả ảnh SEM cho thấy các tinh thể trên bề mặt màng hoàn thiện hơn so với màng khi chưa xử lý nhiệt và sắp xếp khá đồng đều với kích thước trung bình khoảng 50 nm. Nguyên nhân của sự sai khác về kích thước hạt khi tính bằng công thức Scherrer và kết quả ảnh SEM được quy cho hiện tượng kết tụ thành đám tinh thể oxit trong quá trình màng kết tinh.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được màng mỏng Er_2O_3 bằng phương

pháp VCD, nhiệt độ thiêu kết 450°C. Màng có cấu trúc đơn pha lập phương với kích thước khoảng 10 nm, bề mặt màng khá đồng đều và hoàn thiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Losurdo, M. M. Giangregorio, M. Luchena, P. Capezzuto, G. Bruno, R. G. Toro, G. Malandrino, I. L. Fragala, Lo Nigro R. Applied Surface Science, 253, 322 (2006).
2. M. Miritello, R. Lo Savio, A. M. Piro, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, C. Buongiorno. Journal of Applied

- Physics, 100, 13502 (2006).
3. K. M. Hubbard, B. F. Espinoza. *Thin Solid Films*, 366, 175 (2000).
 4. V. Mikhelashvili, G. Eisentein. *Journal of Applied Physics*, 89, 3526 (2001).
 5. V. Mikhelashvili, G. Eisentein, F. Edelmann. *Applied Physics Letter*, 80, 2156 (2002).
 6. Y. Jiang, H. Song, Q. Ma, G. Meng. *Thin Solid Films*, 510, 88 (2006).
 7. N. P. Kuzmina, L. I. Martynenko, Z. A. Tu, A. R. Kaul, G. V. Girichev, N. I. Giricheva, A. N. Rykov, Y. M. Korene. *Journal de Physique IV*, 3, 385 (1993).
 8. I. Yoshida, H. Kobayashi, K. Ueno. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 46, 2140 (1973).
 9. Nicholas G. Kubala, Colin A. Wolden. *Thin Solid Films*, Vol. 518, 6733 - 6737 (2010).
 10. Pierre Temple-Boyer, B. Rousset, E. Scheid. *Thin Solid Films*, Vol. 518, 6897 - 6903 (2010).

Liên hệ: **Triệu Thị Nguyệt**

Khoa Hóa học

Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.