

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

TRẦN VĂN PHÚC

**NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP
HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ TRONG PHÂN TÍCH VẬT LIỆU
TiO₂/SiO₂ SỬ DỤNG CHÙM ION TỬ MÁY GIA TỐC**

Chuyên ngành: Vật lý nguyên tử và hạt nhân

Mã số: 9440106

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ NGUYÊN TỬ

Hà Nội - 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học 1: GS.TS. Lê Hồng Khiêm – Viện Vật Lý, VHLKH&CNVN

Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Miroslaw Kulik – Viện Liên Hiệp Nghiên Cứu Hạt Nhân (JINR), Dubna, Liên Bang Nga

Phản biện 1: ...

Phản biện 2: ...

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ... ngày ... tháng ... năm 202....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Trong ứng dụng của các kỹ thuật dùng chùm tia ion nhằm biến tính vật liệu, cấy ion được xem là phương pháp thông dụng nhất. Bằng việc cấy chùm ion, cấu trúc và tính chất của các loại vật liệu có thể được biến đổi một cách có kiểm soát. Đối với các vật liệu nhiều lớp, một khi vật chất bia được chiếu bởi loại ion phù hợp, trộn lẫn ion (ion beam mixing – IBM) có thể xảy ra tại vùng tiếp giáp của các lớp vật liệu ngay cả trong các điều kiện thực nghiệm bình thường. Trộn lẫn ion trở thành một phương pháp biến đổi tính chất của vật liệu nhiều lớp hiệu quả, trong khi những thay đổi này không thể đạt được bằng các phương pháp truyền thống khác như lắng đọng hoặc xử lý nhiệt. Trong thực tế, IBM thường được ứng dụng để tạo ra các loại vật liệu đa lớp đơn tinh thể hoặc vô định hình bền và siêu bền. Các nghiên cứu về cơ chế và ứng dụng của IBM đối với các loại vật liệu khác nhau thường được tiến hành trên các cấu trúc kim loại/kim loại, kim loại/silicon, hoặc kim loại/oxit. Tuy nhiên, cơ chế IBM và các ảnh hưởng của nó đến những biến đổi tính chất vật liệu được cấy ion chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ. Sự phụ thuộc của IBM vào liều lượng ion, năng lượng ion để lại có thể được tính toán và dự đoán bằng các mô hình trộn lẫn. Đồng thời, sự kết hợp tối ưu của độ dày lớp vật liệu và các thông số của chùm tia ion sẽ làm tăng hiệu quả của trộn lẫn nguyên tử. Tuy nhiên, do IBM không phải là một hàm đơn thuần của năng lượng và khối lượng ion, việc tìm ra sự kết hợp tối ưu và hiểu được cơ chế tương tác của IBM thông qua các mô hình trộn lẫn trở nên khó khăn.

Ngoài ra, khác với các loại cấu trúc kim loại/kim loại, kim loại/silicon, hay kim loại/oxit, cơ chế trộn lẫn ion đã được nghiên cứu cụ thể và tương đối đa dạng, thì dữ liệu về hệ oxit/oxit còn khá rải rác. Trong khoảng năng lượng 100 - 250 keV, chưa có khảo sát về ảnh hưởng của năng lượng và khối lượng ion đến sự trộn lẫn nguyên tử cũng như sự thay đổi tính chất của vật liệu oxit/oxit. Do đó, cơ chế và các ứng dụng tiềm năng của trộn lẫn ion để thay đổi các đặc tính của các hệ oxit/oxit vẫn chưa được xác định đầy đủ. Tương đối ít cấu trúc vật liệu đã được nghiên cứu và phạm vi cũng như điều kiện thực nghiệm bị hạn chế. Về nguyên tắc, rất khó dự đoán mức độ của trộn lẫn do ion gây ra bởi vì hầu hết các phản ứng oxit-oxit không tỏa nhiệt cao và cũng không thu nhiệt cao. Ngoài ra, trộn lẫn ion có thúc đẩy việc tạo ra hỗn hợp oxit thủy tinh hoặc phân tách các pha oxit hay không vẫn chưa được biết. Những yếu tố này có ảnh hưởng lớn đến việc tăng cường độ bám dính được sinh ra từ quá trình trộn lẫn ion. Do đó, cơ chế của sự trộn lẫn do chiếu xạ ion gây ra liên quan đến những biến đổi tính chất của vật liệu oxit/oxit là vấn đề quan trọng cần được nghiên cứu ở nhiều khía cạnh, trên các loại vật liệu khác nhau. Luận án này hướng tới việc xác định rõ hơn về đặc tính quá trình trộn lẫn ion và vai trò tương đối của động học trong quá trình trộn lẫn cấu trúc hai lớp oxit/oxit.

Trong số các lớp phủ kép tự làm sạch chống phản xạ cho pin mặt trời chẳng hạn như $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ hay $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MgF}_2$, vật liệu được sử dụng phổ biến nhất là $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ do khả năng bám dính và truyền qua cao của chúng. Một mặt, SiO_2 được coi là đạt được đặc tính chống phản xạ cao do chiết suất của vật liệu này có thể điều chỉnh được. Mặt khác, TiO_2 thể hiện tính chất tự làm sạch vì có hai hiện tượng quang: xúc tác quang và tính ưa nước do quang cảm ứng. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng lớp phủ TiO_2 và SiO_2 trên pin mặt trời làm giảm sự phản xạ từ 36% đến 15% với lớp phủ đơn SiO_2 , và 7% với đối với lớp phủ kép $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Trong quá trình sử dụng bình thường, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ cần phải chống lại được sự xâm thực của môi trường có thể xảy ra. Việc kiểm soát chỉ số khúc xạ (n) của lớp phủ là điểm mấu chốt để đạt được một hiệu suất chống phản xạ tốt. Điều này có nghĩa là chiết suất phải không đổi theo thời gian, và độ hấp thụ trong vật liệu cũng như tại các mặt phân cách phải thấp nhất có thể. Do đó, xác định được sự hình thành của mặt phân cách và độ dày của chúng đóng vai trò hết sức quan trọng. Trên thực tế, độ dày của vùng phân cách giữa các vật liệu được kiểm soát tốt bởi IBM. Tuy nhiên, quá trình cần thiết để trộn lẫn một cấu trúc oxit/oxit có thể dẫn đến những sai hỏng tinh thể đáng kể, điều này có ảnh hưởng lớn và khó được chấp nhận đối với hầu hết các ứng dụng của màng mỏng. Do đó, để xác định một cách tổng thể các trạng thái của cấu trúc $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ được chiếu ion, nghiên cứu về sai hỏng do bức xạ gây ra và những thay đổi tương ứng trong các đặc tính bề mặt là hết sức cần thiết.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Mục tiêu đầu tiên của luận án là nắm được nguyên lý, quá trình thực nghiệm và ứng dụng của phương pháp đo phổ tán xạ ngược Rutherford (RBS) trong phân tích vật liệu, đặc biệt là vật liệu đa lớp. Tiếp cận các vấn đề khoa học cũng như các hướng nghiên cứu hiện đại theo định hướng sử dụng chùm tia ion trong biến đổi và phân tích vật liệu có tính ứng dụng cao.

- Đề tài tập trung mô tả và phân tích hiện tượng trộn lẫn xảy ra ở bề mặt vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sau khi cấy ion bằng phương pháp RBS. Khảo sát sự biến đổi mức độ trộn lẫn thông qua các đo đạc thực nghiệm mà mô hình lý thuyết không thể dự đoán được, và giải thích các hiện tượng bằng mô phỏng Monte Carlo. Ngoài ra, luận án tập trung phân tích các đặc tính hóa học và quang học của hệ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sau khi được cấy ion bằng phương pháp Quang điện tử tia X (XPS) và Quang phổ Ellipsometry (ES).

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

i) Mô tả những thay đổi về cấu trúc của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, bao gồm các lớp chuyển tiếp giữa TiO_2 và SiO_2 gây ra bởi ion khí hiếm trong dải năng lượng 100 - 250 keV bằng phép đo phổ tán xạ ngược Rutherford - một trong các phương pháp phân tích sử dụng chùm tia ion.

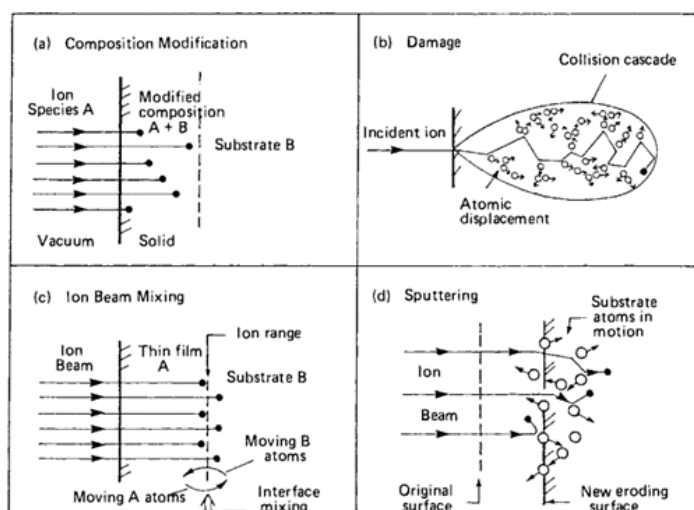
- ii) Khảo sát sự phụ thuộc của trộn lẫn nguyên tử do ion tại mặt phân cách $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ vào năng lượng và khối lượng của ion đối tới với các lớp vật liệu có độ dày khác nhau.
- iii) Giải thích cơ chế trộn lẫn ion trên phương diện động học vận chuyển nguyên tử bằng mô phỏng SRIM.
- iv) Nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay đổi thành phần hóa học gây ra bởi chùm ion đến mức độ trộn lẫn nguyên tử theo năng lượng ion bằng phương pháp XPS.
- v) Khảo sát sự biến đổi các thông số quang học của vùng chuyển tiếp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ khi được chiếu và chưa chiếu ion theo hàm của năng lượng ion bằng phương pháp ES.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Biến đổi vật liệu gây bởi ion năng lượng thấp và quá trình trộn lẫn ion.

Trong quá trình chiếu ion ở mức năng lượng thấp (thông thường với ion nặng), cấu trúc và thành phần của các lớp bề mặt vật liệu có thể bị biến đổi đáng kể. Có bốn quá trình chính diễn ra trong quá trình chiếu (Hình.1.1) bao gồm: *cấy ion* – đưa vào vật liệu một loại nguyên tử mới; *sai hỏng do bức xạ* - sự dịch chuyển của các nguyên tử mẫu; *trộn lẫn ion* - thúc đẩy sự khuếch tán và di chuyển của các loại nguyên tử; và *phún xạ* - sự bật ra các nguyên tử bề mặt.

Thành phần gần bề mặt của mẫu có thể được thay đổi đáng kể bằng cách cấy ion (Hình.1.1a) và hiện nay kỹ thuật này được sử dụng rộng rãi để biến đổi tính chất vật liệu. Khi các ion mất năng lượng trong va chạm hạt nhân với các nguyên tử bia, nhiều nguyên tử bị dịch chuyển khỏi vị trí ban đầu của chúng. Các nguyên tử bia giạt lùi từ các va chạm này có thể tự mang theo đủ năng lượng để gây ra các dịch chuyển thứ cấp, đôi khi tạo ra thác va chạm ảnh hưởng đến nhiều nguyên tử ở khoảng cách xa đường di chuyển của ion ban đầu (Hình.1.1b). Chiếu ion cũng có thể thúc đẩy sự khuếch tán thông qua hiệu ứng va chạm và sự gia tăng nhiệt độ cục bộ trong vùng được chiếu xạ (Hình.1.1c). Trộn lẫn ion giữa các thành phần nguyên tử là một quá trình có thể được khai thác một cách hữu ích để phát triển các vật liệu mới nhưng nó cũng có thể thay đổi hợp chất trong quá trình phân tích dùng chùm tia ion, đặc biệt khi sử dụng hàm lượng ion nặng cao. Các tính năng độc đáo của trộn lẫn ion là tính chọn lọc trong không gian, và không yêu cầu xử lý nhiệt. Sự phún xạ đi kèm với các thác va chạm khiến các nguyên tử bia bị bật ra (Hình 1.1d). Phún xạ là một phương pháp quan trọng để loại bỏ có kiểm soát các lớp bề mặt khỏi chất rắn.



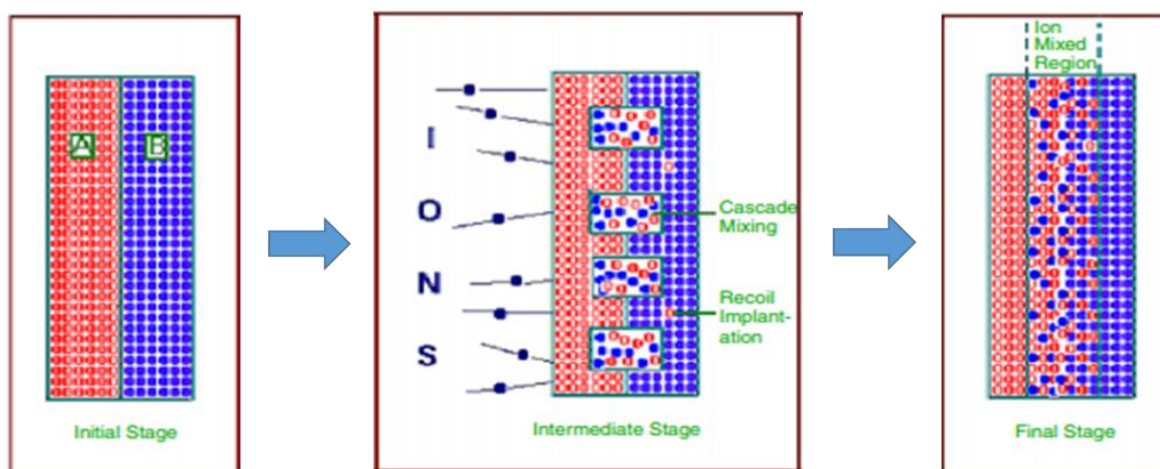
Hình.1.1. Sơ đồ minh họa của bốn quá trình biến đổi chất rắn bằng chùm tia ion.

1.2. Khái niệm về sự trộn lẫn ion

Trộn lẫn ion là quá trình các nguyên tử khuếch tán qua một mặt phân cách

của hai vật liệu dưới ảnh hưởng của chùm ion. Khi ion tới tương tác với hạt nhân và các điện tử của chất rắn, chúng để lại năng lượng trong đó. Sự hình thành thác nguyên tử bị dịch chuyển là một trong những tác động của việc truyền năng lượng đến các nguyên tử bia. Nếu năng lượng ion đủ lớn để xuyên qua mặt phân cách giữa hai vật liệu A và B, thì các nguyên tử giật lùi được tạo ra gần mặt phân cách cũng có thể có đủ năng lượng để xuyên qua mặt phân cách đó, dẫn đến sự trộn lẫn của các nguyên tử A và B trong vùng phân cách. Có ba loại cấu hình mẫu được sử dụng phổ biến trong nghiên cứu trộn lẫn ion. Với loại cấu hình thứ nhất, một chất tạo (maker) mỏng của nguyên tố A được đặt giữa hai lớp vật liệu B. Cấu trúc vật liệu biến đổi theo sự mở rộng của tạp chất A trong một ma trận được tạo thành phần lớn từ các nguyên tử B, với độ dày thông thường của lớp A là khoảng 1 nm. Dạng cấu hình thứ hai, màng mỏng của nguyên tố A được phủ lên trên vật liệu đế B. Trong quá trình chiếu ion, A và B tạo thành một cặp khuếch tán, và tự do tạo thành pha rắn liên tục, pha trung gian hoặc hợp chất. Kiểu cấu hình thứ ba được tạo thành từ các lớp mỏng xen kẽ của vật liệu A và B với độ dày tổng nhỏ hơn quãng chạy ion. Để được hợp nhất với lớp bên cạnh, các nguyên tử A (hoặc B) bây giờ chỉ phải dịch chuyển trong kích thước của một vài nguyên tử.

Trong luận án này, cấu hình lớp kép được sử dụng cho các nghiên cứu trộn lẫn ion. Quá trình cơ bản liên quan đến trộn lẫn ion năng lượng thấp được minh họa bằng sơ đồ trong Hình.1.2. Khi ion xuyên qua lớp trên cùng A để đến vật liệu khối B, nó sẽ mất năng lượng do va chạm với các nguyên tử bia, những nguyên tử này nhận đủ năng lượng để dịch chuyển khỏi vị trí ban đầu của chúng. Nguyên tử bị dịch chuyển sau đó có thể tạo ra nhiều va chạm với các nguyên tử khác để tạo ra một dòng thác nguyên tử dịch chuyển. Sự dịch chuyển này xảy ra gần mặt phân cách của lớp A và vật liệu khối B tạo nên vùng hỗn hợp của A và B. Sự thay đổi thành phần đạt được do trộn lẫn ion của mặt phân cách A-B, trong đó A và B biểu thị các vật liệu khác nhau được tạo ra nhanh hơn nhiều so với quá trình cấy ion nguyên tố A vào vật liệu B.



Hình 1.2. Cơ chế hình thành lớp chuyển tiếp trong quá trình chiếu xạ ion.

Các tác động của va chạm ion và nguyên tử có thể được chia thành hai cơ chế dựa trên thang thời gian: hiệu ứng nhanh (\sim vài ps) được gọi là sự trộn lẫn đạn đạo (*ballistic mixing*) bao gồm cây giật lùi (*recoil implantation*) và thác trộn lẫn (*cascade mixing*); hiệu ứng chậm (vượt quá vài ns) được gọi là sự trộn lẫn nhiệt bao gồm khuếch tán tăng cường bức xạ ở nhiệt độ cao hơn và khuếch tán tăng đột biến nhiệt ở nhiệt độ thấp hơn. Trong nghiên cứu này, sự đóng góp của cây giật lùi và thác trộn lẫn vào quá trình trộn lẫn ion sẽ được khảo sát.

Trong các nghiên cứu trộn lẫn ion, sự phụ thuộc của mức độ trộn lẫn vào liều lượng của ion Φ và năng lượng để lại trên một đơn vị độ sâu F_D đã được xác định rõ ràng bởi cả các nghiên cứu thực nghiệm sử dụng phương pháp RBS và các tính toán dựa trên các mô hình lý thuyết. Tuy nhiên, việc lựa chọn một mô hình trộn lẫn phù hợp phụ thuộc vào các thông số chùm ion và đặc tính hoặc cấu hình vật liệu. Mức độ trộn lẫn không phụ thuộc trực tiếp vào các yếu tố như nhiệt độ mẫu, trạng thái điện tích ion, năng lượng ion hoặc khối lượng ion. Ảnh hưởng của các thông số này đến trộn lẫn ion trong các cấu hình vật liệu khác nhau chỉ có thể được thực hiện dựa trên đo đạc thực nghiệm. Hơn nữa, hầu hết các nghiên cứu về sự trộn lẫn do ion gây ra đều đề cập đến các lớp kim loại phủ trên nền oxit, polyme, chất bán dẫn và kim loại. Các trạng thái trộn lẫn và khả năng của chúng trong việc thay đổi các đặc tính bề mặt cấu trúc oxit/oxit vẫn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ. Trong luận án này, IBM cho hệ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sẽ được khảo sát thực nghiệm bằng phương pháp RBS. Mức độ trộn lẫn giữa các lớp TiO_2 và SiO_2 với các độ dày khác nhau sẽ được tính toán theo hàm của năng lượng và khối lượng ion. Ngoài ra, sự biến thiên hằng số quang của vùng trộn lẫn $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sau khi cây được kiểm tra bằng phương pháp ES. Dựa trên các phép đo XPS, thay đổi thành phần hóa học của các lớp gần bề mặt được xác định, lần đầu tiên, sự phụ thuộc của mức độ trộn lẫn ion vào các biến đổi hóa học sẽ được khảo sát theo năng lượng ion.

CHƯƠNG 2

CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

2.1. Cây ion

Cây ion đã chứng tỏ tính ưu việt của nó so với kỹ thuật khuếch tán trong công nghệ mạch tích hợp vì khả năng kiểm soát chính xác mà nó mang lại đối với mức pha tạp và độ dày của lớp pha tạp. Ngoài ra, phương pháp này có khả năng tái tạo tốt và có thể được sử dụng để pha tạp các khu vực đã chọn bằng quy trình che chắn. Bản chất tương tác của cây ion khiến nó trở thành một kỹ thuật phản ứng mạnh và là một quá trình không cân bằng, gây ra mất trật tự tinh thể hoặc sai hỏng do bức xạ. Trong một số trường hợp thì tác hại của việc chiếu xạ là không mong muốn và được loại bỏ bằng cách ủ nhiệt, nhưng thông thường cây ion được chứng minh là có lợi. Trộn lẫn chùm ion là một ứng dụng đặc biệt của cây ion trong đó sai hỏng bức xạ có thể được sử dụng trong việc chế tạo và biến đổi các đặc tính của vật liệu. Phương pháp này được ứng dụng

trong việc tạo ra các hợp chất ổn định, hợp kim giả bền và hợp kim siêu bão hòa. Ngoài ra, nó có khả năng cải thiện khả năng chống mài mòn hoặc ăn mòn của kim loại. Trong chất bán dẫn, trộn lẫn ion được sử dụng như một phương pháp để kết hợp các tiếp điểm lớp kim loại với chất bán dẫn và nó đã được chứng minh là hữu ích trong phân tán tạp chất trước khi tạo màng.

Với các mục tiêu nghiên cứu của luận án, hai nhóm vật liệu có cấu trúc $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ với độ dày lớp khác nhau đã được khảo sát. Sự trộn lẫn nguyên tử tại mặt phân cách $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ được tạo ra bằng cách cấy mẫu với bốn loại ion khí hiếm khác nhau Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ và Xe^+ ở bốn năng lượng khác nhau là 100, 150, 200 và 250 keV. Đối với mỗi lần cấy, cường độ chùm tia ion tới được cố định ở 3×10^{16} (ion/cm²). Các ion khí hiếm được sử dụng vì chúng không tạo ra bất kỳ liên kết hóa học mới nào với các nguyên tử bia trong quá trình tương tác, do đó mẫu vật liệu chỉ bị thay đổi về cấu trúc vật lý. Với các loại ion này, năng lượng được lựa chọn sao cho các ion tương tác với các nguyên tử trong mẫu ở cả trên và dưới mặt phân cách của TiO_2 và SiO_2 .

2.2. Phương pháp đo phổ tán xạ ngược Rutherford (RBS)

RBS là phương pháp phân tích hạt nhân được áp dụng phổ biến trong phân tích các lớp gần bề mặt chất rắn. Phương pháp này dựa trên cơ sở của quá trình tán xạ đàn hồi của các ion tới mang năng lượng và các nguyên tử có mặt trong mẫu vật được khảo sát. RBS cho phép xác định thành phần, hàm lượng và phân bố độ sâu của các nguyên tố có mặt trong mẫu. Phân bố theo độ sâu của các nguyên tố thu được thông qua việc phân tích phổ năng lượng RBS, cho phép xác định sự biến đổi hàm lượng của các nguyên tố theo độ sâu một cách chính xác ở bậc nano mét. Do đó ngoài khả năng xác định thông tin của một lớp mỏng đồng nhất, RBS có khả năng phân tích các cấu trúc mỏng nhiều lớp và sự biến đổi mặt phân cách giữa chúng. Trong luận án này, phương pháp RBS được thực hiện để mô tả và xác định mức độ trộn lẫn nguyên tử của cấu trúc $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Các phép đo được tiến hành trên máy gia tốc Van de Graff tại nhóm EG-5, phòng thí nghiệm Vật lý Neutron, JINR, Dubna, Nga. Sau quá trình được gia tốc tới năng lượng 1.5 MeV, chùm ion đi qua một hệ thống nam châm để thay đổi hướng từ vuông góc sang song song với mặt sàn. Chùm tia sau đó được định hướng một góc 60° so với pháp tuyến của bề mặt mẫu. Ngay trước khi vào buồng chân không đặt bia, chùm tia có đường kính gần 5 mm. Trong buồng chân không, các mẫu được đặt trên một giá đỡ, giá đỡ này được thiết kế để kết nối với bộ tích hợp dòng điện để theo dõi dòng của chùm tia. Trong quá trình bắn phá, các hạt bị tán xạ ngược được ghi nhận bởi một đầu dò chắn bề mặt được đặt tại góc tán xạ 170° trong buồng chân không.

2.3. Phương pháp quang phổ Ellipsometry (ES)

Các thí nghiệm ES trong luận án này được thực hiện tại Viện công nghệ điện tử ở Warsaw, Ba Lan sử dụng hệ phân tích elip xoay (RAE). Các góc elip Ψ (λ) và Δ (λ) được đo với bước sóng ánh sáng từ 250 nm đến 1100 nm, với

bước 1 nm ở sáu góc tới khác nhau (tức là góc giữa hướng của chùm ánh sáng tới và trục vuông góc của bề mặt mẫu), cụ thể là 70° , 72° , 74° , 76° , 78° và 80° . Khi tất cả các thí nghiệm SE này đã hoàn thành, tất cả các góc đo Ψ (λ) và Δ (λ) được sử dụng làm đầu vào để tính toán phổ của Ψ (λ) và Δ (λ) bằng cách sử dụng phép đo elip nhiều góc tới (phương pháp MAIE). Để phân tích các thông số quang học của hệ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ được chiếu xạ, một mô hình quang học bốn lớp đã được xây dựng. Bao gồm một lớp đế Si, một lớp SiO_2 , một lớp TiO_2 và một lớp phân cách giữa SiO_2 và TiO_2 . Giả thiết rằng tất cả các lớp đều đồng nhất và ranh giới giữa các vật liệu là tách biệt rõ ràng. Độ dày và nồng độ của các hợp chất của các lớp vật liệu là các thông số tự do, giá trị của chúng được xác định bằng cách làm khớp với phổ Ψ (λ) và Δ (λ) thực nghiệm. Sau khi biết được các giá trị của tất cả các tham số mô hình, chiết suất n và hệ số tắt k của các mẫu được khảo sát đã được xác định bằng phương pháp xấp xỉ trung bình hiệu dụng (EMA).

2.4. Phương pháp quang phổ quang điện tử X-ray (XPS).

Trong thực nghiệm XPS, một mẫu được chiếu bằng tia X năng lượng thấp để kích hoạt hiệu ứng quang điện, các nguyên tử của bề mặt do đó bị kích thích bởi các electron. Phổ năng lượng của các electron quang điện được xác định bằng quang phổ điện tử có độ phân giải cao. Phát xạ quang điện cung cấp thông tin về năng lượng liên kết electron, trạng thái hóa học, trạng thái điện tử và thành phần định lượng của các hợp chất. Việc ghi và đo động năng của electron quang điện bị kích thích cho phép xác định năng lượng liên kết của chúng từ năng lượng tia X đã biết. Phổ đo được bao gồm các đỉnh tương ứng với các mức năng lượng điện tử của vật liệu. Trong luận án này, phương pháp XPS được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng thực nghiệm của sự thay đổi thành phần hóa học gây ra bởi bức xạ ion đến mức độ trộn lẫn của cấu trúc $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ theo hàm của năng lượng ion. Phổ XPS được ghi trong khoảng năng lượng 450 eV - 462 eV, dải năng lượng này biểu thị năng lượng liên kết của các electron Ti 2p.

CHƯƠNG 3

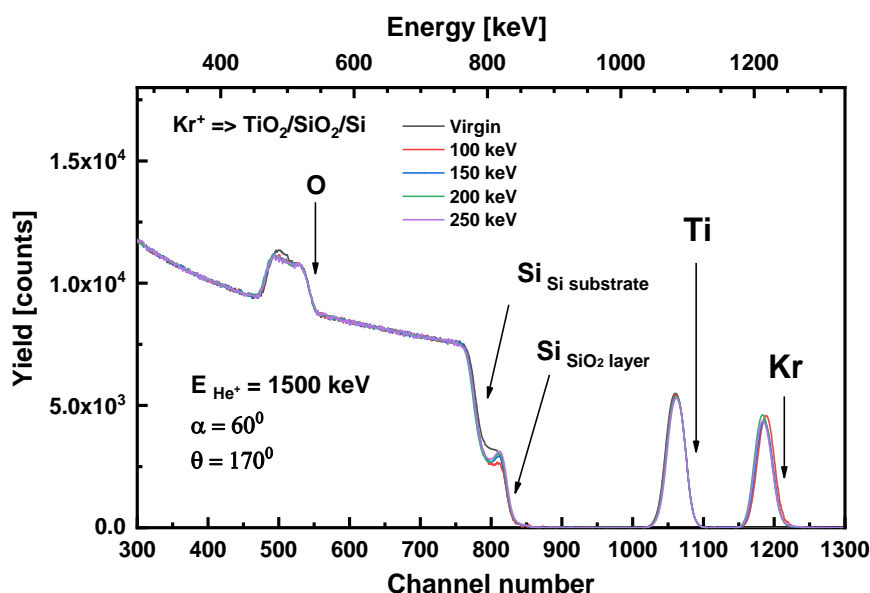
TÁC ĐỘNG CỦA NĂNG LƯỢNG VÀ KHỐI LƯỢNG ION ĐẾN TRỘN LẤN CẤU TRÚC $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ VỚI ĐỘ DÀY KHÁC NHAU

3.1. Mô tả mẫu và quá trình trộn lẫn ion

Phổ RBS của các mẫu có cấu trúc lớp mỏng (nhóm 1) trước và sau khi chiếu bởi ion Kr^+ 100, 150, 200 và 250 keV được khảo sát như một điển hình cho sự biến đổi cấu trúc $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ sau khi được chiếu bởi các loại ion khác nhau. Sự có mặt của O và Ti ở lớp gần bề mặt của mẫu được chỉ ra trong Hình 3.1 bằng các mũi tên thẳng đứng chỉ vào các cạnh năng lượng cao của các đỉnh tương ứng ở 530 và 1100 keV. Trong Hình 3.1, Si trong lớp đế và trong lớp

SiO₂ được đánh dấu bằng các mũi tên nghiêng ở các cạnh năng lượng lần lượt là 770 và 830 keV. Dải phổ trong khoảng năng lượng từ 370 đến 530 keV đặc trưng cho các ion He⁺ bị tán xạ ngược từ O trong cả hai lớp TiO₂ và SiO₂. Trong khi đó, sự xuất hiện của các nguyên tử Kr trong các mẫu được chiếu được đánh dấu bởi một mũi tên nghiêng chỉ vào các cạnh năng lượng cao của đỉnh tương ứng tại 1225 keV. Việc cấy các ion Kr⁺ làm giảm hàm lượng của O và Si có thể quan sát được thông qua sự tụt giảm độ cao phổ tại vùng năng lượng 485 và 800 keV tương ứng. Độ rộng đỉnh Kr biến đổi theo năng lượng ion. Sự thay đổi này do khác biệt trong phân bố của ion Kr góp phần làm tăng giảm độ dày lớp các lớp TiO₂, SiO₂ cũng như mức độ trộn lẫn giữa các vật liệu này.

Khi năng lượng ion tăng lên, phổ RBS cho thấy sự dịch chuyển về phía vùng năng lượng cao hơn của các cạnh năng lượng thấp của đỉnh Ti. Đây là dấu hiệu cho thấy sự mở rộng của lớp chuyển tiếp TiO₂/SiO₂ về phía bề mặt mẫu, tức là sự trộn lẫn nguyên tử hướng ra ngoài. Do đó, ảnh hưởng của ion đến sự trộn lẫn TiO₂/SiO₂ có thể khảo sát bằng cách xác định độ rộng một nửa chiều cao (FWHM) của các đỉnh Gauss Ti tương ứng trong phổ RBS. Trong Hình.3.1, các đỉnh Ti này được tách biệt rõ ràng với các đỉnh khác, do đó FWHM khảo sát được đảm bảo tránh khỏi sự chồng chập đỉnh. Trong luận án này, khác biệt FWHM của đỉnh Ti trước và sau khi cấy ion tại các mức năng lượng khác nhau được tính toán và được ký hiệu là $\Delta(\text{FWHM})$. Đây là cách tiếp cận đầu tiên để đánh giá sự phụ thuộc của mức độ trộn lẫn TiO₂/SiO₂ theo năng lượng ion.



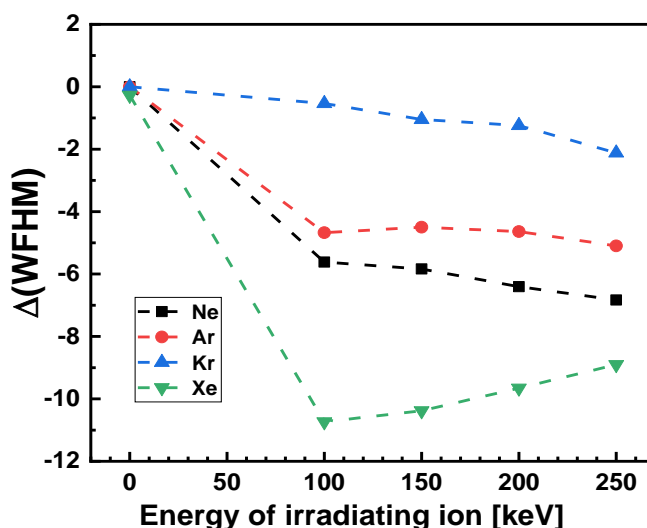
Hình 3.1. Phổ RBS được thu thập từ các mẫu cấu trúc lớp mỏng (nhóm 1) chưa cấy và cấy ion Kr⁺ ở các năng lượng khác nhau.

3.2. Sự phụ thuộc của mức độ trộn lẫn vào năng lượng ion tới

Hình 3.2 cho thấy sự biến thiên của $\Delta(\text{FWHM})$ của các đỉnh Ti trong phổ RBS được thu thập từ các mẫu trước và sau khi cấy các ion Ne⁺, Ar⁺, Kr⁺ và

Xe^+ theo hàm của năng lượng ion. Nhìn chung, FWHM đỉnh Ti của các mẫu được cấy giảm so với mẫu tinh khiết. FWHM giảm cho thấy sự suy giảm hàm lượng của Ti ở cuối các lớp TiO_2 . Giả sử hiện tượng phun xạ có thể được bỏ qua do số lượng rất nhỏ của chúng, nên hàm lượng Ti giảm đi chỉ gây ra bởi các nguyên tử di chuyển về phía đế Si (dịch chuyển vào trong) sau khi bị bắn phá bởi ion. Điều này dẫn đến sự thu hẹp của các lớp TiO_2 tinh khiết và do đó mở rộng lớp chuyển tiếp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ về phía bề mặt của mẫu (trộn lẫn hướng ra ngoài). Khi năng lượng ion tăng, FWHM giảm đối với các mẫu được cấy bởi các ion Ne^+ , Ar^+ và Kr^+ . Trong dải năng lượng 100 - 250 keV, FWHM giảm từ -15,6% xuống -18,9%; -13,0% đến -14,1% và -1,7% đến -6,8% đối với các mẫu được cấy các ion Ne^+ , Ar^+ , và Kr^+ tương ứng. Tuy nhiên, FWHM tăng từ -29,23% lên -24,10% đối với mẫu được chiếu ion Xe^+ .

Trong một nghiên cứu trộn lẫn ion của A.M. Ibrahim cho hệ Bi/Sb khảo sát sự biến thiên của các giá trị $\Delta(\text{FWHM})$, kết quả cho thấy quá trình trộn lẫn diễn ra nhanh hơn khi năng lượng tăng đến 80 keV, sau đó giảm chậm khi tăng dần năng lượng ion. Mức độ trộn lẫn tăng lên cho thấy sự mở rộng của lớp phủ bề mặt về phía đế do sự dịch chuyển nguyên tử vào trong. Tuy nhiên, trong luận án này, FWHM của các mẫu được cấy giảm so với các mẫu tinh khiết, do đó tương ứng với quá trình trộn lẫn hướng ra ngoài. Đối với hệ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, dịch chuyển nguyên tử trở nên phức tạp vì sự tồn tại của oxy trong vùng chuyển tiếp là từ cả hai vật liệu. Hơn nữa, do sự tồn tại các lớp chuyển tiếp ban đầu giữa TiO_2 và SiO_2 , độ dày của các vùng trộn lẫn sau khi chiếu ion sẽ bị thay đổi theo cả hai hướng vào trong và ra ngoài. Do đó, sự thay đổi của độ dày lớp TiO_2 , được biểu thị bằng $\Delta(\text{FWHM})$, không hoàn toàn định lượng được quá trình trộn lẫn.



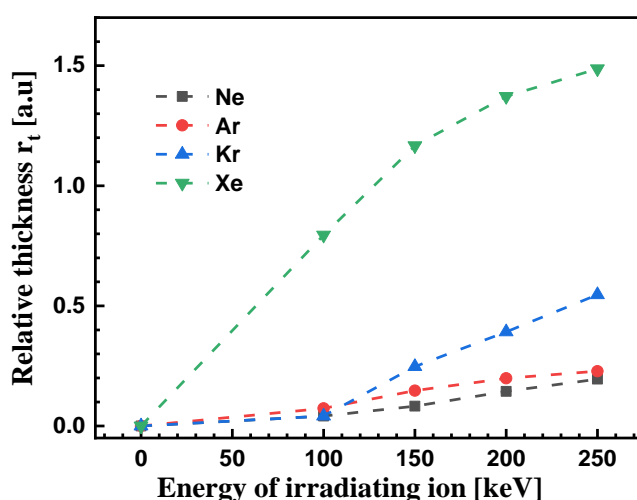
Hình.3.2. Sự biến thiên theo năng lượng ion của $\Delta(\text{FWHM})$ đỉnh Ti từ phổ RBS của các mẫu được chiếu Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ và Xe^+ .

Để khảo sát triệt để hơn sự thay đổi của mức độ trộn lẫn liên quan đến sự dịch chuyển vào bên trong như một hàm của năng lượng ion bức xạ, độ dày tương đối r_t của các lớp chuyển tiếp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ được tính toán, với r_t được xác định bởi

$$r_t = \frac{t_{im} - t_{vir}}{t_{vir}},$$

trong đó t_{vir} và t_{im} lần lượt là độ dày của các lớp chuyển tiếp trước và sau khi cấy ion. Vai trò của năng lượng ion ảnh hưởng đến mức độ trộn lẫn được xác định bằng cách khảo sát r_t ở các năng lượng khác nhau từ 100 đến 250 keV. Sự gia tăng của độ dày tương đối theo năng lượng ion có thể thấy trong Hình.3.3 đối với tất cả các loại ion. Điều này chỉ ra rằng năng lượng truyền tới các nguyên tử giạt lùi trong lớp chuyển tiếp bởi các ion tỷ lệ với năng lượng ban đầu của chúng. Vì các ion năng lượng cao hơn dịch chuyển các nguyên tử một quãng đường xa hơn trong mẫu, do đó mở rộng độ dày của lớp chuyển tiếp. Kết quả này phù hợp với kết luận của Sigmund rằng trộn lẫn xảy ra ở độ sâu có định có mức độ lớn hơn đáng kể khi tăng năng lượng ion. Tuy nhiên, đối với một hệ oxit/oxit, những đóng góp từ những yếu tố khác trong quá trình trộn lẫn cần được khảo sát chi tiết hơn.

Năng lượng truyền đến các nguyên tử giạt lùi có thể được coi là sự mất mát năng lượng hạt nhân của các ion. Sử dụng mô phỏng SRIM, mất năng lượng hạt nhân và điện tử (S_n và S_e) được tính toán nhằm làm sáng tỏ cơ chế trộn lẫn (Bảng 1). Trong dải năng lượng thấp (100 - 250 keV), mất năng lượng hạt nhân chiếm ưu thế, tức là các ion mất năng lượng gần như thông qua tương tác với hạt nhân nhiều hơn với các electron. Với sự gia tăng năng lượng ion, S_n có xu hướng giảm đối với các ion Ne^+ và Ar^+ , tạo nên ít tác động hơn đến các lớp chuyển tiếp so với Kr^+ và Xe^+ (năng lượng mất đi của chúng tăng lên mạnh khi tăng năng lượng ion tới). Từ đó cho thấy mức độ trộn lẫn không phụ thuộc hoàn toàn vào mất mát năng lượng của ion, đây là lý do tại sao trộn lẫn ion không phải là một hàm đơn thuần của năng lượng. Để hiểu rõ hơn, trạng thái trộn lẫn ion liên quan đến các sai hỏng cấu trúc sẽ được khảo sát.



Hình 3.3. Sự biến thiên của độ dày tương đối r_t như theo năng lượng ion tới (tính toán RBS).

Kết quả mô phỏng SRIM cho thấy rằng số lượng nguyên tử bị dịch chuyển do các ion tạo ra trong các lớp trộn lẫn cao hơn nhiều so với số lượng ion đi qua bề mặt phân cách đối với tất cả các ion ở các năng lượng khác nhau. Lượng nguyên tử dịch chuyển này cũng lớn hơn trạng thái cấy giạt lùi. Những quan sát này cho thấy rằng các tương tác xảy ra do sự khuếch tán được kiểm soát bởi thác trộn lẫn. Khi tăng năng lượng ion, sự gia tăng độ dày của các lớp trộn lẫn được mong đợi bởi vì năng lượng ion lớn hơn tạo ra nhiều sai hỏng hơn trong cả TiO_2 và SiO_2 , dẫn đến sự di chuyển nhiều hơn của Ti vào lớp SiO_2 và cả Si vào TiO_2 thông qua những sai hỏng mạng được tạo ra. Tuy nhiên, kết quả mô phỏng cho thấy tổng nguyên tử bị dịch chuyển có xu hướng giảm khi năng lượng ion tăng lên. Về nguyên tắc, sự di chuyển của cả Ti và Si sẽ được kiểm soát bởi tác động của dòng thác va chạm, một loại nguyên tử có thể di chuyển ưu tiên vào vùng trộn lẫn. Hơn nữa, khi năng lượng ion cao hơn, các sai hỏng sâu hơn được tạo ra ở xa các lớp chuyển tiếp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ban đầu, trong khi đó các nguyên tử bị dịch chuyển trong vùng sai hỏng ít có xu hướng di chuyển về phía vùng sai hỏng nhiều hơn. Do đó, mặc dù độ dày của lớp chuyển tiếp tăng nhưng mật độ các nguyên tử dịch chuyển trong khu vực này giảm xuống do sự ưu tiên của sự di chuyển các nguyên tử. Hiệu ứng này cũng có thể được góp phần từ việc giảm số lượng các ion đi qua vùng chuyển tiếp. Do đó, sự mở rộng của lớp trộn lẫn chủ yếu do những sai hỏng sâu hơn được tạo ra bởi các ion có năng lượng cao hơn.

Như vậy, từ các thí nghiệm RBS, ta có thể thấy rằng độ dày của các lớp chuyển tiếp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tỷ lệ nghịch với $\Delta(\text{FWHM})$ của đỉnh Ti trong phổ RBS. Dựa trên phân bố độ sâu của các nguyên tử được xác định bởi phương pháp RBS, độ dày của các lớp trộn lẫn sau khi chiếu ion tăng từ 7% đối với Ne 100 keV đến 149% đối với Xe 250 keV so với độ dày của mẫu tinh khiết. Tỷ lệ phần trăm này tương ứng độ dày của lớp từ 1 đến 28,8 nm. Trong khi đó, $\Delta(\text{FWHM})$ thay đổi từ 1,7% đối với Kr 100 keV đến 29,2% đối với 100 keV Xe tương ứng với độ dày lớp từ 0,3 đến 4,1 nm. Do đó, đóng góp của suy giảm FWHM vào quá trình trộn lẫn dường như không đáng kể so với việc tăng chiều dày tương đối của các lớp chuyển tiếp. Thác va chạm là cơ chế nguyên nhân của sự mở rộng lớp trộn lẫn, xảy ra về cả phía đế và bề mặt của mẫu. Tuy nhiên, sự mở rộng về phía đế, hay sự dịch chuyển nguyên tử hướng vào trong là chiếm ưu thế. Mức độ trộn lẫn không tỷ lệ với mức độ nguyên tử bị dịch chuyển, trong khi năng lượng ion truyền đến các nguyên tử tạo ra sai hỏng sâu hơn đóng vai trò chính trong sự mở rộng vùng trộn lẫn của $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Bảng 1. Các thông số tương tác được tính toán tại vùng trộn lẫn TiO₂/SiO₂ đối với các mẫu trong nhóm 1 được cấy bởi các ion ở các năng lượng khác nhau, sử dụng mô phỏng SRIM.

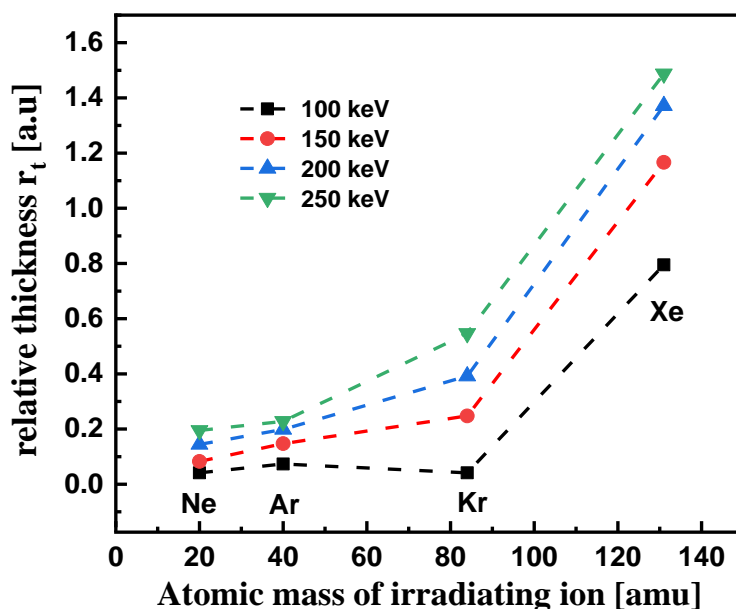
Ion	Energy [keV]	Ion range [nm]	Number of ion across transition layer [ions/cm ²]	Displacement per ion	Vacancy per ion	Energy loss [keV/ion]	
						Nuclear (S _n)	Electronic (S _e)
Ne	100	2027.3	1.4E+14	41.1	40.0	3.0	3.0
	150	3395.3	5.9E+13	34.0	33.1	2.3	4.9
	200	4232.1	3.5E+13	31.9	31.1	2.2	6.0
	250	5417.7	2.5E+13	30.3	29.5	2.0	7.2
Ar	100	975.5	9.9E+14	157.2	153.3	10.8	4.8
	150	1664.0	2.9E+14	122.8	119.8	9.3	6.5
	200	2237.8	1.2E+14	102.6	100.1	8.1	7.5
	250	2811.6	6.1E+13	88.6	86.4	7.3	8.2
Kr	100	552.0	2.2E+15	259.2	253.4	17.0	2.3
	150	795.6	9.6E+14	271.7	265.0	18.0	3.2
	200	1036.0	4.8E+14	276.1	269.3	20.6	4.3
	250	1398.6	2.3E+14	246.7	240.4	19.6	4.1
Xe	100	454.3	8.1E+15	548.2	534.3	23.5	1.9
	150	617.9	3.2E+15	610.3	595.3	33.2	3.4
	200	741.5	1.2E+15	573.0	558.8	37.4	4.6
	250	988.7	5.0E+14	532.4	519.1	38.9	5.6

3.3. Sự phụ thuộc của mức độ trộn lẫn vào khối lượng của ion tới

Để xác định mối tương quan của mức độ trộn lẫn với các loại ion, độ dày tương đối r_t (tính toán RBS), mất năng lượng, và hàm lượng nguyên tử dịch chuyển (tính toán SRIM) được khảo sát theo hàm của khối lượng ion. Như đã đề cập, sự dịch chuyển vào bên trong của các nguyên tử chiếm ưu thế cho sự mở rộng các lớp trộn lẫn đối với tất cả các loại ion. Do đó, chỉ biến đổi của r_t được sử dụng cho khảo sát sự phụ thuộc của trộn lẫn vào khối lượng ion tới.

Hình 3.4 cho thấy độ dày tương đối của các lớp chuyển tiến tăng lên theo khối lượng ion. Cần lưu ý rằng tốc độ trộn lẫn bị ảnh hưởng nhiều bởi các ion nặng, các giá trị r_t khi chiếu bởi ion Kr và Xe tương ứng lớn hơn khoảng 2,8 và 7,6 lần so với chiếu ion Ne. Mức độ trộn lẫn tăng lên cùng với sự gia tăng của mất năng lượng. Đối với liều lượng ion cố định và năng lượng tới là 250 keV, tỷ lệ r_t là (1: 1,2: 2,8: 7,6) đối với Ne, Ar, Kr và Xe; trong khi tỷ lệ năng lượng mất đi trong va chạm đàn hồi là (1: 1,9: 2,9: 4,1). Các tỉ lệ phù hợp với Ne, Ar,

Kr nhưng cao hơn đối với Xe. Trong khi năng lượng ion mất đi một cách tuyến tính, số lượng các ion Xe tương tác với các nguyên tử tại bề mặt phân cách tăng mạnh với tỷ lệ (1: 3,1: 13,1: 23). So sánh này cho thấy năng lượng để lại ở lớp trộn lẫn tăng tuyến tính với khối lượng; tuy nhiên mức độ trộn lẫn bị ảnh hưởng nhiều hơn bởi số lượng các ion tương tác tại bề mặt phân cách. Với sự gia tăng khối lượng của ion tới, mất mát năng lượng của ion lớn dần dần đến quãng chạy của ion bị thu hẹp. Các ion dần tương tác nhiều hơn tại mặt phân cách của $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ cả về số lượng và năng lượng. Trong đó, năng lượng truyền đến giạt lùi - hay năng lượng lắng đọng của các ion được các nguyên tử hấp thụ trong các lớp hỗn hợp tăng. Do đó, kết quả cho thấy một sự gia tăng tuyến tính tương đối so với số nguyên tử bị dịch chuyển. Hơn nữa, mất năng lượng hạt nhân S_n tăng tuyến tính khi khối lượng ion tăng lên, các lớp trộn lẫn do đó tăng cả về số lượng mật độ nguyên tử và độ dày. Ngoài ra, trong khi S_n tăng theo khối lượng ion, thì sự suy giảm của S_n theo năng lượng ion được quan sát cùng lúc, điều này hoàn toàn phù hợp với cơ chế mất năng lượng của ion vùng năng lượng thấp khi tương tác với chất rắn.

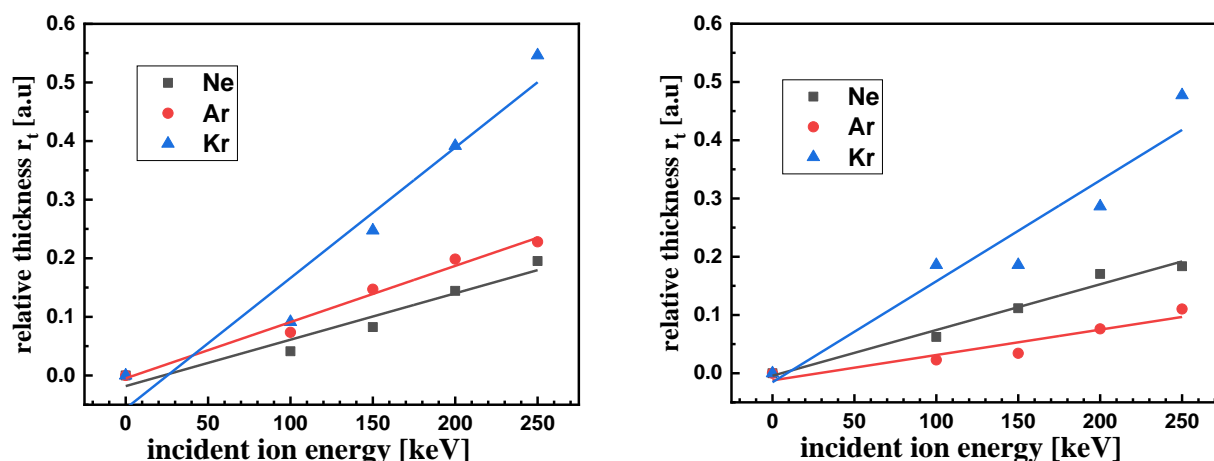


Hình.3.4. Độ dày tương đối của các lớp chuyển tiếp theo hàm khối lượng nguyên tử của các ion tới.

3.4. Nghiên cứu trộn lẫn cấu trúc $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ với các độ dày khác nhau.

Để khảo sát ảnh hưởng của độ dày lớp đến mức độ trộn lẫn, các mẫu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ có cấu trúc lớp dày hơn (nhóm 2) đã được đo đạc. Quá trình trộn lẫn được khảo sát bằng các mẫu được cấy các ion Ne^+ , Ar^+ và Kr^+ . Sự thay đổi độ dày tương đối của các lớp hỗn hợp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ theo hàm của năng lượng ion đối với các mẫu ở nhóm 1 và 2 được thể hiện trong Hình 3.5a và b, tương ứng. Nhìn chung, độ dày của các lớp chuyển tiếp cho 2 nhóm tăng tuyến tính với năng lượng ion. Trong trường hợp các mẫu được cấy bởi cùng một loại ion, thì sự gia tăng nhanh hơn của r_t được quan sát đối với các mẫu trong nhóm 1. Biến đổi giá trị của r_t được ước lượng xấp xỉ bằng đường khớp theo hàm tuyến tính

$r_t(E) = a \times E + b$. Bảng 1 trình bày các giá trị độ dốc của hàm tuyến tính tăng đôi với tất cả các mẫu được khảo sát. Độ dày lớp chuyển tiếp của các mẫu trong nhóm 1 tăng nhanh hơn tương ứng với các giá trị độ dốc cao hơn của đường làm khớp. Nói cách khác, tốc độ trộn lẫn lớn hơn đối với các lớp TiO₂ ban đầu mỏng hơn. Cần lưu ý rằng sự khác biệt về độ dày của các lớp TiO₂ và SiO₂ dẫn đến sự sai lệch của vùng chuyển tiếp ban đầu cho các mẫu giữa hai nhóm. Dựa trên phân bố độ sâu RBS, độ lệch trung bình được tính vào khoảng 15 nm. Do đó, mặc dù r_t biểu diễn mức độ trộn lẫn tốt cho các mẫu riêng lẻ, nhưng đại lượng này không so sánh chính xác mối tương quan giữa hai nhóm vật liệu.



Hình.3.5. Biến đổi độ dày tương đối theo một hàm của năng lượng ion đối với các mẫu mỏng ở nhóm 1 (a) và mẫu dày nhóm 2 (b)

Bảng 2. Các giá trị độ dốc a của hàm làm khớp tuyến tính đối với các mẫu trong nhóm 1 và 2.

Ions	Slope a	
	Nhóm 1	Nhóm 2
Ne	$7.9E-4 \pm 1.1E-4$	$7.8E-4 \pm 0.7E-4$
Ar	$9.6E-4 \pm 0.7E-4$	$4.3E-4 \pm 0.8E-4$
Kr	$22.0E-4 \pm 3.0E-4$	$17.0E-4 \pm 3.0E-4$

Thật vậy, trong khi các giá trị độ dốc của các mẫu có cấu trúc lớp mỏng (nhóm 1) cao hơn so với các mẫu trong nhóm 2 (Bảng 2), các tham số mô phỏng lại cho thấy điều ngược lại. Tổng năng lượng mất đi, số lượng ion trên lớp chuyển tiếp và mức độ sai hỏng cho thấy các giá trị cao hơn đối với các mẫu nhóm 2 do lớp chuyển tiếp ban đầu dày hơn. Hơn nữa, mật độ nguyên tử dịch chuyển đo được (theo đơn vị nguyên tử/cm³) chỉ giải thích sự khác biệt về mật độ sai hỏng đối với các lớp có cùng độ dày. Do đó, để có một so sánh tốt hơn, số dịch chuyển trên nguyên tử (DPA) liên quan đến mức độ sai hỏng của cấu trúc mẫu, được tính toán cho độ dày 20 nm dưới đáy của lớp TiO₂ cho cả hai nhóm.

Bảng 3 trình bày DPA cho các trường hợp chiếu ion Ar, Kr và Ne ở các năng lượng khác nhau đối với các mẫu trong cả hai nhóm. Các giá trị cho thấy DPA của các mẫu nhóm 2 cao hơn nhóm 1 trong mọi trường hợp ion được cấy. Trong tương tác của ion với nguyên tử, khi một nguyên tử bị dịch chuyển (PKA) có năng lượng đủ cao, PKA có thể tiếp tục quá trình dịch chuyển các nguyên tử khác trên tinh thể, tạo ra sự dịch chuyển nguyên tử thứ cấp. Nguyên tử mạng tinh thể khi va chạm nhận năng lượng nhỏ hơn năng lượng ngưỡng dịch chuyển, nguyên tử có thể bị bật ra khỏi vị trí của nó trong tinh thể nhưng sẽ không bị dịch chuyển. DPA do đó đề cập đến các dịch chuyển do PKA trực tiếp tạo ra. Các giá trị DPA nhóm 2 lớn hơn nhóm 1 có nghĩa là có nhiều nguyên tử bị dịch chuyển do PKA tạo ra trong vùng chuyển tiếp đối với các mẫu TiO₂ dày hơn. Điều này cho thấy mức độ phản ứng cao hơn của các nguyên tử với các ion dưới lớp TiO₂ dày hơn, tạo ra nhiều sai hỏng hơn, dẫn đến mức độ trộn lẫn cao hơn.

Bảng 3. DPA được tính toán cho độ dày 20 nm dưới đáy lớp TiO₂ đối với các mẫu cấy Ar, Kr, Ne ở các năng lượng khác nhau

Energy [keV]	Ar		Kr		Ne	
	G2	G1	G2	G1	G2	G1
100	100.9	82.6	181.4	170.2	30.7	26.3
150	85.1	70.1	201.4	171.6	23.5	19.0
200	71.0	59.8	204.4	164.0	19.2	15.9
250	62.2	53.4	190.9	145.4	15.3	14.1

Cần chú ý rằng đối với các lớp TiO₂ dày hơn, các ion di chuyển khoảng cách xa hơn và va chạm với nhiều nguyên tử hơn trên quãng đường của nó. Do đó, các ion mất nhiều năng lượng hơn trong lớp TiO₂ của các mẫu ở nhóm 2. Sự mất mát năng lượng lớn hơn của các ion có thể gây hiểu nhầm rằng năng lượng còn lại tạo ra ít tổn hại hơn trong vùng chuyển tiếp đối với các mẫu lớp dày. Tuy nhiên, DPA ở các lớp trộn lẫn 20 nm cho thấy giá trị lớn hơn đối với nhóm 2 so với nhóm 1. Điều đó có nghĩa là, mặc dù năng lượng thấp hơn, các ion tạo ra nhiều thiệt hại hơn ở vùng trộn lẫn. Hiện tượng này có thể tương ứng với vai trò và tương quan giữa quãng chạy ion, số lượng ion tương tác và vị trí vùng chuyển tiếp (Bảng 4). Do đó, đối với các lớp TiO₂ được khảo sát, DPA cao hơn cho thấy nhiều sai hỏng tinh thể hơn cũng như trộn lẫn mạnh hơn cho mẫu có cấu trúc lớp dày. Mặc dù các thông số mô phỏng không đủ để so sánh mức độ trộn lẫn trong trường hợp này, kết hợp với DPA được tính toán cho phép giải thích được biến đổi của các lớp trộn lẫn TiO₂/SiO₂ về mặt sai hỏng mạng tinh thể và vận chuyển nguyên tử.

Bảng 4. Các thông số tương tác được tính toán bằng mô phỏng SRIM tại vùng hỗn hợp TiO₂/SiO₂ đối với các mẫu ở nhóm 2 được cấy bởi các ion ở các năng lượng khác nhau.

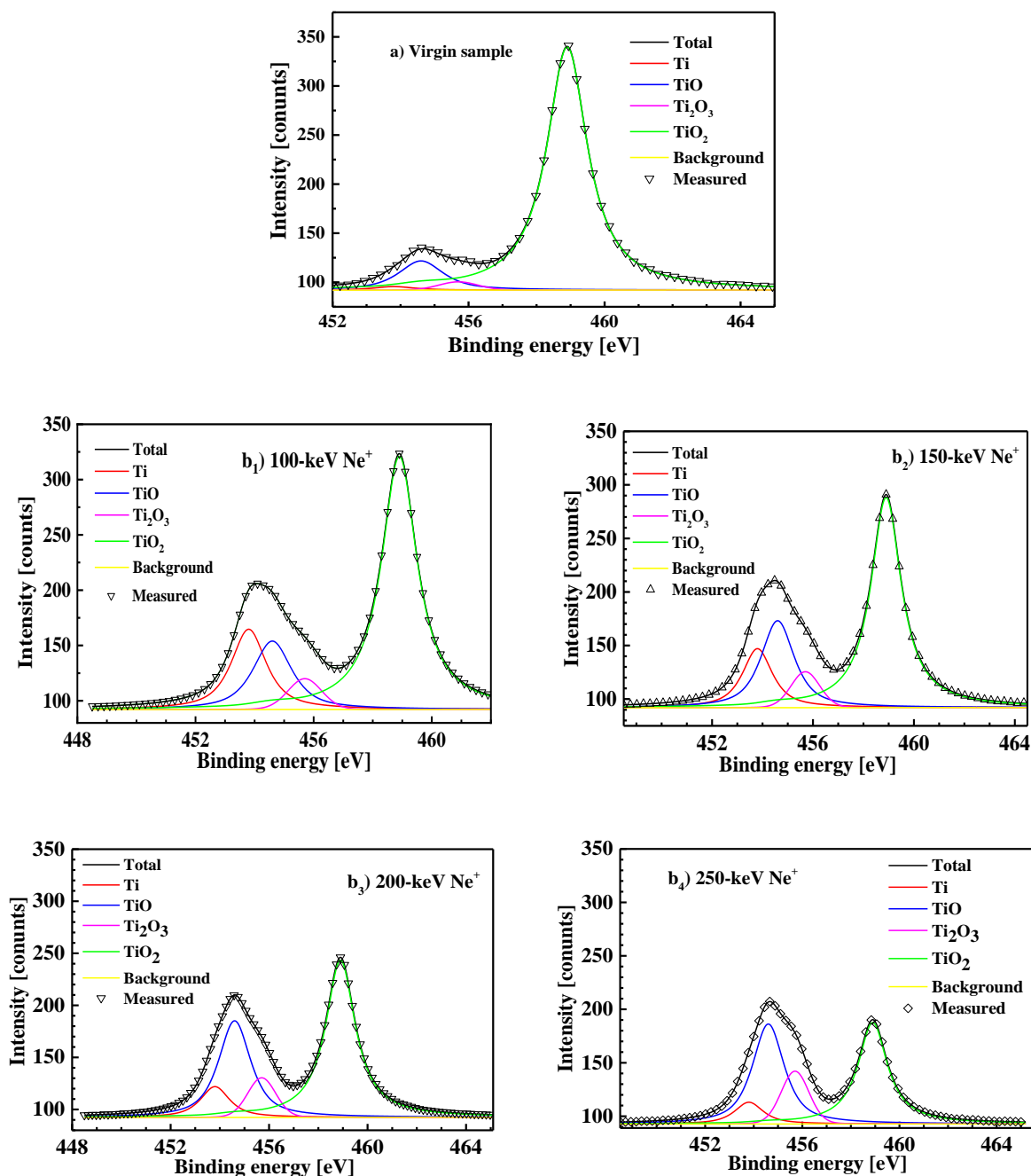
Ion	Energy [keV]	Ion range [nm]	Number of ion across transition layer [ions/cm ²]	Displacement per ion	Vacancy per ion	Energy loss [keV/ion]	
						Nuclear (S _n)	Electronic (S _e)
Ne	100	2027.3	5.9E+14	92.8	90.9	6.4	7.7
	150	3395.3	1.9E+14	70.5	69.1	5.0	9.3
	200	4232.1	1.0E+14	68.1	66.7	4.8	11.8
	250	5417.7	7.4E+13	70.3	68.8	4.8	15.5
Ar	100	975.5	4.2E+15	310.7	304.0	21.1	7.7
	150	1664.0	1.2E+15	248.0	243.0	18.9	11.2
	200	2237.8	4.5E+14	204.5	200.2	16.4	13.4
	250	2811.6	2.2E+14	175.2	171.6	14.6	14.8
Kr	100	552.0	1.6E+16	641.3	625.3	30.8	3.3
	150	795.6	6.9E+15	731.8	716.0	45.5	6.6
	200	1036.0	2.9E+15	681.5	667.0	49.2	9.0
	250	1398.6	1.3E+15	614.1	600.9	48.6	9.4
Xe	100	454.3	1.3E+16	394.6	383.1	18.4	1.0
	150	617.9	6.4E+15	523.7	513.3	29.2	2.5
	200	741.5	2.7E+15	525.1	515.3	36.4	3.9
	250	988.7	1.3E+15	501.0	491.0	39.6	4.9

CHƯƠNG 4

TÁC ĐỘNG CỦA NĂNG LƯỢNG ION ĐẾN TÍNH CHẤT HÓA, QUANG HỌC CỦA CẤU TRÚC TiO₂/SiO₂

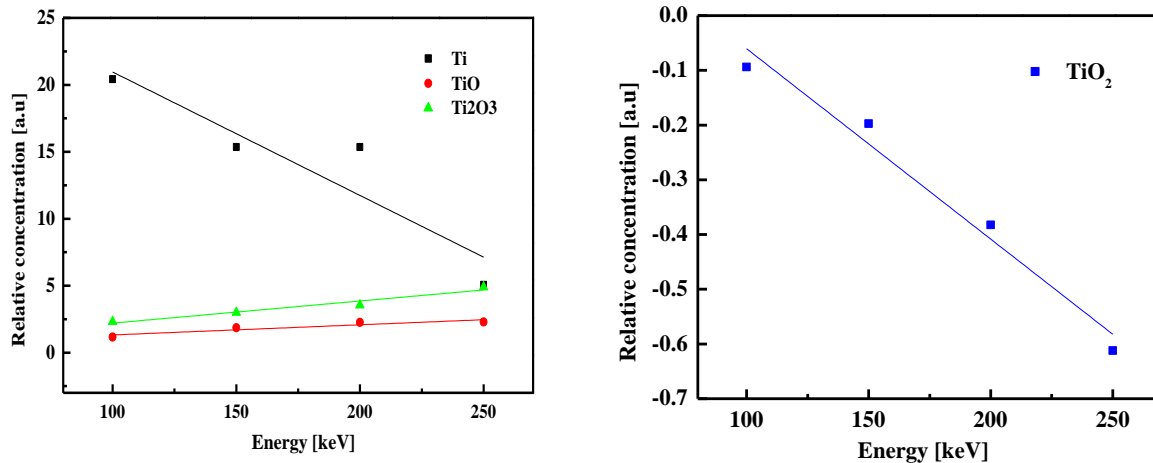
4.1. Tác động của năng lượng ion đến thành phần hóa học của lớp TiO₂ gần bề mặt và ảnh hưởng của nó đến trộn lẫn cấu trúc TiO₂/SiO₂.

Sử dụng phương pháp XPS, thành phần hóa học của các lớp gần bề mặt của TiO₂/SiO₂ đã được xác định. Hình 4.1 cho thấy phổ XPS của các điện tử Ti 2p (Ti 2p_{3/2} và Ti 2p_{1/2}) trong vùng từ 450 eV đến 462 eV. Phổ được thu thập trên các mẫu trước và sau khi cấy ion Ne⁺ ở các mức năng lượng 100, 150, 200, 250 keV. Trong phổ XPS cho mẫu tinh khiết, cực đại của các đỉnh là 453.86 eV, 455.34 eV, 457.13 eV và 458.66 eV, biểu thị tương ứng cho Ti, TiO, Ti₂O₃ và TiO₂ (Hình 1.4a).



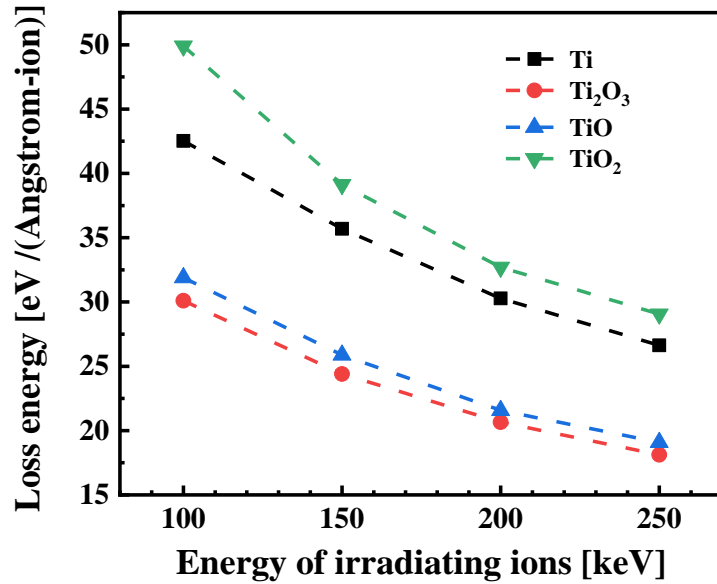
Hình 4.1. Phổ XPS của dải Ti 2p cho các mẫu trước (a) và sau khi được cấy các ion Ne^+ ở các năng lượng khác nhau 100 (b₁), 150 (b₂), 200 (b₃) và 250 (b₄) keV.

Phổ XPS thu được từ các mẫu tinh khiết và các mẫu được cấy ion có hình dạng khác nhau và cường độ của các dải thay đổi (Hình 4.1b₁-b₄). Hiện tượng này có liên quan đến sự thay đổi nồng độ của các hợp chất Ti, TiO, Ti_2O_3 và TiO_2 . Hình.4.2 cho thấy sự thay đổi hàm lượng tương đối của các hợp chất theo năng lượng của ion Ne^+ . Giả sử hàm lượng của các hợp chất tỷ lệ với diện tích dưới bề mặt của các đỉnh thu được sau quá trình phân tích. Kết quả cho thấy hàm lượng tương đối của TiO, Ti_2O_3 (Hình.4.2a) tăng lên trong khi hàm lượng tương đối của Ti và TiO_2 (Hình.4.2a và b) giảm theo năng lượng của ion tới.



Hình 4.2. Biến thiên hàm lượng tương đối của Ti, TiO, Ti₂O₃ (trái) và TiO₂ (phải) theo năng lượng ion.

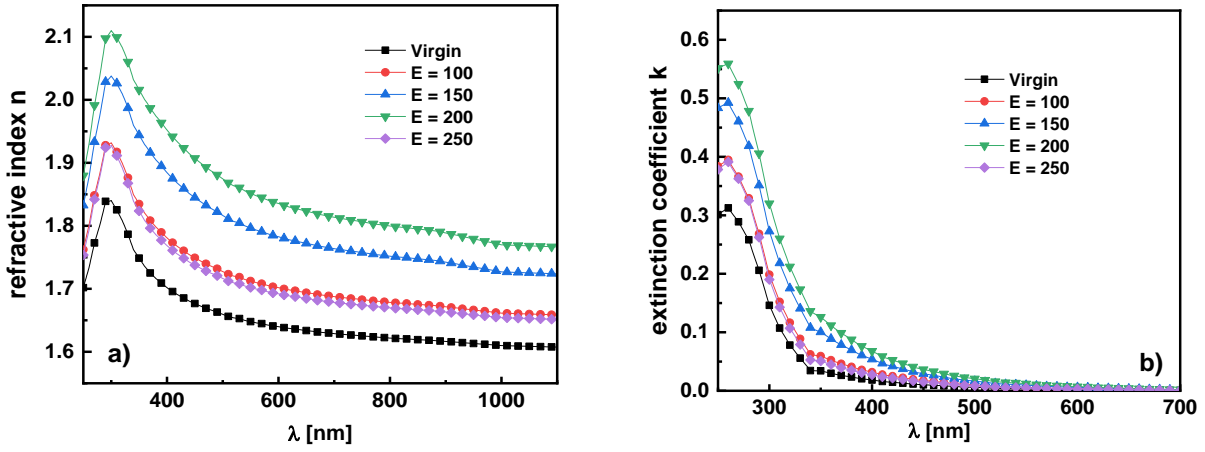
Sử dụng chương trình SRIM, năng lượng mất mát của ion trong các hợp chất hóa học khác nhau đã được mô phỏng. Độ dày của các lớp khảo sát được chọn trong khoảng mà kết quả XPS có độ nhạy tốt (10 nm). Hình 4.3 cho thấy sự biến đổi năng lượng mất đi của ion Ne khi tăng năng lượng tới trong các thành phần TiO₂, Ti, TiO và Ti₂O₃. Năng lượng ion mất đi giảm một cách tuyến tính khi tăng năng lượng tới, trong đó các ion bị mất năng lượng nhiều nhất trong TiO₂, và giảm dần trong Ti, TiO và Ti₂O₃. Như xác định bằng phương pháp XPS, hàm lượng TiO₂ giảm khi năng lượng của các ion tăng lên dẫn đến năng lượng mất mát trong TiO₂ gần lớp bề mặt suy giảm. Hơn nữa, Ti, TiO, Ti₂O₃ chỉ chiếm một tỷ lệ nhỏ trong lớp TiO₂, có nghĩa là năng lượng mất mát hầu hết trong TiO₂. Do đó, năng lượng để lại tại mặt phân cách của TiO₂/SiO₂ không chỉ phụ thuộc vào khối lượng, năng lượng của các ion, độ dày của lớp TiO₂ mà còn phụ thuộc vào thành phần hóa học cũng như sự biến đổi hàm lượng của chúng. Sự suy giảm hàm lượng TiO₂ sau khi chiếu ion có thể được coi là một trong những nguyên nhân ảnh hưởng đến quá trình trộn của TiO₂/SiO₂. Hiện tượng này dẫn đến việc tăng năng lượng để lại trong mẫu của ion, tức là mức độ trộn lẫn nguyên tử hay độ mở rộng các lớp chuyển tiếp ngày càng tăng theo năng lượng của ion, phù hợp với những kết quả đạt được từ phương pháp RBS.



Hình 4.3. Mất mát năng lượng của ion Ne^+ trong các thành phần TiO_2 , Ti, TiO và Ti_2O_3 .

4.2. Sự biến thiên của chiết suất (n) và hệ số tắt (k) của lớp trộn lẫn $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ theo năng lượng ion

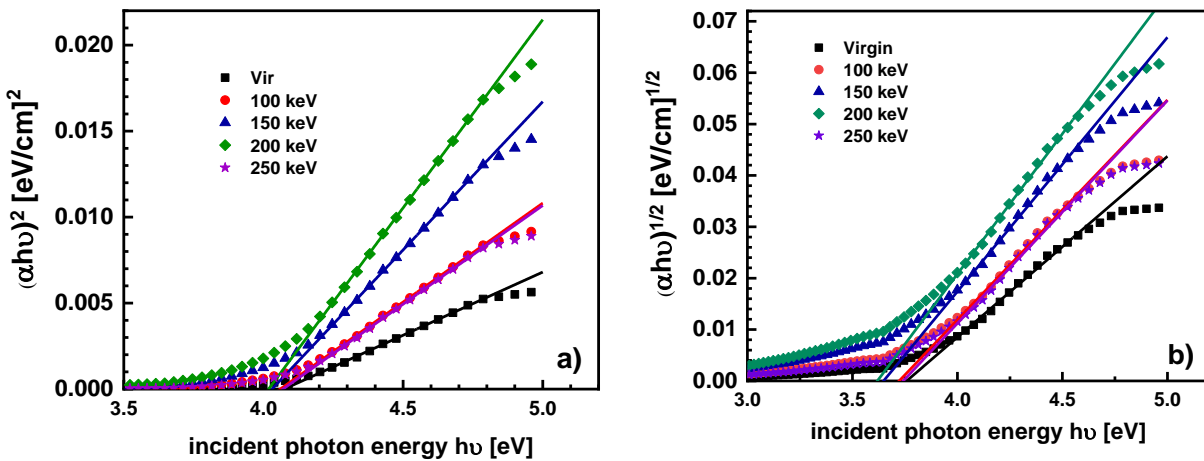
Hai đặc tính quang học quan trọng chiết suất n và hệ số tắt k của các lớp chuyển tiếp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ trước và sau khi cấy ion Xe^+ được khảo sát bằng phương pháp ES. Hình 4.4 cho thấy sự biến đổi của chiết suất và hệ số tắt theo bước sóng không phụ thuộc vào năng lượng của ion. Chiết suất của tất cả các mẫu khảo sát đều tăng lên đến $\lambda = 300$ nm và sau đó giảm xuống, tương tự với hệ số tắt ngoại trừ cực đại tại bước sóng 260 nm. Các giá trị tuyệt đối của chiết suất và hệ số tắt chỉ ra rằng những ảnh hưởng này là do các sai hỏng cấu trúc và những thay đổi trong thành phần nguyên tố của lớp chuyển tiếp. Cũng có thể thấy trong Hình 4.4 rằng ở bất kỳ bước sóng nào, chiết suất và hệ số tắt của mẫu tinh khiết là thấp nhất. Đối với các mẫu được chiếu xạ, các hệ số này tăng lên theo năng lượng ion Xe^+ lên đến 200 keV và sau đó đột ngột giảm xuống với năng lượng 250 keV. Sự dịch chuyển nguyên tử được tạo ra bởi ion Xe^+ dẫn đến lớp trộn lẫn $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ có hấp thụ cao hơn và thay đổi sự truyền ánh sáng trong các lớp hỗn hợp. Tuy nhiên, đối với năng lượng ion 250 keV, số nguyên tử bị dịch chuyển giảm đi, tương ứng với suy giảm thành phần TiO_2 trong lớp hỗn hợp. Hơn nữa, hấp thụ ánh sáng cũng có thể bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của các nguyên tử Xe. Quỹ đạo của các ion Xe 250 keV vượt xa mặt phân cách của $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, nhưng đối với các ion 100 keV, quỹ đạo gần như tương tự với độ dày của lớp TiO_2 . Do đó, thiếu các nguyên tử Xe trong các lớp chuyển tiếp cũng như các nguyên tử dịch chuyển với số lượng thấp trong mẫu được chiếu ion 250 keV là những nguyên nhân dẫn đến suy giảm của chiết suất n và hệ số tắt k .



Hình 4.4. Chiết suất n (a) và hệ số tắt k (b) của các lớp chuyển tiếp $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ trước và sau khi chiếu Xe ion theo hàm của bước sóng ánh sáng.

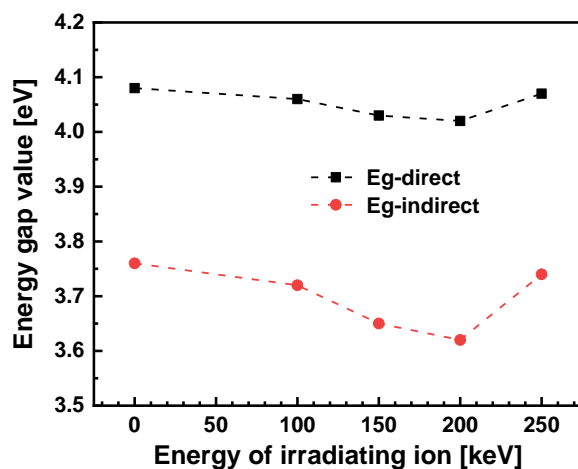
4.3. Sự biến đổi vùng cấm năng lượng (E_g) của lớp trộn lẫn $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ theo năng lượng ion

Để xác định cấu trúc và vùng cấm năng lượng, hấp thụ quang học có thể được coi là một cách tiếp cận hiệu quả. Hệ số hấp thụ được xác định bằng phần dư xạ tới được hấp thụ trên mỗi độ dày của chất hấp thụ. Từ Hình 4.5 a và b, vùng cấm năng lượng được xác định bằng cách vẽ đồ thị phương trình Tauc và lấy phép ngoại suy phần tuyến tính của $(\alpha h\nu)^2$ và $(\alpha h\nu)^{1/2}$ dưới dạng hàm của $(h\nu)$ tại $\alpha = 0$.



Hình.4.5. Đồ thị của $(\alpha h\nu)^2$ (a) và $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (b) theo năng lượng photon, năng lượng vùng cấm được suy ra từ phép ngoại suy của đường thẳng tới $(\alpha h\nu)^2 = 0$ và $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

Các giá trị E_g được tính cho mẫu tinh khiết và các mẫu được cấy ion Xe^+ có năng lượng 100, 150, 200 và 250 keV được biểu diễn trong Hình 4.6. Các lớp trộn lẫn của các mẫu được cấy có E_g nhỏ hơn so với lớp tinh khiết. E_g giảm khi tăng năng lượng ion lên đến 200 keV, và sau đó tăng đối với năng lượng ion 250 keV.



Hình 4.6. Năng lượng vùng cấm các lớp trộn lẫn $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ được cấy ion Xe theo hàm của năng lượng ion tới.

Độ dày của lớp vật liệu làm tăng độ hấp thụ do sai hỏng tinh thể. Độ dày gây ra sự thay đổi bờ hấp thụ quang học và do đó làm thay đổi cấu trúc vùng cấm của lớp vật liệu đó. Bờ hấp thụ thay đổi khi năng lượng ion tăng dần. Điều này khẳng định rằng các sai hỏng tinh thể xảy ra trong quá trình mở rộng lớp chuyển tiếp, các liên kết không bão hòa có thể được tạo ra do không đủ số lượng nguyên tử. Những liên kết này là nguyên nhân hình thành một số khuyết tật trong lớp vật liệu và những khuyết tật này tạo ra trạng thái cục bộ. Sự phát triển của các sai hỏng làm tăng độ rộng của các trạng thái cục bộ trong vùng cấm; do đó, bờ hấp thụ quang học giảm theo hiệu ứng ngược. Vì vậy, biến đổi của năng lượng vùng cấm là do sự thay đổi độ dày lớp trộn lẫn và nồng độ TiO_2 trong vùng này do sự biến đổi của các sai hỏng tinh thể sinh ra theo năng lượng của ion.

KẾT LUẬN

1.1. Trộn lẫn ion của cấu trúc $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ đã được mô tả và định lượng bằng phương pháp RBS. Quá trình trộn lẫn được biểu thị thông qua sự dịch chuyển của các bờ năng lượng của phổ RBS. Do đó, mức trộn lẫn được xác định bằng sự thay đổi FWHM của các đỉnh Ti và độ dày của các lớp trộn lẫn. Quá trình trộn lẫn hướng vào trong chiếm ưu thế. Khảo sát sự thay đổi độ dày tương đối của lớp trộn lẫn $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ cho thấy là một cách tiếp cận tốt hơn so với tính toán FWHM để đánh giá mức độ trộn lẫn cho cấu trúc oxit/oxit.

1.2. Trong phạm vi năng lượng 100 - 250 keV, trộn lẫn do thác va chạm chiếm ưu thế thể đối với cấu trúc $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Với sự gia tăng của năng lượng ion, mức độ trộn lẫn tăng tương ứng với những thay đổi trong quá trình vận chuyển nguyên tử. Sự phụ thuộc tuyến tính của trộn lẫn vào năng lượng ion được xác

định cho tất cả các loại ion được khảo sát (Ne, Kr, Kr và Xe). Mức độ trộn lẫn không tỷ lệ với hàm lượng nguyên tử bị dịch chuyển, trong khi năng lượng ion truyền đến các nguyên tử tạo ra sai hỏng mạng sâu hơn đóng một vai trò chính trong việc mở rộng vùng trộn lẫn $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

1.3. Mức độ trộn lẫn phụ thuộc mạnh mẽ vào khối lượng ion, độ dày tương đối của các lớp chuyển tiếp tăng lên lần lượt 2,8 và 7,6 lần đối với Kr và Xe so với Ne. Trộn lẫn nguyên tử tăng mạnh với các ion nặng vì hai lý do: các ion nặng mất năng lượng nhiều hơn và gần bề mặt phân cách hơn các ion nhẹ. So với sự gia tăng tuyến tính của mật năng lượng hạt nhân, sự tăng trưởng nhanh chóng của mật độ ion trong các lớp trộn lẫn đóng góp phần lớn cho sự mở rộng bề dày các lớp này.

1.4. Sử dụng phương pháp XPS, thành phần hóa học của lớp bề mặt TiO_2 có độ dày 10 nm được xác định gồm có TiO_2 , Ti, TiO và Ti_2O_3 . Hàm lượng của TiO, Ti_2O_3 tăng lên trong khi hàm lượng Ti và TiO_2 giảm khi tăng năng lượng ion tới. Vì các ion mất năng lượng nhiều nhất trong TiO_2 , đồng thời hàm lượng TiO_2 giảm khi tăng năng lượng ion, dẫn đến năng lượng ion để lại trong các lớp chuyển lớn dần. Đây được coi là một trong những nguyên nhân làm tăng mức độ trộn lẫn nguyên tử, phù hợp với những quan sát đạt được bằng phương pháp RBS.

1.5. Độ dày, thành phần hợp chất và các hằng số quang của các lớp trộn lẫn $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ trước và sau khi chiếu ion đã thu được bằng phương pháp quang phổ Ellipsometry. Sự biến thiên của chiết suất (n) và hệ số tắt (k) không phụ thuộc vào mức độ chiếu xạ theo hàm của bước sóng, trong khi các giá trị n và k thay đổi theo năng lượng ion. n và k tăng khi năng lượng ion Xe^+ tăng từ 100 đến 200 keV. Ở mức năng lượng 250 keV, cả hai thông số này giảm xuống gần như tương tự với mẫu chiếu ion năng lượng 100 keV. Những biến đổi này tương ứng với sự thay đổi hàm lượng TiO_2 trong vùng trộn lẫn gây ra bởi sự tăng giảm mật độ ion và mức độ sai hỏng tinh thể tạo ra khi tăng năng lượng ion tới.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Tran Van Phuc**, M. Kulik, A. P. Kobzev, Le Hong Khiem, Study of MOS structures using nuclear analytical methods, Communications in Physics, Vol. 27, No. 4 (2017), pp. 279-289.
<https://doi.org/10.15625/0868-3166/27/4/10825>
2. **T.V. Phuc**, M. Kulik, A. P. Kobzev, L. H. Khiem, Study of elemental depth distribution in the material $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Communications in Physics, Vol. 29, No. 3SI (2019), pp. 393-400.
<http://dx.doi.org/10.15625/0868-3166/29/3/14328>
3. **T.V. Phuc**, M. Kulik, D. Kołodyńska, L.H. Khiem, P.L. Tuan, J. Zuk, M. Turek, Investigations of elemental depth distribution and chemical compositions in the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structures after ion irradiation, Surface & Coatings Technology, 387 (2020), 125494.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125494>
4. P.L. Tuan, M. Kulik, J. Nowicka-Scheibe, J. Żuk, P. Horodek, L.H. Khiem, **T.V. Phuc**, Nguyen Ngoc Anh, M. Turek, Investigations of chemical and atomic composition of native oxide layers covering SI GaAs implanted with Xe ions, Surface and Coatings Technology, Volume 394, 25 July (2020), 12587.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125871>
5. **Tran Van Phuc**, Mirosław Kulik, Le Hong Khiem, Afag Madadzada, Marcin Turek, Dorota Kołodyńska, Phan Luong Tuan, Nguyen Ngoc Anh, Mai Quynh Anh, Nguyen Van Tiep, Krzysztof Siemek, Variation of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mixed layers induced by Xe^+ ion irradiation with energies from 100 to 250 keV, Materials Science and Engineering: B, Volume 277, (2022), 115566.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115566>
6. P.L. Tuan, M. Kulik, **T.V. Phuc**, A.I. Madadzada, T.Yu. Zelenyak, M. Turek, J. Zuk, C. Mita, A. Stanculescu, A.S. Doroshkevich, B. Jasinska, L.H. Khiem, N.N. Anh, N.T. Bao My, Pseudo-dielectric function spectra of the near surface layer of GaAs implanted with various fluence of Xe^+ ions, Thin Solid Films 756 (2022) 139376.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139376>