

L ờng H ọc V ị, Khóa 06MM, B ộ môn v ật li ệu và linh ki ện màng m àng,  
i ện h ọc khoa h ọc t ự nhiên TP.HCM

**CH Ế T ẠO MÀNG NITRIC COBAN B ẰNG K Ỹ THU ẬT B ẮC  
BAY B ẰNG XUNG LASER PH ẢN ỨNG (PLD)**

Check by: <http://www.mientayvn.com>



Nitric kim lo ại t ự nhiên ã tr ở nên quan tr ọng do chúng có tỉ m ệ n ồng ồng đ ồng l ớn trong công ngh ệ. Trong bài báo này, màng m àng Nitric Coban đ ược chế t ạo b ằng ph ương pháp b ắc bay b ằng xung laser ph ản ứng ( môi tr ường nit ơ) trên Silic t ự nhiên phòng. Các tính c ả màng sau khi chế t ạo đ ược xác đ ịnh t ừ các b ằng ph ương pháp Auger, ph ương quang i ện t ử tia X và ph ản t ả hao n ồng l ớn i ện t ử. Liên k ết hóa h ọc c ả  $CoN_x$  có liên quan m ột thi ết đ ến tính h ợp ph ục và nó có th ể c ả i ện khi n ồng áp su ất t ự nhiên  $N_2$ . Chúng tôi cho r ằng ph ương pháp b ắc bay này là m ột ph ương ti ện có ích cho s ố tính ch ất nh ững tính ch ất c ả Nitric Coban.

### **1. Gi ới thi ệu**

K ết khi thi ết b ả l ưu tr ữ đ ể l ưu t ử tiên c ả chế t ạo, màng m àng v ật li ệu t ự nhiên càng đ ược quan tâm. S ố thu nh ập kích th ể c ả ômen t ử l ưu tr ữ nh ững y ếu t ố thông tin nh ững là y ếu t ố then ch ết đ ể làm t ăng kh ả n ồng l ưu tr ữ c ả các thi ết b ả l ưu tr ữ. Vì v ậy, s ố i ện khi n ồng thích h ợp nh ững tính ch ất hóa h ọc và v ật lý c ả màng m àng t ự nhiên có th ể cho phép t ăng kh ả n ồng l ưu tr ữ c ả nh ững thi ết b ả l ưu tr ữ hi ện nay. Nitric kim lo ại t ự nhiên đ ược nh ận c ả nh ững s ố chú ý đ ể bi ết trong l ĩnh v ực nghiên c ứu này. Nitric t

tính các xấp vào lõi vật liệu mangan cho nam châm chất lượng cao bởi vì tính đồng nhất của chúng mạnh và dễ dàng hòa tan.

Nhiều lõi màng mỏng các sản xuất bằng phương pháp phun xạ. Tuy nhiên, các vật liệu siêu dẫn cao rất khó sản xuất bằng công nghệ này khi sử dụng nguồn năng lượng magnetron. Sử dụng vật liệu siêu dẫn làm bia phun xạ dẫn đến sản xuất hiện tượng thông ngu nhiên phía trước bia magnetron [2], dẫn đến chất lượng kém, màng không đồng nhất. Vì vậy, cần phải phát triển một kỹ thuật bay màng mỏng thay thế.

Một công nghệ chế tạo màng mỏng vật liệu siêu dẫn là kỹ thuật bay bằng xung laser (PLD). PLD các sản phẩm bay nhiều vật liệu khác nhau như kim loại, chất rắn môi, chất rắn và chất bán dẫn. Không giống như kỹ thuật phun xạ, PLD không phụ thuộc vào cấu trúc của các bay màng mỏng, vì thế thuận lợi cho quá trình chế tạo màng [4]. Trong thời gian gần đây, ngày nay thấy PLD là phương pháp thích hợp trong việc sản xuất màng đồng nhất hoặc màng đa cấu trúc. Ngày nay, công nghệ liên kết với PLD đã phát triển cho PLD trở thành phương pháp đáng tin cậy và có thể đoán trước. Mặc dù nhiều công trình nghiên cứu về phương pháp chế tạo PLD, nhưng trong thực tế sự chuyển giao công nghệ PLD cho công nghiệp còn chậm.

Mục đích của bài báo này là chứng minh rằng PLD là một kỹ thuật đáng tin cậy cho việc bay màng mỏng nitric. Để hoàn thành mục tiêu này, màng mỏng Nitric Cobalt được chế tạo bằng cách nung màng bia Co có tính khiếm khuyết sẽ có mặt các phân tử Nit.

## 2. Th nghiệm

Tất cả màng các bay thí nghiệm được thực hiện trong buồng nung màng laser, Riber LDM - 32, với quang phổ tia Auger (AES), phổ tia nhiễu xạ tia X (EELS) và các thí nghiệm quang phổ tia X (XPS). Quá

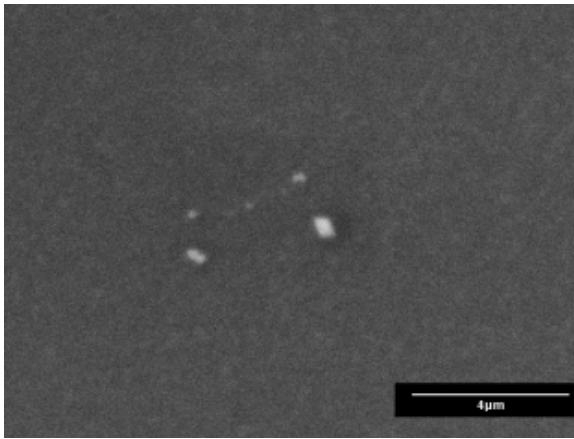
trình bốc bay hoàn thành bằng cách làm mòn bia Cobalt 99.9% trong môi trường phân tử nitơ có tinh khiết cao. Áp suất của Nitơ,  $P_N$  vào khoảng ( $1 \text{ Torr} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ )  $1 \times 10^{-9} \leq P_N \leq 1.2 \times 10^{-1}$ . Các lớp mỏng trên mặt phiến Silic pha tạp n (111), nghĩa là không có quá trình làm sạch nào. Quá trình mòn bia hoàn thành bằng máy laser excimer KrF (có bước sóng bằng 248 nm) hits trên mặt bia ở  $50^\circ \text{C}$  với pháp tuyến bề mặt. Năng lượng laser, thời gian làm việc và tần số lặp xung lần lượt là 400 mJ, 10 phút và 10 Hz, cường độ xung khoảng 6000 xung laser cho mỗi màng. Trên cơ sở xem xét sự mất mát tia laser, mật độ năng lượng tiêu thụ trên bề mặt là  $2 \text{ Jcm}^{-1}$ .

Phổ AES và EELS được thu được từ chùm tia điện tử với năng lượng tia tới bằng 3 KeV và 1 KeV. Phổ XPS thu được bằng cách sử dụng tia Mg  $K_{\alpha}$  của máy nhiễu xạ tia X với năng lượng là 1253.6 eV. Thang năng lượng đã hiệu chỉnh theo các quy chuẩn  $\text{Co}_{2p_{3/2}}$  và  $\text{Ag}_{3d_{5/2}}$  tương ứng với năng lượng 932.67 eV và 368.26 eV.

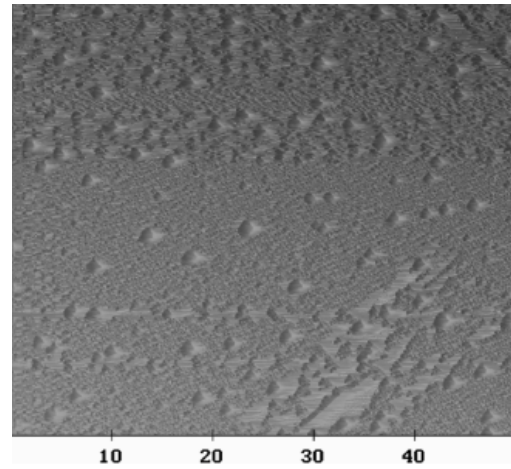
### 3. Kết quả và thảo luận

Việc phân tích XRD không cho thấy bất cứ peak đáng chú ý nào, ngoại trừ những peak liên quan tới . Ngoại lệ duy nhất là ở vị trí màng có xu hướng ở  $P_N = 0 \text{ m Torr}$ , mật độ nhiễu xạ ở  $2\theta = 51.8^\circ$ . Hiện tượng này có quy cho mặt (111) của pha Cobalt mỏng lớp pha. Độ dày của màng có giá trị bình quân khoảng 90nm ( $\pm 10 \text{ nm}$ ), chưa đạt tới hạn độ dày của màng pha còn lại của màng kết tinh. Do đó chúng tôi kết luận rằng màng mỏng Cobalt có xu hướng kết tinh trong môi trường nitơ có cấu trúc vô định hình.

Bề mặt của màng rất mịn, gần giống như phân giải của SEM, như biểu diễn trong hình 1 ở vị trí mặt lo lắng thông thường.



Hình 1: Ảnh SEM của hình cấu trúc CoN<sub>x</sub> được bay bằng cách cho laser mòn bề mặt Co trong môi trường nitơ. Trong trường hợp này màng được hình thành ở P<sub>N</sub> = 40m Torr



Hình 2: Ảnh AFM của màng mỏng trong trường hợp P<sub>N</sub> = 40m Torr

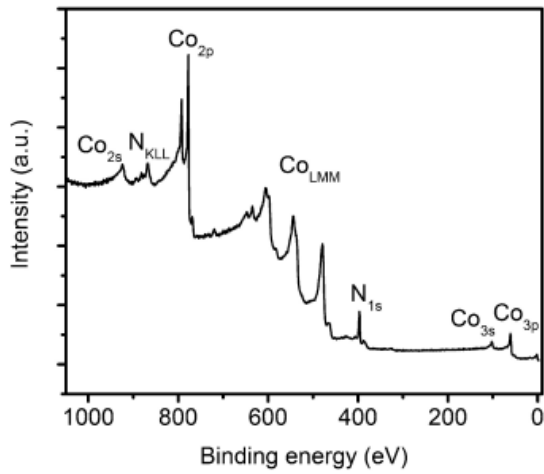
Một vấn đề ra là tác động của nhiệt độ trong quá trình bay này, ngoài việc màng được hình thành ở P<sub>N</sub> = 0 m Torr, có xu hướng các hạt lắng đọng chỉ yếu trên bề mặt màng. Ảnh AFM, hình 2, cho thấy màng có cấu trúc hạt. Các màng có độ gồ ghề vào khoảng 10% độ dày màng ( giá trị RMS, khoảng 10 nm ).

Phương pháp phân tích XPS và AES được thể hiện trên ảnh màng được mòn cho thấy hợp chất Nitric Coban không có tồn tại trong giai đoạn phát hiện của ảnh kỹ thuật này ( gần 1% nguyên tử ). Hình 1 cho thấy phổ XPS của hình cấu trúc màng mỏng Nitric Coban, đó chính là sự phát xạ quang điện từ Co và N. Năng lượng của Co và N được tính toán dựa trên đỉnh của Co<sub>2p3/2</sub> và N<sub>1s</sub> theo phương pháp truyền thống của Touggard. Thông số này được tính toán bằng kỹ thuật tương tự như mô tả trong báo cáo trước [7].

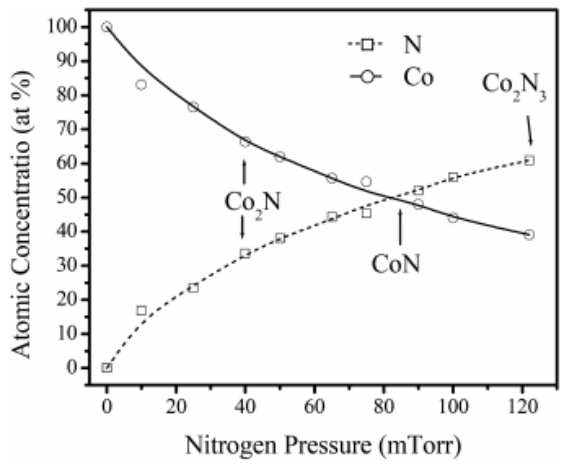
Năng lượng nguyên tử của Co và N được vẽ như một hàm theo áp suất nitơ được minh họa trong hình 2. Biểu đồ này cho thấy sự tăng dần của năng lượng N của màng với áp suất nitơ. Sự kết hợp nitơ vào Coban mòn

ch ỹ u là tuy n tính trong ph m vi 25-120 m Torr c a áp su t N. Tr ng thái tuy n tính c a ng cong N cho phép tinh ch nh h p ph c Cobal nitric b ng cách i u khi n áp su t khí nit . Tính h p ph c c a màng c s n xu t b ng PLD c thi t l p ph thu c vào áp su t khí toàn ph n. H p ph c  $\text{Co}_2\text{N}$ ,  $\text{CoN}$  và  $\text{Co}_2\text{N}_3$  c hình thành t ng ng v i các áp su t  $P_N$  b ng 40, 90 và 120 m Torr.

S ki m tra v trí peak c a các v ch  $\text{Co}_{2p3/2}$  và  $\text{N}_{1s}$  có th cho th y b t c s thay i tr ng thái hóa h c mà Co và N ph i ch u trong quá trình n mòn. V th c ng c c i c a các v ch Co và N nh m t hàm theo n ng nit t ng i,  $x = [\text{N}] / [\text{Co}]$  trong các màng cho th y s d ch chuy n d n c a các nh  $\text{Co}_{2p3/2}$  và  $\text{N}_{1s}$  ( hình 3). S d ch chuy n t ng i này không ph i là h qu c a vi c phát sinh nh ng thành ph n l c m ng i n b i vì s khác bi t v m c n ng l ng c a Co và N không cho th y m t giá tr h ng s nh hàm theo x. Do ó, nh ng d ch chuy n peak có liên quan n s thay i tr ng thái hóa h c.

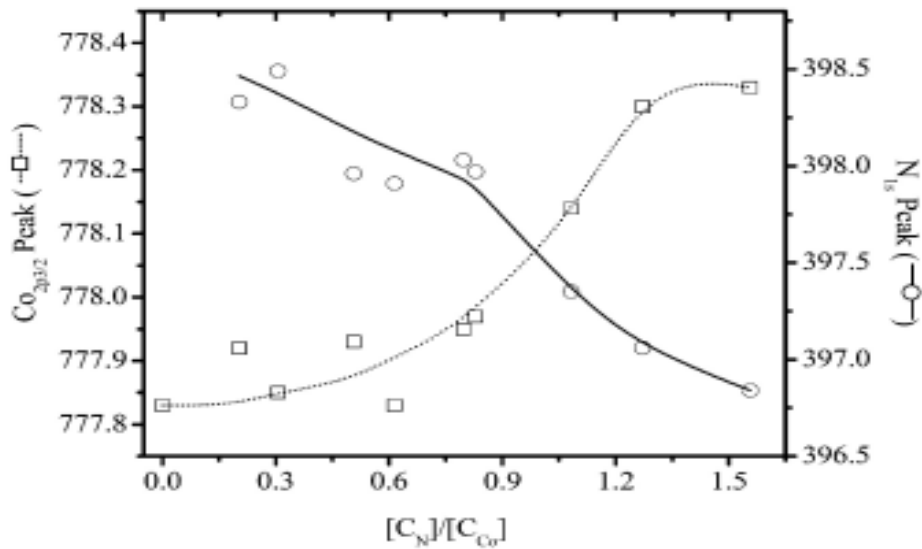


Hình 3: Ph XPS c a m t màng t ng tr ng b ng cách n mòn bia Co  $P_N = 120\text{m Torr}$



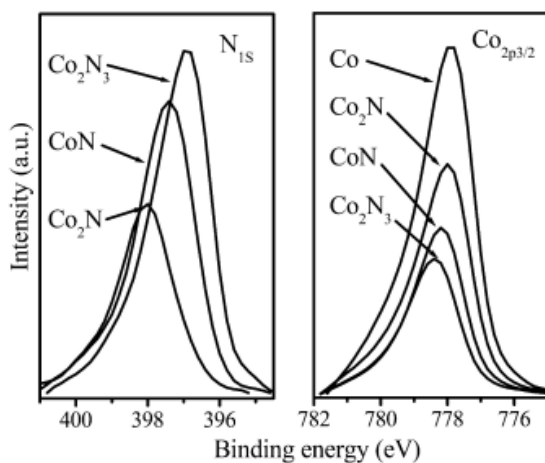
Hình 4 : N ng nguyên t c xác nh b ng XPS nh m t hàm theo áp su t nit

S thay vị trí của các peak là kết quả của sự chuyển giao điện tích giữa các nguyên tố Co và N. Nguyên tố Co có các tính ion khi x tăng, do đó chuyển chuyển liên kết của các ion  $Co_{2p_{3/2}}$  từ trạng thái trung hòa 777.8 eV, từ trạng thái có tính ion nào đó tới 778.3 eV. Trong trường hợp của các nguyên tố nit, vì vậy này chuyển vào trong màng với trạng thái ion cao hơn, quan sát thấy liên kết của các ion  $N_{1s}$  từ 398.5 đến 396.8 eV trong toàn bộ chu kỳ phân tích. Sự chuyển liên kết của các ion  $N_{1s}$  có liên quan đến việc thêm ion của N nguyên tố tiêu hao của các nguyên tố Co. Xu hướng này xuất hiện khi có thêm nhiều nguyên tố Nit chuyển vào trong màng. Các liên kết của các hợp chất của  $Co_2N$ ,  $CoN$  và  $Co_2N_3$  là 778.0, 778.2 và 778.4 eV về vị trí các ion  $Co_{2p_{3/2}}$  và 398.0, 397.4 và 396.8 eV về vị trí các ion  $N_{1s}$  (Hình 4).

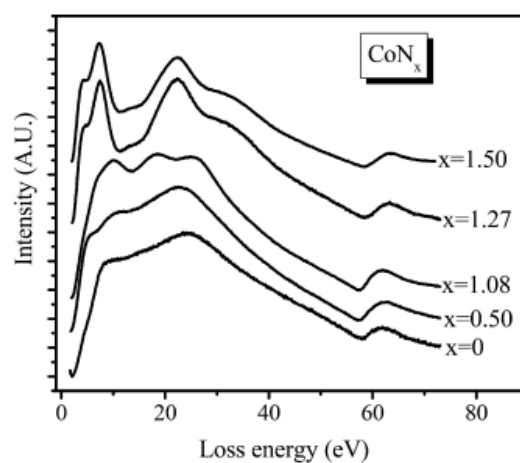


Hình 5: Vị trí peak của  $Co_{2p_{3/2}}$  (vuông) và  $N_{1s}$  (tròn) xác định XPS như hàm theo nồng độ của nit trong màng,  $x = [C_N] / [C_{Co}]$

EELS có thể cung cấp nhiều thông tin chính xác về sự thay đổi trạng thái điện tử trong chất rắn. Một sự thay đổi trong cấu trúc điện tử dẫn đến sự thay đổi mạnh mẽ trong phổ EELS. Có nhiều bài báo tập trung vào phần tiêu hao của kim loại chuyển tiếp [9], và vì Co gần đây chúng ta cũng đã nhìn thấy lý thuyết của lĩnh vực này đã có thể mở rộng rãi trên những bài báo khác [10-15], gần đây thích hợp nhất mà vẫn còn chưa sáng tỏ về Co. Hình 5 cho thấy phổ EELS của màng mỏng có chiều rộng giá trị sau:  $P_N = 0, 40, 90, 100, 120$  m Torr. Phần tiêu mát của Co kim loại cho thấy 1 peak chính ở 25-27 eV của Barbier và các công thức xếp vào loại plasmon ( $\omega_v$ ), mà cũng  $\omega_v$  có giá trị nhỏ hơn nhiều so với giá trị mong đợi từ lý thuyết đơn giản. Peak công suất ở 8-9 eV được xếp vào loại peak kiểu trạng thái kích thích. Plasmon bề mặt  $\omega_B = \omega_v / \sqrt{2}$  của tiên đoán sẽ xuất hiện ở 18-19 eV thì lại không quan sát được trong phổ. Cần chú ý rằng quy tắc  $\omega_B = \omega_v / \sqrt{2}$  chỉ đúng cho các bề mặt nguyên tử phẳng. Trong trường hợp này, màng mỏng có dạng các hạt có dạng phân bố kích thước bất định. Đây có thể là một lý do lý giải cho sự biến mất của Plasmon bề mặt. Trong trường hợp của màng  $CoN_x$ , cấu trúc tiêu hao năng lượng trong phạm vi 5 - 30 eV thay đổi mạnh mẽ, và mối liên hệ phức tạp của Coban nitric đưa vào cấu trúc tiêu hao riêng của nó. Khi năng lượng nitơ trong nitric, peak  $\omega_v$  dần chuyển dần dần về phía năng lượng thấp hơn. Vì vậy đây cho biết sự giảm trong mật độ điện tử của pha nitric.



Hình 6: So sánh nh  $N_{1s}$  và  $Co_{2p_{3/2}}$  xác nh cho  $Co_2N$ ,  $CoN$  và  $Co_2N_3$



Hình 7: Ph EELS c a màng  $CoN_x$  v i n ng nit khác nhau

#### 4. K t l u n

Tóm l i, màng m ng nitric coban c phát tri n b ng cách n mòn bia Co trong môi tr ng nit t i áp su t n n khác nhau. S khác nhau 0.5 eV và 1.5 eV trong n ng l ng liên k t t ng ng c a các electron  $Co_{2p_{3/2}}$  và  $N_{1s}$ , là b ng ch ng cho th y s ph n ng gi a N và Co ã c th c hi n hi u qu . Tính h p ph c có th c i u ch nh b ng cách thay i áp su t khí nit . Vì c ch t o các h p ph c khác nhau là kh thi. T i áp su t cao h n, tính h p ph c đ ng nh không thay i. PLD có th là ph ng th c r t có giá tr b c bay nitric c a v t li u s t t , là m t ph ng ti n i u ch nh tính ch t c a v t li u c s n xu t.



---

\*\* Corresponding Author: Tel: +52 8183294030, e-mail: egperez@fcfm.uam.mx

1. S.T. Oyama In *The chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, S.T. Oyama (ed) (Blackie Academic & Professional: London, 1996) 107.
2. H. Asahara, T. Migita, T. Tanaka, and K. Kawabata, *Vacuum* **62** (2001) 293.
3. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Chrisey DB, Hubler GK (eds) (John Wiley: New York, 1994).
4. J. Shen, Zheng Gai, and J. Kirschner, *Surf. Sci. Rep.* **52** (2004) 163.
5. A.G. Jenner, J.P. Hayes, L.A. Stone, H.V. Snelling, and R.D. Greenough, *Appl. Surf. Sci.* **138-139** (1999) 408.
6. H. Sankur, J.T. Chueng, and W.J. Gunning, *J. Appl. Phys. A* **47** (1988) 271.
7. G. Soto, J.A. Diaz, R. Machorro, A. Reyes-Serrato, and W. de la Cruz, *Mat. Letters* **52** (2002) 29.
8. A. Perrone, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 2163.
9. D.L. Misell and A.J. Atkins, *Phil. Mag.* **27** (1973) 95.
10. K.L. Ngai, E.N. Economou, and M.H. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 61.
11. J.W. Gadzuk, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 1267.
12. D.M. Newns, *Phys. Lett. A* **28** (1972) 341.
13. R.H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106** (1957) 874.
14. R.A. Ferrell, *Phys. Rev.* **111** (1958) 1214.
15. E.A. Stern and R.A. Ferrell, *Phys. Rev.* **120** (1960) 130.
16. A. Barbier, P. Ohresser, V. Da Costa, B. Carriere, and J.-P. Deville, *Surf. Sci.* **405** (1998) 298.
17. G. Soto, W. De La Cruz, F.F. Castellón, J.A. Díaz, R. Machorro, and M.H. Farias, *Appl. Surf. Sci.* **214** (2003) 58.