

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ TP.HCM  
KHOA VẬT LÝ  
BỘ MÔN VẬT LÝ NGUYÊN DẪN

[www.mientay.vn.com](http://www.mientay.vn.com)

BÀI TẬP

SỰ THAY ĐỔI TÍNH CHẤT QUANG – ĐIỆN  
CỦA MÀNG  $ZrN_x$  THEO THÀNH PHẦN  
NITRIT

GVHD: TS. Lê Trần  
HVTH: Lê Thị Lê

Tp.HCM Tháng 5/2010

## I. Giới thiệu

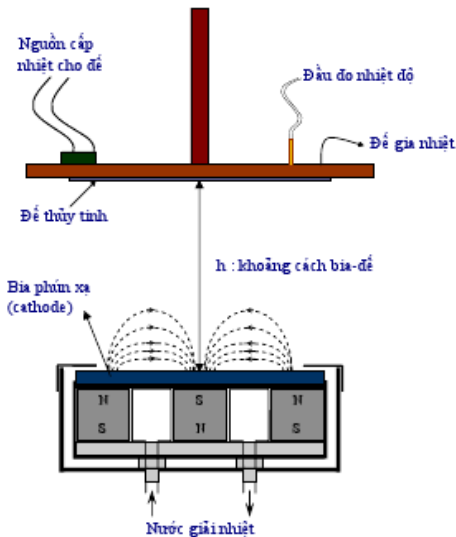
Màng hợp chất của Nitride và các kim loại như Titan, Crom, Zirconium, thường được dùng làm lớp phủ bảo vệ chống mài mòn và ăn mòn. Hơn nữa, chúng cũng sử dụng rất nhiều trong quang học và trang trí. ZrN thì hiện nay được thu hút sự quan tâm nhiều: có độ cứng cao, điểm nóng chảy cao, và khả năng chống ăn mòn cao. Thuộc tính quang học và các đặc tính của chúng phụ thuộc vào thành phần Nitơ. ZrN là hợp kim kim loại vàng có màu vàng. Và được xem là pha nhiệt động học ổn định. Hợp chất Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là pha gibbsite, nó cách ly và tăng cường các chất ô nhiễm môi trường.

Trong phần này, chúng ta khảo sát về tính chất quang học của màng phủ ZrN<sub>x</sub> được chế tạo bằng phương pháp phản ứng phun x magnetron trong dải rỗng các hợp phần hóa học (0,81 < x < 1,35). Hàm số môi trường được phân tích bằng phương pháp quang học bằng cách sử dụng mô hình dao động Drude-Lorentz.

## II. Thử nghiệm

### 1. Tạo màng

- Màng ZrN<sub>x</sub> có độ dày khoảng 1000nm được tạo ra bằng phương pháp phun x magnetron RF trong môi trường chân không cao.

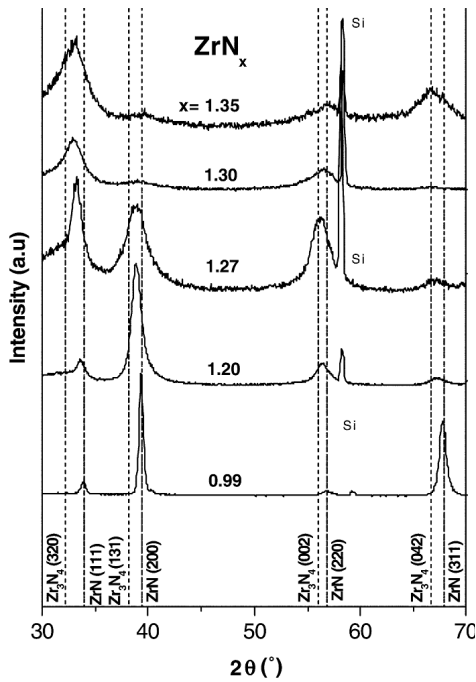


- Áp suất khoảng  $10^{-5}$  Pa trước khi nạp các khí phun x là Ar và Nito.
- Chất lượng tinh khiết của Zr tinh khiết 99,99% cũng sử dụng làm vật liệu bia.
- Công suất tần số RF là 100W
- Khoảng cách bia – đế là 100mm
- Quay mâm xoay ngược chiều kim đồng hồ
- Áp suất tổng cộng cố định là 0,4Pa, áp suất riêng phần của Nito cố định 3-75% áp suất tổng cộng màng phủ có thành phần Nitơ khác nhau.
- Nhiệt độ cố định  $373 \pm 20K$  trong suốt quá trình phủ.
- Các chất nền cũng sử dụng như silicon hoặc thạch anh

### 2. Các phép đo xác định tính chất màng

- Độ dày của màng được đo bằng profilometry
- Cấu trúc tinh thể được phân tích bằng nhiễu xạ tia X bằng tia bước sóng  $K\alpha$  của đồng với góc tới là khoảng  $4^\circ$
- Phương pháp  $\sin^2\psi$  được áp dụng để xác định thông số màng: ứng suất (stress) và ứng suất tự do (stress-free)
- Phương pháp EPMA (Electron probe microanalysis) hoặc XPS để xác định thành phần hóa học của màng. Trong phương pháp này điện áp gia tốc là 8KV, dòng tia là 10nA cho màng dày 1000nm, góc xuyên sâu của dòng electron là khoảng 35% chiều dày màng
- Các hằng số quang học được xác định bằng phương pháp dùng phương pháp ellipsometry với dãy bước sóng photon từ 1,5-5,0 eV

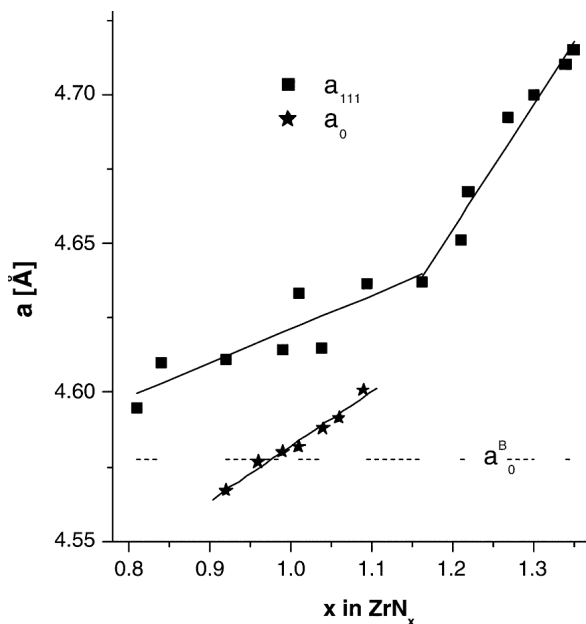
**III. Kết quả và thảo luận**  
**1. Cấu trúc và hình thái học**



Hình 1: Nhiễu xạ tia X của màng  $ZrN_x$  với  $x$  thay đổi

Nhiễu xạ tia X của các mẫu được thể hiện trong hình 1. Khi  $0,81 \leq x \leq 1,19$  tất cả các màng đều có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt. Ngược lại khi  $1,20 \leq x \leq 1,35$  tín hiệu nhiễu xạ X có sự thay đổi. Khi  $x$  tăng thì nhiễu xạ mặt (200) chiếm ưu thế và cường độ giảm, đồng thời xuất hiện nhiễu xạ nhiễu xạ mặt lập phương tâm mặt (111) và (311). Điều này chứng tỏ rằng đã có sự thay đổi quan trọng về cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt khi thành phần Nitơ tăng trên  $x = 1,2$ . Với  $x \geq 1,3$  các nhiễu xạ mặt lập phương tâm mặt (320) và (042) của  $Zr_3N_4$  có cấu trúc trực giao.

Hình 2 biểu diễn hình ảnh sự thay đổi tính toán dựa trên mặt phẳng nhiễu xạ (111) và hình ảnh sự thay đổi dựa trên mặt phẳng nhiễu xạ (200) như một hàm của hàm lượng Nitơ.



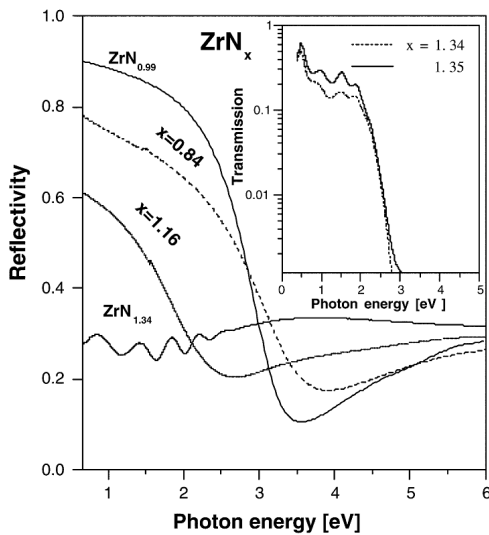
Hình 2: Sự thay đổi hình ảnh sự thay đổi tính toán khi thay đổi thành phần Nitơ

$x \leq 1,2$ :  $x$  tăng thì  $a_{111}$  và  $a_0$  tăng do nút khuyết Nitơ trong màng  $ZrN_x$

$x > 1,2$ :  $a_{111}$  tăng mạnh do hình thành nút khuyết Zr và không còn cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt

## 2. Tính chất quang

Phản xạ của màng thể hiện trên hình 3

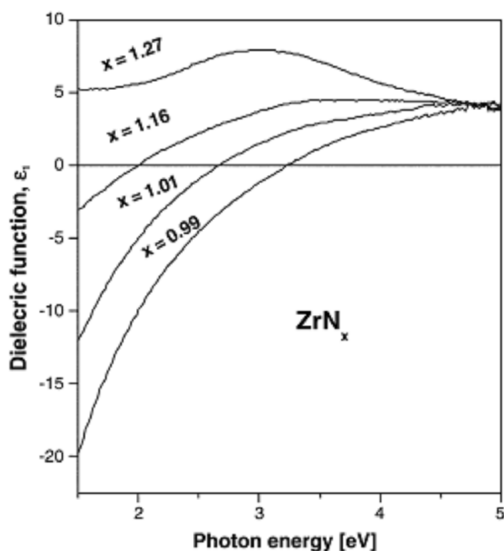


Hình 3: Phản xạ của màng  $ZrN_x$  với  $x = 0,84; 0,99; 1,16; 1,33$ . Đường bên trong là phản xạ qua của màng  $ZrN_x$  với  $x > 1,3$

Màng  $ZrN_{0,99}$  có hệ số phản xạ cao nhất vùng năng lượng photon thấp. Hệ số phản xạ thấp nhất của  $ZrN_{0,84}$  là 0,18 tại năng lượng photon là 3,94 eV; của  $ZrN_{1,16}$  là 0,2 tại năng lượng photon là 2,67 eV. Kết quả này phù hợp với báo cáo trước ở dãy giá trị hệ số phản xạ như là từ 0,1 tới 0,16 khi năng lượng photon từ 3,5 tới 4,0 eV. Phản xạ của màng  $ZrN_{1,34}$  không có tính phản xạ kim loại và các vân giao thoa cho thấy nó thể hiện tính in môi khi năng lượng photon tăng tới 2,6 eV.

Trong hình 3 có phản xạ qua của 2 màng  $ZrN_x$  với  $x > 1,3$ , nó cho thấy hình ảnh phản xạ quang học khoảng 2,7-3 eV và hình ảnh phản xạ qua giảm 20-60% tại vùng khi kết thúc vùng năng lượng.

Trong trường hợp màng  $ZrN_x$  với  $0,81 \leq x \leq 1,29$ , màng không trong suốt, hệ số phản xạ có obng phương pháp ellipsometry với dãy năng lượng từ 1,5 - 5,0 eV. Nhiệm vụ này đóng vai trò như nhiệm vụ của vô hướng cho ellipsometry, cung cấp trực tiếp hàm in môi  $\epsilon(w) = \epsilon_1 + i\epsilon_2(w)$  của màng mà không cần đóng góp của Si. Phần thực  $\epsilon_1$  của hàm in môi có biểu diễn hình 4 như một hàm của năng lượng photon cho các  $ZrN_x$  khác nhau.



Hình 4: Phần thực của hàm in môi  $\epsilon_1$  của màng mỏng  $ZrN_x$  như một hàm của năng lượng photon.

Hàm  $\epsilon_1$  trong môi trường và phản xạ của kim loại được tính xem như tổng góp của sự chuyển động của electron trong vùng năng lượng vùng con mô tả bởi hàm Drude và dao động Lorentz:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_p} + \sum_k \frac{\omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\Gamma_k \omega}$$

Hàm Drude mô tả sự chuyển động của electron plasma  $\omega_p$  và yếu tố tắt dần  $\Gamma_p$ . Tần số plasma liên hệ với mật độ electron tự do  $N^*$ :

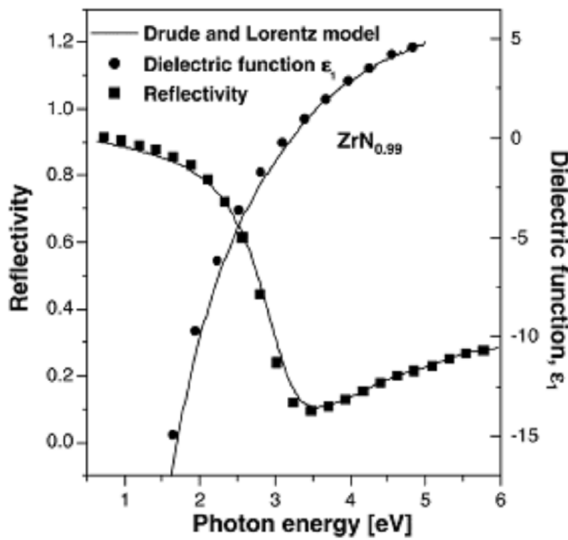
$$N^* = \frac{\epsilon_0 m_e \omega_p^2}{e^2}$$

$m_e$ : khối lượng của electron

$e$ : điện tích của electron

$\Gamma_p$  liên hệ với thời gian tán xạ  $\tau$  bởi biểu thức:  $\Gamma_p = \hbar/\tau$

Mô tả tính phản xạ của kim loại bằng các hàm  $\epsilon_1(\hbar\omega)$  và hệ số phản xạ  $R(\hbar\omega)$  cho bề mặt màng  $ZrN_{0.99}$  thể hiện trên hình 5

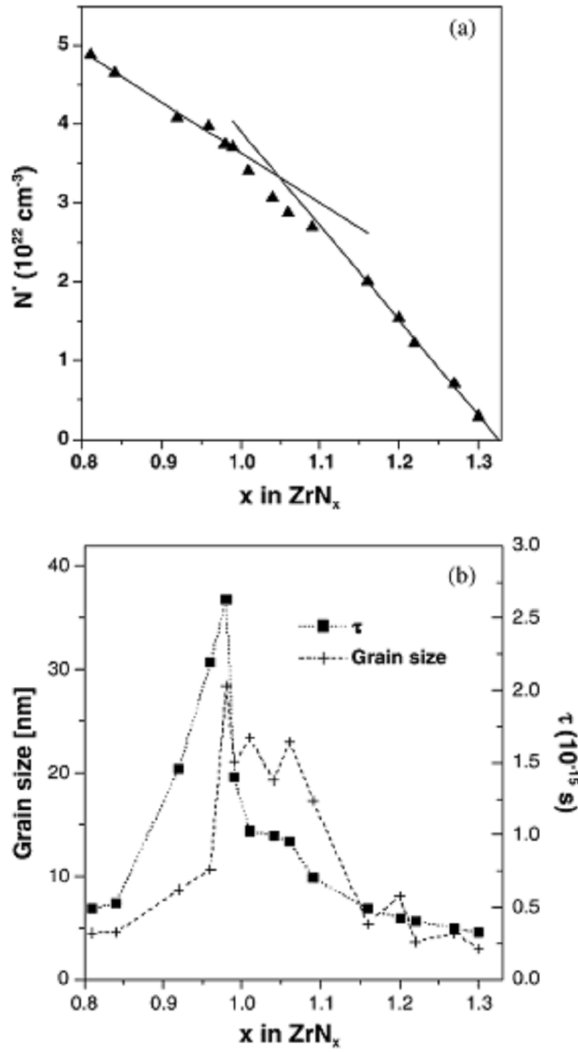


Hình 5: Phản xạ của hàm  $\epsilon_1$  trong môi trường và phản xạ dựa trên mô hình Drude-Lorentz của màng mỏng  $ZrN_{0.99}$

đặc trưng của mô hình Drude-Lorentz với năng lượng photon bị nhiễu loạn từ 0.5-6.5 eV, trong khi hình vuông và hình tròn thể hiện hệ số phản xạ và hàm  $\epsilon_1$  trong môi trường. Ta thu được kết quả tính toán về các

màng  $ZrN_x$  khác. Kết quả từ hàm Drude-Lorentz ta có thể xác định mật độ electron tự do:  $N^* = N \frac{m_e}{m^*}$ ,

xác định tần số plasma  $\omega_p$  và thời gian sống của electron tự do (hình 6).



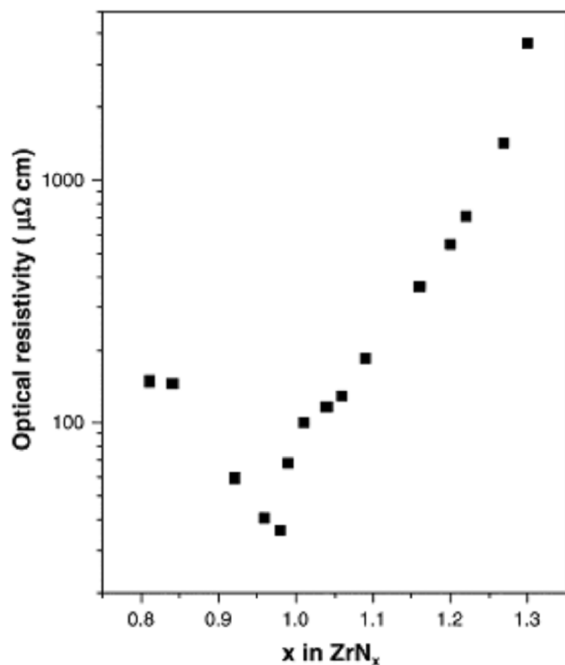
Hình 6: a) mật độ electron hiệu dụng  $N^*$

b) Thời gian tán xạ  $\tau$  thu được từ phân tích quang học và kích thước hạt bằng phương pháp XRD cho màng  $ZrN_x$  như một hàm của thành phần nitơ

Trong hình 6a chú ý rằng electron tự do hiệu dụng trung bình của  $ZrN_x$  là  $N^* = 3,7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Khi  $x$  tăng từ 1-1,29 thì  $N^*$  giảm còn  $2,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  trong khi  $N^*$  tăng tới  $4,88 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  và giảm ở  $ZrN_{0.81}$ .

Sự khác nhau của tính chất quang học như một hàm thành phần hóa học của  $ZrN_x$  có thể chỉ ra những thay đổi trong dãy cấu trúc

Hình 6b: thời gian tán xạ  $\tau$  như một hàm của  $x$  trung bình, nó phụ thuộc mạnh vào thành phần của  $x$ , đặc biệt trong vùng lân cận  $x=1$ . Trong dãy thành phần này có sự liên hệ mạnh mẽ đáng chú ý là thời gian tán xạ  $\tau$  và kích thước hạt suy ra từ nhiễu xạ tia X. Sự phụ thuộc mạnh mẽ này chỉ ra rằng thông số màng có ảnh hưởng đến thời gian tán xạ. Vì vậy, người ta có thể tìm ra các thuộc tính quang học  $\rho_{opt} = m_e / (N^* \tau e^2)$ , người ta có thể tìm ra các thuộc tính quang học (hình 7), điều này cho thấy rằng  $ZrN_x$  có thể được mô tả như một kim loại d



Hình 7: *Điagramm zur optischen Widerstandsfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der ZrN<sub>x</sub>-Schichten mit Nitridanteil*

#### IV. K T L U N

Thu c tính quang h c c a màng ZrN<sub>x</sub> c nghiên c u nh m t hàm c a thành ph n Nitro (0,81 ≤ x ≤ 1,35). Hàm i n môi c suy ra t ph elipsometry, và h s ph n x quang h c c phân tích b i n ng l ng plasma  $\hbar\omega_{sp}$  và n ng l ng ph n x nh nh t  $\hbar\omega_{min}$  c a n ng l ng photon. S t p trung c a h t t i i n gi m m nh khi t ng thành ph n Nitro. M i liên h gi a x và N\* ho c  $\omega_p^2$  thu c t d ãy 0,8 ≤ x ≤ 1 và 1 ≤ 1,3 có th c s d ng c l ng thành ph n hóa h c c a nh ng màng này.