

## MẠ NANO

### PHẦN II - CHẾ TẠO MÀNG TỪ CỨNG FePt TRÊN ĐỂ n-Si

Đến Tòa soạn 24-10-2006

NGÔ QUỐC QUYÊN<sup>1</sup>, PHẠM TRUNG SẢN<sup>2</sup>, NGUYỄN CHÂU<sup>3</sup>, ĐẶNG MINH HỒNG<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>3</sup>Trung tâm Khoa học vật liệu, Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội

#### SUMMARY

*FePt thin films are used as hard magnetic materials of high density in data storage and recording media as well as in microelectromechanical systems (MEMS). The film layers can be range from submicron to nm-range thickness. There are many expensive procedures to deposit and integrate magnetic materials into electronic processing systems such as sputtering, epitaxy etc but the increasing demands for the development of cost-effective processes are always a problem of today. Pulse plating is well-known as powerful techniques recently succeed in the electrodeposition of nanostructured magnetic films - so called "nanoplatinng", which can be compatible with other vacuum or vapor deposition techniques. In this paper, we show the electrodeposition film from a single electrolyte containing  $Fe^{2+}$  and  $Pt^{4+}$  that can be controlled exactly by pulse plating parameters. The magnetic properties of obtained films have been examined in dependence on the film composition, film thickness as well as annealing conditions. By heat treatment (550 - 650°C), the transition from fcc-FePt to fct-FePt was observed and has resulted in the increasing the coercivity.*

#### I - MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, hợp kim FePt được đánh giá như là một vật liệu từ cứng hấp dẫn hơn hẳn các hợp kim Co hai nguyên và ba nguyên quen thuộc [1, 3] về một số tính chất từ quan trọng như độ kháng từ ( $H_C$ ), hằng số dị hướng từ tinh thể ( $K_C$ ), độ từ dư ( $M_r$ ), tích năng lượng từ  $(MH)_{max}$  ... đặc biệt khi được chế tạo ở dạng màng mỏng, dự kiến sử dụng trong lĩnh vực ghi từ mật độ siêu cao trong tương lai hoặc để chế tạo các micro nam châm vĩnh cửu trên cơ sở vật liệu tổ hợp nano cho công nghệ MEMS. Cũng như phần lớn các vật liệu tiên tiến khác, lúc đầu thường được chế tạo bằng các phương pháp lắng đọng vật lý trong chân không cao (MBE, phún xạ tần số Rf, lắng đọng lase xung),

song để đáp ứng sự phát triển nhanh chóng của công nghệ tiểu hình hóa như MEMS, thì giá thành vật liệu dù là quý hiếm như hợp kim Pt sẽ không đáng kể so với giá thành công nghệ chế tạo. Vì vậy nhiều phương pháp chế tạo đơn giản nhưng khá hiệu quả ngày càng được chú ý như kỹ thuật tổng hợp hóa học ướt [4] dựa trên cơ sở "phản ứng khử polyol" của các muối cơ kim loại cùng tên để tạo ra tập hợp hạt đơn phân tán FePt kích thước nano tráng trên các đế thích hợp, hoặc còn đơn giản hơn nữa là kỹ thuật kết tủa điện hóa [2, 3, 5, 6] - gọi tắt mạ nano như đã áp dụng thành công trong công bố ở phần I [7].

Trong phần này, chúng tôi trình bày một số kết quả bước đầu về việc chế tạo màng mỏng từ cứng FePt trên đế n-Si từ một dung dịch duy nhất chứa ion  $Pt^{4+}$  và  $Fe^{2+}$  bằng phương pháp mạ

xung dòng.

## II - THỰC NGHIỆM

Dung dịch mạ có thành phần cơ bản như sau:  $H_2[PtCl_6]$  1 mM/l;  $FeSO_4 + FeCl_2$  0,1 M/l;  $Na_2SO_4$  0,525 M/l và phụ gia ức chế oxy hóa  $Fe^{2+}$ . Hóa chất sử dụng có độ tinh khiết PA, hòa tan trong nước cất hai lần, pH được điều chỉnh 3 - 3,5 bằng HCl. Để n-Si được làm sạch và chuẩn bị như [7] và phủ Cu lót trước khi mạ.

Việc đồng kết tủa  $Pt^{++}$  và  $Fe^{2+}$  gặp những khó khăn nhất định. Thật vậy, điện thế kết tủa của Pt từ dung dịch  $[Pt^{++}]$  1 mM/l khoảng +0,816 V (NHE) dương khá xa so với Fe từ dung dịch  $[Fe^{2+}]$  0,1 M/l khoảng -0,468 V (NHE). Vì vậy việc chọn chế độ mạ xung dòng để điều khiển quá trình đồng kết tủa thuận lợi hơn chế độ mạ xung thế [2]. Ngoài ra để đảm bảo quá trình đồng kết tủa sau vùng dòng giới hạn của ion  $Fe^{2+}$ , dung dịch mạ được chọn với tỷ lệ  $[Fe^{2+}]/[Pt^{++}] \approx 100$  là thích hợp với điều kiện xung dòng, không khuấy và nhiệt độ phòng. Như vậy, quá trình kết tủa của Pt hoàn toàn do khuếch tán quyết định. Bể mạ được nối với hệ điện hóa đa chức năng IM6e (Zahner, Đức), tiến hành ở chế độ xung dòng catot hình chữ nhật chọn xuất phát  $i_1 = 0$  mA/cm<sup>2</sup>,  $t_1 = 0,2$ s sau đó nhảy lên nấc  $i_2 = 6$  mA/cm<sup>2</sup>,  $t_2 = 1$ s. Số chu kỳ lặp lại của xung là 200 (mẫu  $M_1$ ) và 40 (mẫu  $M_2$ ). Đáp ứng điện thế điện cực khi xung dòng đi qua hệ điện phân cũng là dao động hình chữ nhật tương ứng giữa +0,8V đến -1,0V (SCE).

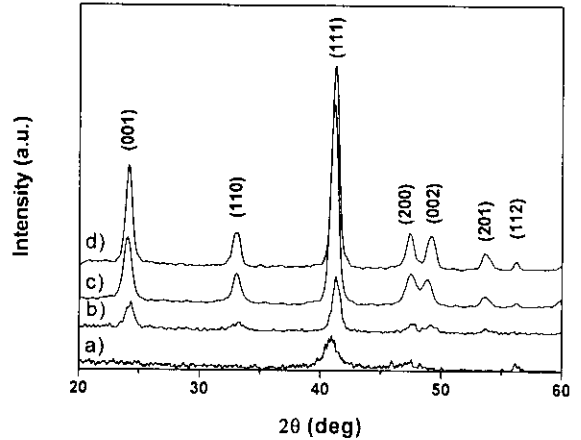
Thông thường thì màng hợp kim FePt chế tạo xong bằng phương pháp vật lý (rf - sputtering) có cấu trúc mất trật tự fcc (lập phương tâm mặt) chưa có đặc trưng từ cứng (đường cong từ trễ M-H với độ kháng từ  $H_C$  còn rất thấp), chỉ sau khi ủ nhiệt ( $T_u \sim 500 - 700^\circ C$ ) mới chuyển thành pha trật tự fct (tứ diện tâm mặt - còn gọi là cấu trúc  $L1_0$ ) điển hình từ cứng với độ kháng từ  $H_C$  vượt trội. Chúng tôi muốn kiểm nghiệm xem màng kết tủa bằng phương pháp điện hóa trong điều kiện có thoát  $H_2$  kèm theo có cải thiện quá trình chuyển pha fcc  $\leftrightarrow$  fct không? Phân tích cấu trúc và độ dày của màng được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D-5005 với tia  $CuK_2$ ,  $\lambda = 1,54056$ ). Hình

thái học và thành phần hóa học của hợp kim được xác định bằng kính hiển vi điện tử SEM có phân tích EDX (SEM 5410LV, Jeol). Các tính chất từ được đo trên từ kế màng rung (VSM).

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của mẫu  $M_1$  (dày 117 nm) khi chưa ủ nhiệt (3a) và ủ nhiệt (3b - 550°C; 3c - 600°C và 3d - 650°C) cho thấy trạng thái kết tủa vô định hình ban đầu đặc trưng fcc với pic (111) duy nhất ( $\text{độ } 2\theta \sim 40,8^\circ$ ) chuyển sang pha tinh thể khi nhiệt độ ủ tăng dần từ 550°C - 650°C với các pic fct (001), (110), (111), (200), (002), (201), và (112). Tỷ số pic (001) / pic (002) được xem là đặc trưng của độ trật tự hóa học  $L1_0$  [8] của từ cứng FePt liên quan đến đặc tính từ tăng vọt.

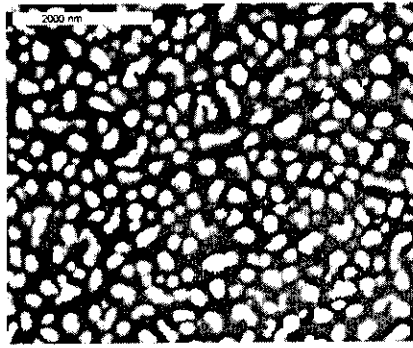
Các kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của mẫu  $M_2$  (dày 87 nm) theo nhiệt độ ủ tương tự hoàn toàn trùng với mẫu  $M_1$ .



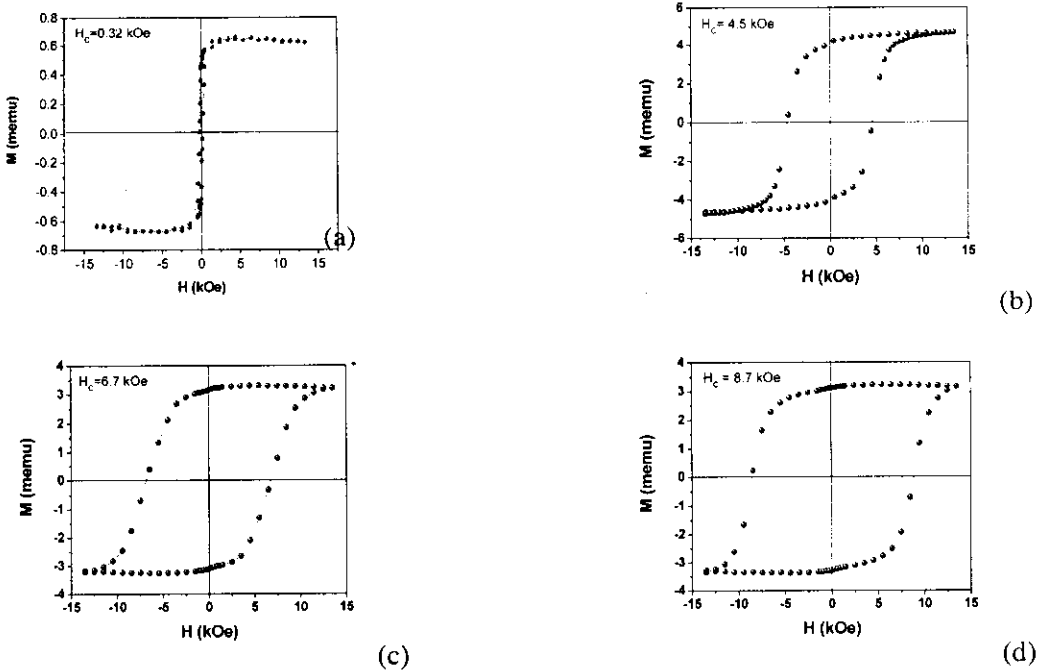
Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của màng  $Fe_{55}Pt_{45}$  (dày 117nm); (a) sau kết tủa, (b) ủ 550°C, (c) ủ 600°C, (d) ủ 650°C

Hình 2 trình bày ảnh SEM về hình thái phân tán của hạt từ cứng  $Fe_{55}Pt_{45}$  trên nền sau khi ủ 600°C.

Hình 3 trình bày sự phát triển của đường cong từ trễ "M-H" của mẫu  $M_1$  theo các chế độ ủ a, b, c, d tăng dần, cho thấy độ từ kháng  $H_C$  đạt cao nhất ở 650°C với  $H_C = 8,7$  kOe. Còn  $H_C$  của mẫu  $M_2$  ở 650°C xác định được là 11,52 kOe.



Hình 2: Ảnh SEM về hình thái phân tán của hạt từ cứng Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> trên nền, ủ T<sub>a</sub>= 650°C



Hình 3: Giá trị H<sub>C</sub> của Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> (a) sau khi kết tủa, (b) ủ 550°C, (c) ủ 600°C, (d) ủ 650°C

Bảng 1: Các thông số mạ xung dòng và tính chất từ cứng của màng FePt

Mẫu	Xung dòng i <sub>2</sub> (t <sub>2</sub> )	Số chu kỳ	Chiều dày màng, nm	Thành phần màng	Tính chất từ cứng H <sub>C</sub> (ở T <sub>a</sub> )
M <sub>1</sub>	6 mA/cm <sup>2</sup> (1s)	200	117	Fe <sub>55</sub> Pt <sub>45</sub>	8,7 kOe (650°C)
M <sub>2</sub>	6 mA/cm <sup>2</sup> (1s)	40	87	Fe <sub>58</sub> Pt <sub>42</sub>	11,52 kOe (650°C)

#### IV - KẾT LUẬN

Tuy chưa có điều kiện nghiên cứu hệ thống về mối quan hệ ảnh hưởng của chế độ điện phân

đến cấu trúc, thành phần hóa học và biến thiên tính chất từ cứng của màng, song những kết quả thu được trình bày ở bảng 1 cho phép rút ra những kết luận định hướng phù hợp với các tác

giả khác [1] như sau:

Chế độ mạ xung dòng ở nồng độ dung dịch mạ nói trên cho phép khống chế thành phần hợp kim FePt trong khoảng 40 - 65% nguyên tử Fe (vì pha  $\gamma_3$ -FePt hình thành có thành phần Fe ~ 45 - 67% nguyên tử Fe [3]).

Sự chuyển pha fcc  $\leftrightarrow$  fct xảy ra ở nhiệt độ ủ  $T_a = 550 - 650^\circ\text{C}$  và tối ưu ở  $T_a = 650^\circ\text{C}$ .

Độ kháng từ của màng FePt tăng từ  $H_c = 8,7$  kOe (mẫu  $M_1$ ) lên 11,52 kOe (mẫu  $M_2$ ) khi giảm độ dày kết tủa từ 117 nm xuống 87 nm. Giá trị  $H_c = 11,52$  kOe đã vượt kết quả đạt được ở [1].

*Các tác giả cảm ơn sự hỗ trợ tài chính của chương trình NCCB cho đề tài, mã số 53.04.02 (2004-2005) cũng như sự hợp tác có hiệu quả của các tập thể nghiên cứu cùng đứng tên.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. W. Judy; K. Nobe et al. Int. Symp. on magnetic materials, processes and devices. Proc. Electrochem. Soc. (2000).
2. M. Uhlemann et al. Highlights, P. 39 - 42 (2003).
3. S. Z. Chu et al. J. Electrochem. Soc. 152, 1, C42 - C47 (2005).
4. S. Sun et al. a) Scienc Vol 287, P. 1989 (2000); (b) Nano letters Vol. 3, No. 12, P. 1647 - 1649 (2003).
5. Ngô Quốc Quyền và nnk. Tuyển tập báo cáo hội thảo khoa học chuyên ngành hóa vô cơ - Giai đoạn 2004 - 2005, Hà Nội, 11-2005, Tr. 27 - 36.
6. D. M. Hong, N. Chau, P. T. San, N. Q. Quyen, V. V. Hiep. Proceeding of the 8<sup>th</sup> German - Vietnamese Seminar on Physics and Engineering-Erlangen (CHLB Đức), 03-08, April, 2005.
7. Ngô Quốc Quyền, Nguyễn Thị Quỳnh Anh, Phạm Trung Sản, Trương Anh Khoa. Tạp chí Hóa học, T. 44 (1), Tr. 62 - 66 (2006).
8. T. Pauport, D. Lincot: Appl. Phys. Lett., 75, P. 3817 (1999).