

1996-08-28

Electrodeposition of Cu-Co Multilayer Thin Films

Jiangyun Xue

Jixun Wu

Dejun Yang

Recommended Citation

Jiangyun Xue, Jixun Wu, Dejun Yang. Electrodeposition of Cu-Co Multilayer Thin Films[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(3): 274-278.

DOI: 10.61558/2993-074X.1335

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss3/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电化学方法制备铜钴纳米多层膜^①

薛江云* 吴继勋 杨德钧

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

摘要 采用旋转圆盘电极、双脉冲电位法从单一的含有铜离子和钴离子的镀液中电沉积Cu-Co 纳米多层膜,并用TEM、AES和X-射线衍射研究镀层的形貌和组成.结果表明:多层膜结构为纯铜和含有少量铜的铜钴合金层交替组成.铜在钴层中的含量,随镀液中的铜含量的增大和转速的提高而提高.

关键词 电沉积,铜钴合金,纳米,多层膜

60年代以前,磁性薄膜存储元件主要为单层结构磁性材料,其所必须解决的问题是:在记忆-读出的正反操作过程中,记忆状态会立即消失.此种现象称为潜没(CREEP).如将记忆元件做成多层膜结构则可能实现非破坏读出记录方式^[1].

由磁性层和非磁性层组成的人工调制多层膜,由于每层的厚度可小到与电子的德布洛意波长同一数量级(大约为几~几十纳米),则材料的某些性能就会发生改变,因而具有与通常大块材料和薄膜材料不同的特性.如:巨磁阻效应,磁性层间的耦合及振荡,易磁化方向的改变等^[2,3],这在近期内已引起广泛的重视,它不但在磁性理论研究上有重大意义,而且在应用上(如:提高磁记录密度,制作高性能的磁敏器件等)有良好的应用前景.

目前,磁性多层膜的制备主要是采用气相沉积、磁控溅射、分子束外延(MBE)^[4~6]等技术,本文采用电沉积法从同一电解槽制备Cu-Co多层膜取得成功.

1 实验方法

1.1 实验装置

实验装置采用旋转圆盘铜电极作阴极,表面积为2 cm²,阳极为白金,面积为4 cm².用双脉冲电位(流)法镀覆,其中第一个电位较低,用于镀铜.第二个电位较高,用于镀钴.双脉冲电位由计算机控制系统和Solartron 1286恒电位仪输出,铜的沉积电位为-550 mV(vs. SCE),钴的沉积电位为-1 100~-1 400 mV(vs. SCE).

1.2 镀液体系

镀液组成和工艺规范见表1,试剂均采用分析纯和蒸馏水配制而成.

1.3 电镀工艺

试样用水砂纸打磨到1000#后,机械抛光,然后电化学除油,化学浸蚀,光亮浸蚀后镀覆.

① 本文1996-01-22收到,1996-04-09收到修改稿: 冶金部腐蚀与磨损开放实验室资助项目

表1 镀液的组成和工艺规范

Tab. 1 Composition of electrolyte

| 组 成 | 含量 |
|---|------------|
| CuSO ₄ · 5H ₂ O (mol/L) | 0.003~0.01 |
| CoSO ₄ · 7H ₂ O (mol/L) | 0.35 |
| 添加剂 (ml/L) | 40~70 |
| T (°C) | 20~30 |
| pH | 5~7 |

1.4 极化曲线测量和结果分析

实验中使用美国EG&G公司M273恒电位仪测量阴极极化曲线,采用动电位扫描法,扫描速度为1 mV/sec. 镀层相分析采用日本理学D/MAX-RB型X光衍射仪(铜靶),镀层成分与深度分布分析用PHI-610型俄歇扫描探针仪. TEM的试样制备用超薄切片技术.

2. 结果与讨论

2.1 阴极极化曲线

阴极极化曲线测试结果表明:电镀时,铜的沉积明显受扩散控制,其极限电流密度随铜含量的增加而增大,随转速的提高而增大,铜的加入并不改变钴的极化行为. 铜的析出电位为-0.4 V左右. 钴的析出电位为-0.75 V左右.

2.2 影响钴层中铜含量的因素

铜在钴层中含量的影响因素主要有如下三方面:首先钴层中铜含量随镀液中铜浓度的增加而相应提高,关系式为^[7]

$$X_{Cu} = D_{Cu}C_{Cu} / (D_{Cu}C_{Cu} + D_{Co}C_{Co}) \quad (1)$$

D_{Cu} 、 D_{Co} 、 C_{Cu} 、 C_{Co} 分别代表铜和钴的扩散系

数与本体浓度. 如式,为降低钴层中铜的含量,获得良好层状结构,应尽可能减小镀液中的铜浓度. 本实验限制铜的浓度为:0.003 mol/L. 其次是电极的转速和高电位(流)脉冲,在恒定的高电位(流)脉冲下沉积钴时,铜也共沉积,其沉积电流(密度)即极限扩散电流(j_{Cu}). 对旋转圆盘电极,有^[8]

$$j_{Cu} = 1.24 F D_{Cu}^{2/3} \omega^{1/2} V^{-1/6} C_{Cu}$$

F : 法拉第常数 ω : 角速度

可见,钴层中铜的含量应与电极转速的平方根成正比(见图2). 再者,图3示出:钴层中铜含量的倒数与高电流脉冲成线性关系. 这是因为在恒定的转速下沉积钴时,铜沉积的分电流密度为一定值(极限扩散电流密度),则钴层中铜含量

$$X_{Cu} = K i_{Cu} / i \quad \text{或} \quad 1/X_{Cu} = i / K i_{Cu}$$

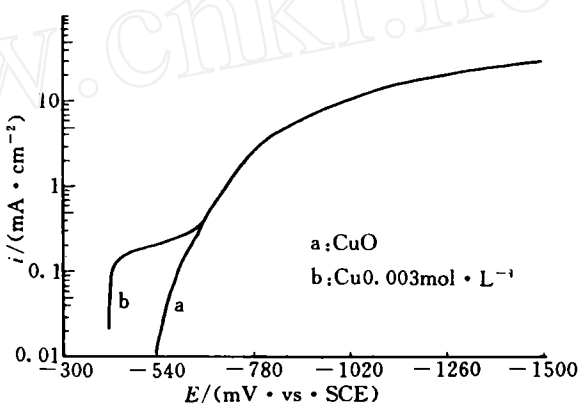


图1 阴极极化曲线

Fig. 1 Cathodic polarization curves

i_{Cu} : 铜沉积的分电流密度 i : 总电流密度. 由此可见, $1/X_{Cu}$ 必与高电位(流)脉冲成线性变化.

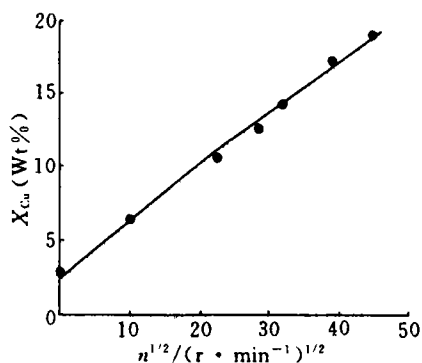


图2 钴层中铜含量(X_{Cu})与转速的关系

Fig. 2 Relation between copper content in cobalt layer and rotation speed

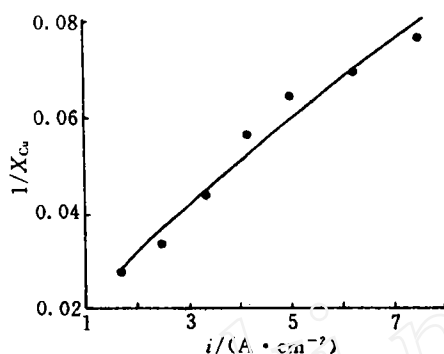


图3 钴层中铜含量(X_{Cu})与高电流脉冲的关系

Fig. 3 Relation between copper content in cobalt layer and high current pulse

2.3 层状膜的结构和特征

铜层厚度为15 nm, 钴层厚度为20 nm(根据法拉第定律, 由镀覆时间确定), 总厚度为10 μ m (300 T), 镀层的成分、结构由X-射线衍射, AES 和氩离子刻蚀分析(刻蚀速度大约为5 nm/

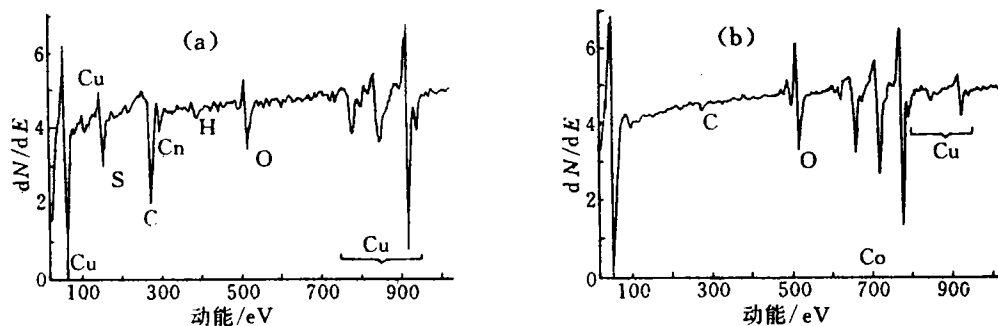


图4 镀层的AES全谱图(a: 铜层 b: 钴层)

Fig. 4 Auger spectrum of deposits

min), 图4、图5 分别表明镀层为明显的层状结构, 其中, 铜层为纯铜层, 钴层中含有少量的铜, 最外层为铜层. 整个镀层由纯铜层和含有少量铜的铜钴合金层交替组成. 镀层断面的TEM 形

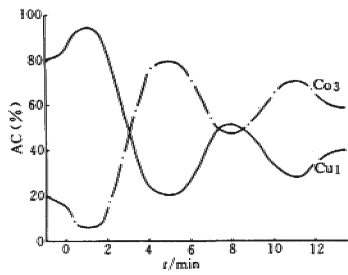


图5 镀层原子比随刻蚀时间(t)的深度分布
Fig. 5 Auger depth profile of the films

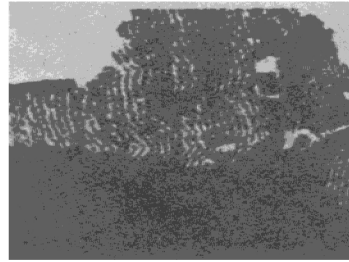


图6 镀层断面的TEM形貌(28000)
Fig. 6 TEM of deposits cross section(28000)

貌照片进一步验证了这一结果(见图6)。随着溅射时间的增加,铜铂原子的相对百分比变化的减弱主要是由于表面的粗糙度和被溅射的原子的再沉积造成的。X-射线衍射图出现的双峰表明有单独的铜层和钴层形成(见图7)。铜和钴均为面心立方结构。而且,铜钴的(110),(200)峰合二为一,峰的 d 值介于铜和钴的 d 值中间,表明铜和钴的成长为外延生长,铜和钴的晶格常数发生畸变,以保持外延生长的继续。铜的和钴的结晶与生长显示择优取向,其择优取向方向为(111)晶面。

3 结论

- 1) 采用双脉冲电位(流)法,可以从简单的镀液中镀覆Cu-Co纳米多层膜,其镀液的组成和工艺规范为:
0.003~0.01 mol/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.035 mol/L $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50~70 mol/L 添加剂. pH=5~7, $T: 25^\circ\text{C}$ 铜的沉积电位为-550 mV(vs. SCE), 钴的沉积电位为-1.1~1.4 V(vs. SCE).
- 2) 镀层由纯铜和含有少量铜的铜钴合金层交替组成。
- 3) 为了降低钴层中的铜含量,可以采取降低镀液中铜的浓度和旋转电极转速,提高镀钴的电流密度来实现。

致谢:感谢新金属材料国家重点实验室在测试方面提供的方便。

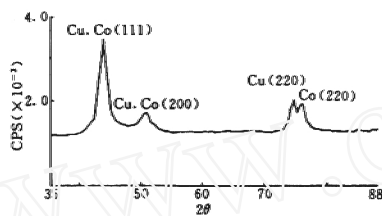


图7 镀层的X-射线衍射图
Fig. 7 XRD of multilayer films

Electrodeposition of Cu-Co Multilayer Thin Films

Xue Jiangyun Wu Jixun Yang Dejun

(*Department of Surface Science and Corrosion Engineering,
University of Science and Technology, Beijing 100083*)

Abstract A method has been developed to produce Cu-Co Multilayer from a single electrolyte by electrodeposition. The effects of the concentration of copper ions, current density and the speed of rotation were investigated, and the Cu-Co electrodeposition films were analysed by TEM, AES and X-ray diffraction. The results indicated that the film was alternating pure copper and copper-cobalt alloy layers. If the content of copper in cobalt layer is to be small, the concentration of its ions in solution must be small and the rotation speed must be low.

Key words Electro-deposition, Copper-Cobalt alloy, Multilayer

References

- 1 田民波,刘德令编译.薄膜科学与技术手册(下).北京:机械工业出版社,1991
- 2 Itoh, H, Hori T, Inoue J et al. Electronic density of states at random interfaces and magnetoresistance in Co-Ni/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1994,136:33
- 3 Chappert C, Bruno P. Magnetic anisotropy in metallic ultrathin films and related experiments on cobalt films. *J. Appl. Phys.*, 1988,64:5 736
- 4 Atzmony U, Swartzend L J et al. Magnetization and magnetic aftereffect in textured Ni/Cu compositionally modulated alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1987,69:237
- 5 Highmore R J, Shih W C, Somekh R E et al. Sputter deposition of giant magneto-resistive Co/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1992,116:249
- 6 Roy Clarke, Elagoz S, Vavra W et al. Epitaxial strain, metastable structure and magnetic anisotropy in Co-based superlattices. *J. Appl. Phys.*, 1991,70:5 775
- 7 Yahalom J, Zadok O. Formation of compositionally-modulated alloys by electrodeposition. *J. Mater. Sci.*, 1987, 22:499
- 8 Despic A R, Jovic V D, Spaic S. Electrochemical formation of laminar deposits of controlled structure and composition. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136(6):1 651