

Adam Tokarz¹, Andrzej Wolkenberg², Mariusz Kęsik³

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

WPŁYW PARAMETRÓW PROWADZENIA PROCESU ELEKTROOSADZANIA NA STRUKTURĘ I WŁASNOŚCI METALICZNYCH NANOKOMPOZYTÓW WIELOWARSTWOWYCH

Przedstawiono wpływ potencjału osadzania na skład chemiczny pojedynczych warstw Co i Cu z jednego roztworu. Na podstawie badań składu chemicznego metodą SIMS i EDX oraz badań polaryzacyjnych przeprowadzono dobór parametrów elektrochemicznego osadzania pojedynczych warstw Co i Cu oraz Ni i Cu. Na podstawie badań XRD przedstawiono zależność całkowitej grubości kompozytu wielowarstwowego Cu-Ni na jego strukturę krystalograficzną i w wyniku tego na własności mechaniczne i magnetyczne supersieci Cu/Ni i Cu/Co.

THE INFLUENCE OF ELECTRODEPOSITION PARAMETERS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE MULTILAYER NANOCOMPOSITES

The potentiostatic electrochemical method from single electrolyte bath, based on sulphamate (Ni) and sulphate (Co, Cu), has been applied for Cu/Ni and Cu/Co superlattices deposition. Different kinds of methods for the multilayer nanocomposites deposition and its application for different technical fields are presented in Table 1. The experimental setup used for preparation Cu/Ni and Cu/Co systems is presented in Figure 1. The polarisation data for two kinds of the superlattices (Cu/Ni, Cu/Co) are presented in Figure 2. The ranges of the deposition potential where Cu and Ni or Co ions are reduced were established. The correctness of the Cu and Ni deposition potentials for Cu/Ni system was checked by SIMS method (Fig. 3). The chemical composition of the single layers as a function of the deposition potentials was measured by EDX method (Fig. 4a). The correlation of the cathodic current with concentration of the Cu and Co in the single layers deposited at different potentials was investigated (Fig. 4b). Chemical composition of single layers was investigated with SIMS. Both for two systems the Cu layers deposited at chosen potentials were almost pure (99.8% Cu) while Ni (Co) layers contained 2±5% Cu. The changes of crystallographic orientation (from XRD investigations) as a function of the total thickness of the deposit are shown (Fig. 5). The dependence of the mechanical properties on the total thickness of the deposit is presented in Table 2.

In this work the electrochemical parameters of the deposition process are presented. The structural properties of the superlattices depend on the total thickness of the deposit. The changes in the mechanical and magnetoelectrical properties are due to changes in the preferential crystallographic orientations.

WPROWADZENIE

Zainteresowanie kompozytami wielowarstwowymi o grubości pojedynczej warstwy rzędu nanometrów, tzw. supersieciami, wynika z ich odmiennych własności od własności objętościowych pojedynczych materiałów wchodzących w skład wielowarstwy. Szczególnie duża liczba prac dotycząca metalicznych supersieci wynika z ciekawych własności magnetycznych [1] oraz mechanicznych [2] nanokompozytów. Prowadzone w latach osiemdziesiątych badania zjawisk magnetoelektrycznych zachodzących w supersieciach składających się z naprzemiennych warstw metali ferromagnetycznych (Fe) i paramagnetycznych (Cr) zaowocowały odkryciem zjawiska tzw. gigantycznej magnetorezystancji (GMR) [3]. Zjawisko to, polegające na zmianach rezystancji struktury pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, jest tłumaczone różnym rozpraszaniem spinów elektronów przewodnictwa na poszczególnych podwarstwach supersieci w zależności od wzajemnej orientacji

ich kierunków magnetyzacji. W supersieci, na którą nie działa zewnętrzne pole magnetyczne, kierunki magnetyzacji podwarstw ferromagnetycznych mają ułożenie antyrównoległe, przez co rezystancja struktury jest maksymalna, natomiast w polu magnetycznym następuje równoległe „uporządkowanie” kierunków spinów elektronów w tych warstwach. Dla takiej wzajemnej orientacji elektrony przewodnictwa napotykać mniejszą barierę energetyczną (słabsze rozpraszanie), przez co rezystancja struktury jest minimalna. Ze względu na rozmiar zmian rezystancji supersieci (80%) w porównaniu do zmian rezystancji litych materiałów ferromagnetycznych (maksymalnie 5%) zjawisko zostało nazwane gigantyczną magnetorezystancją.

Drugim aspektem aplikacyjnym jest możliwość utwardzania powierzchni materiałów poprzez wykonywanie powłok w postaci nanokompozytów wielowarstwowych. Głównym celem zastosowania tego typu

¹ dr inż., ² prof. dr hab. inż., ³ mgr inż.

materiałów na powłoki jest zwiększenie twardości i odporności na zużycie elementów konstrukcyjnych. Głównie w kręgu zainteresowań są supersieci składające się z podwarstw ceramicznych typu azotków, węglików, tlenków takich metali, jak: Ti, Nb, W, Cr, Al. Dobór odpowiedniej pary tych związków i uformowanie ich w postaci supersieci pozwala na osiągnięcie twardości kompozytu powyżej 50 GPa. Możliwe jest również utwardzenie powierzchniowe [4] i zwiększenie odporności na zużycie cierne poprzez stosowanie nanokompozytu metalicznego. Zwiększoną odporność na zużycie brązu berylowego przedstawiono w pracy [5].

Generalnie do otrzymywania supersieci wykorzystuje się kilka metod, w zależności od dalszego zastosowania. W tabeli 1 przedstawiono główne metody otrzymywania supersieci wraz z przeznaczeniem.

TABELA 1. Metody otrzymywania i zastosowanie supersieci
TABLE 1. Obtaining and application of the superlattice structures

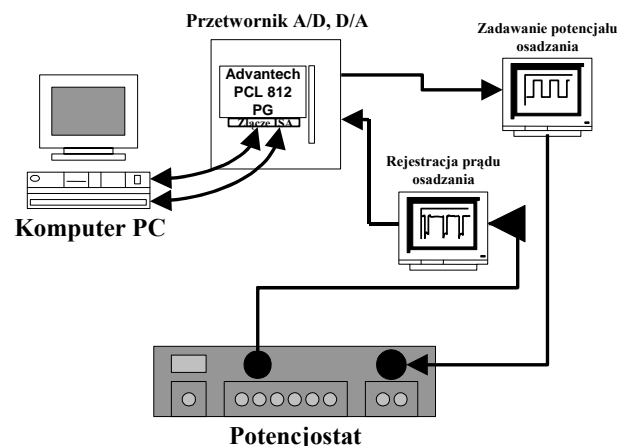
Metoda (grupa metod)	Rodzaj supersieci	Zastosowanie
MBE (epitaksja z wiązek molekularnych)	bez ograniczeń	głównie materiały półprzewodnikowe (elektronika)
Rozpylanie katodowe	metaliczne, ceramiczne (azotki i węgliki metali)	elektronika, magneto-elektronika, utwardzanie powierzchniowe
MO CVD	związki półprzewodnikowe (np. $Al_xGa_{1-x}As$)	elektronika
Osadzanie elektrochemiczne	metaliczne	magneto-elektronika, utwardzanie powierzchniowe

Pierwsze trzy metody wymienione w tabeli 1 wymagają drogiej aparatury i wysokich kosztów obsługi urządzeń. Dużą szansą aplikacji nanokompozytów metalicznych jest ostatnia metoda, czyli elektroosadzanie [6]. Zaletą tej metody jest przede wszystkim niski koszt oraz niska temperatura prowadzenia procesu. Jakkolwiek osadzanie elektrochemiczne wielowarstw metalicznych prowadzone z dwóch roztworów było znane od dawna, to dopiero opracowanie metody elektrochemicznego osadzania warstwowych kompozytów z jednego roztworu, w końcu lat osiemdziesiątych, spowodowało znaczny rozwój badań nad nanokompozytami wielowarstwowymi. W tej metodzie jest możliwe formowanie pojedynczych warstw metali dobranych tak, aby różnica w ich potencjałach redox wynosiła co najmniej 0,1 V. Różnica ta umożliwia osadzanie warstw metalu bardziej szlachetnego (np. Cu, Ag, Au, Pt) przemiennie z warstwami metali mniej szlachetnych lub ich stopów (np. Ni, Co, Ni-Co, Fe-Ni) poprzez odpowiednie dobranie potencjałów przykładanych do katody. Przykładając do elektrody odpowiednio niski potencjał, zachodzi na niej redukcja zarówno jonów metalu bardziej szlachetnego, jak i jo-

nów metalu (metali) mniej szlachetnego, natomiast przykładając wyższy potencjał osadzania (powyżej potencjału redox dla składnika mniej szlachetnego) możliwa jest jedynie redukcja jonów metalu szlachetniejszego. Skład chemiczny roztworu do osadzania, zawierający zarówno jony metalu bardziej szlachetnego, jak i mniej szlachetnego pozwala na kontrolę składu chemicznego warstwy osadzonej przy niskim potencjale osadzania. Stężenie jonów metalu mniej szlachetnego jest bliskie nasyceniu w temperaturze pokojowej, natomiast stężenie jonów metalu bardziej szlachetnego wynosi ok. 0,01 mol. Taki skład roztworu powoduje, że reakcja redukcji jonów pierwszego metalu jest ograniczona kinetyką, natomiast reakcja redukcji jonów szlachetnych jest ograniczona ich dyfuzją do powierzchni katody i odbywa się w zakresie prądu granicznego. Składnikiem dominującym w warstwie osadzonej przy niższym potencjale jest metal mniej szlachetny z domieszką do 5% metalu bardziej szlachetnego.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W pracy przedstawiono wyniki badań elektrochemicznych i strukturalnych supersieci Cu/Ni i Cu/Co, do wytwarzania których zastosowano metodę elektrochemiczną z jednego roztworu, zawierającego jony metali, z których wzrastały poszczególne warstwy. Zastosowano metodę potencjostatyczną, w której kolejne osadzanie warstw wchodzących w skład kompozytu jest realizowane poprzez przykładanie odpowiednich potencjałów osadzania. Kontrola przebiegu reakcji na elektrodzie roboczej była realizowana w stanowisku badawczym (rys. 1), składającym się z potencjostatu firmy AMEL 20051, posiadającego możliwość cyfrowego sterowania



jego pracą przez komputer.

Rys. 1. Część kontrolno-pomiarowa stanowiska do osadzania supersieci metodą elektrochemiczną

Fig. 2. Schematic diagram of the control part of the equipment utilised for superlattice deposition

Cyfrowa kontrola procesu miała na celu jednocześnie zadawanie parametrów napięciowych oraz rejestrację i przeliczanie na grubość poszczególnych warstw prądów osadzania. Zastosowano własne oprogramowanie oraz przetwornik cyfrowo-analogowy (PCL 812 Advantech), generujący odpowiednie sygnały i przetwarzający dane z potencjostatu.

Do badań polaryzacyjnych oraz do samego procesu osadzania struktur użyto typowej trójelektrodowej komory elektrochemicznej o powierzchni elektrody roboczej $1,54 \text{ cm}^2$. Wszystkie potencjały mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK, SCE) jako elektrody odniesienia, przeciwelektrodą była blacha platynowa o wymiarach $40 \times 35 \times 0,3 \text{ mm}$.

Przebieg osadzania warstw polegał na przyłożeniu odpowiedniego dla danej warstwy potencjału osadzania i rejestracji prądu przepływającego przez układ. Po osiągnięciu wartości ładunku odpowiadającej zadanej grubości warstwy potencjostat zmieniał przykładowy potencjał na potencjał osadzania drugiej warstwy.

Jako podłoża do wytwarzania kompozytów zastosowano płytki z domieszkowanego, monokrystalicznego krzemu typu n o orientacji (100) oraz polikrystaliczną, zimnowalcowaną miedź. Podłoża krzemowe używano do badań elektrochemicznych oraz badań strukturalnych, natomiast podłoża miedziane do badań własności mechanicznych. W badaniach składu chemicznego metodami SIMS i EDX stosowano elektroosadzanie prowadzone bezpośrednio na podłożach krzemowych, natomiast w badaniach strukturalnych stosowano warstwę buforową o grubości 50 nm w celu jednorodnego wzrostu osadzanych struktur na całej powierzchni próbki. Podłoża do osadzania przed procesem poddawano dokładnemu oczyszczaniu w detergencie i acetonie, które to etapy poprzedzało dokładne płukanie w wodzie demineralizowanej. Bezpośrednio przed umieszczeniem podłoża w kąpeli roboczej płytki krzemowe zanurzano na 1 minutę w roztworze 10% HF, a podłoża z miedzi i z buforową warstwą miedzi w 10% roztworze H_2SO_4 . Obie te operacje miały na celu usunięcie warstw tlenkowych z powierzchni podłoża odpowiednio SiO_2 i CuO .

Do osadzania supersieci Cu/Ni i Cu/Co stosowano odpowiednio dwa składy chemiczne roztworów zawierające: $1,5 \text{ M Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $0,01 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$; $\text{pH} = 3,5$ oraz $1,4 \text{ M CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $0,008 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $0,64 \text{ M H}_3\text{BO}_3$; $\text{pH} = 4,5$. Wszystkie roztwory sporządzane były z odczynników o czystości do analiz i z wody demineralizowanej ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Pomiar pH były prowadzone w temperaturze pokojowej.

Do analizy składu chemicznego pojedynczych warstw użyto metody spektrometrii masowej jonów wtórnych i dyspersji promieniowania rentgenowskiego. Pierwszą metodą badano strukturę dwuwarstwową, która zawierała osadzone na podłożu monokrystaliczne

go krzemu warstwy niklu o grubości 200 nm i miedzi o grubości 200 nm. Badania wykonywano na spektrometrze firmy CAMECA IMS 6F. Metodę EDX wykorzystywano do badań składu chemicznego pojedynczych warstw w funkcji potencjału osadzania. Do badań wykorzystano mikroskop skaningowy JOEL typu JSM-5400 wyposażony w przystawkę do analizy dyspersji promieniowania rentgenowskiego EDX.

Badania strukturalne i parametry geometryczne nanokompozytów badano za pomocą wysokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej na urządzeniu SEIFERT 3003 T/T. Badania wykonywane były przy napięciu przyspieszającym 40 kV i lampach Cu i Co.

WYNIKI BADAŃ

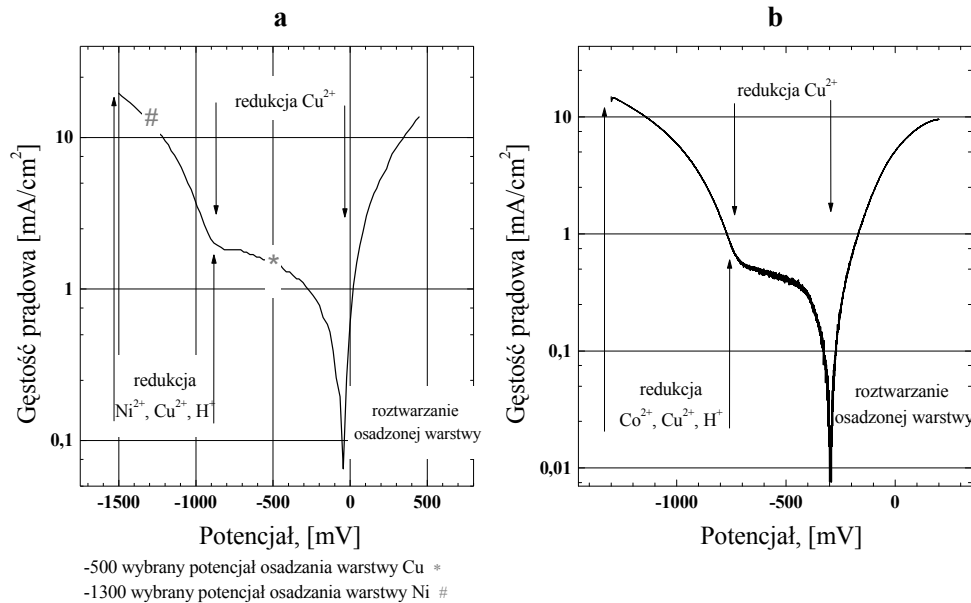
Podstawowymi parametrami procesu elektrochemicznego osadzania supersieci metalicznych z jednego roztworu jest dobór odpowiednich wartości potencjałów osadzania poszczególnych warstw tworzących wielowarstwę. Zaproponowany sposób postępowania polegał na wstępnym określeniu potencjałów osadzania (badania polaryzacyjne), a następnie ich weryfikacji na podstawie badań składu chemicznego pojedynczych warstw osadzanych przy tych potencjałach. Wstępne potencjały osadzania wyznaczono na podstawie badań polaryzacyjnych podłoża stosowanych do osadzania w dwóch roztworach zawierających jony metali wchodzących w skład wielowarstw typu Cu/Ni i Cu/Co (rys. 2). Na ich podstawie określono zakresy potencjałów, dla których występowały prądy graniczne redukcji jonów Cu^{2+} , czyli zakresy potencjałów, przy których następował wzrost warstwy miedzi. Dla roztworu do osadzania wielowarstw Cu/Ni zakres prądów granicznych redukcji jonów miedzi występował dla potencjałów -50 do -900 mV . Przy potencjale -900 mV następował początek redukcji jonów Ni^{2+} , a także jonów wodoru. Jako wstępne wybrano potencjały osadzania dla warstwy Cu -500 i -1300 mV dla warstwy Ni. Dla wielowarstw typu Cu/Co wartości potencjałów, przy których w układzie płynęły prądy graniczne dla reakcji redukcji jonów Cu^{2+} , zawierały się w zakresie -300 do -700 mV . Powyżej potencjału -700 mV , podobnie jak w pierwszym przypadku, zaczynała się redukcja jonów metalu mniej szlachetnego, czyli Co i wodoru. Dla układu Cu/Co wykonano kilka pojedynczych warstw osadzanych przy potencjałach z zakresu -500 do -1300 mV co 100 mV , a następnie zbadano ich skład chemiczny.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki pomiarów składu chemicznego metoda SIMS dla struktury Si + 200 nm Ni + 200 nm Cu.

Wyniki pomiarów SIMS potwierdziły poprawność wstępnie wybranych potencjałów osadzania dla pojedynczych warstw Cu i Ni. Przy potencjale osadzania -500 mV powstała warstwa praktycznie czysta miedzi

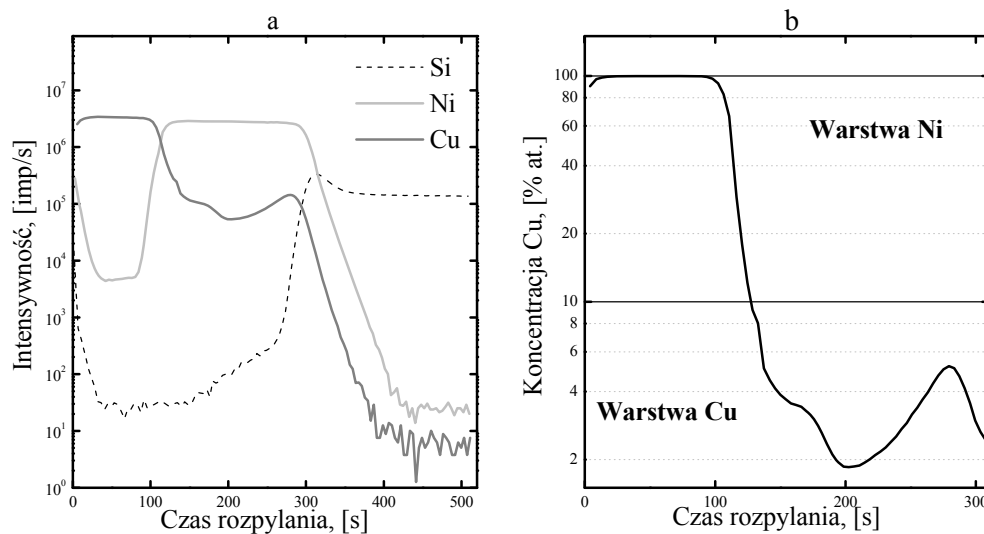
z minimalną zawartością niklu do około 0,2%. Natomiast w warstwie osadzonej przy potencjale -1300 mV pierwiastkiem dominującym był nikiel, jakkolwiek za-

-700 , -800 , -900 , -1000 , -1100 , -1300 mV (względem NEK). Wyniki EDX tych pomiarów oraz powiązanie zawartości miedzi w warstwie z gęstościami prądu



Rys. 2. Krzywe polaryzacji dla podłoża Cu dla zastosowanych roztworów do osadzenia wielowarstw: a) Cu/Ni, b) Cu/Co, potencjały mierzone względem NEK, szybkość skanowania 10 mV/s

Fig. 2. Polarisation data for Cu substrate used to deposition multilayers: a) Cu/Ni, b) Cu/Co, deposition potentials measured vs. SCE, scanning rate 10 mV/s



Rys. 3. Profil wglębny dla struktury Si + 200 nm Ni + 200 nm Cu. Potencjały osadzenia warstw Ni i Cu odpowiednio -1300 i -500 mV; a) rozkład pierwiastków, b) zawartość procentowa Cu

Fig. 3. SIMS depth profile for the structure Si + 200 nm Ni + 200 nm Cu. Deposition potentials of Ni and Cu layers -1300 mV, -500 mV; a) depth profile of all species, b) percentage concentration of Cu

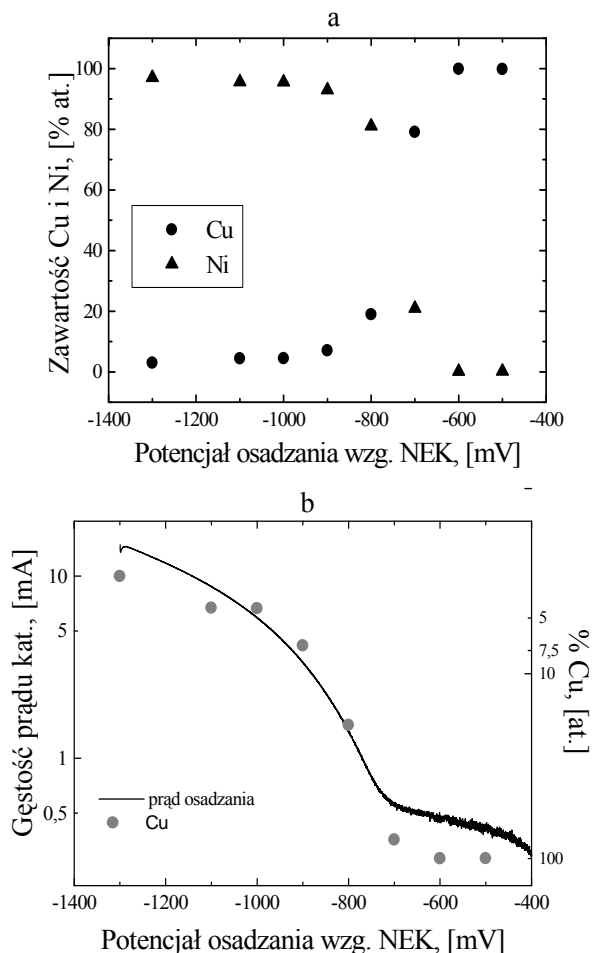
wierała ona również miedź w ilości 2÷5%. Wyniki te są zgodne z założeniami przedstawionej wcześniej metody elektrochemicznego otrzymywania wielowarstw metalicznych z pojedynczego elektrolitu.

Dla wstępnego ustalenia potencjałów osadzenia warstw Cu i Co w kompozycie Cu/Co dokonano pomiarów zawartości pierwiastków w pojedynczych warstwach osadzanych przy potencjałach: -500 , -600 ,

katodowego z rysunku 2b przedstawiają rysunki 4a i b.

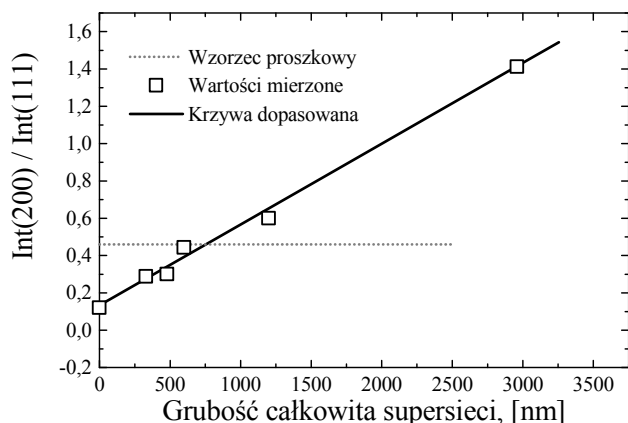
Podobnie jak w przypadku roztworu do osadzenia supersieci Cu/Ni dla wartości potencjałów -500 oraz -600 mV powstała praktycznie czysta warstwa miedzi (zawartość Ni poniżej 0,2%), natomiast powyżej potencjału osadzenia -700 mV pierwiastkiem dominującym był nikiel.

Wartości koncentracji miedzi w warstwie w funkcji potencjału osadzania korelują z katodowymi wartościami prądu osadzania (rys. 4b) zgodnie z przedstawioną wcześniej analizą krzywych polaryzacji z rysunku 2b. Na podstawie przeprowadzonych analiz składu chemicznego pojedynczych warstw wybrano potencjały -600 mV jako potencjał osadzania warstwy Cu i -1300 mV jako potencjał osadzania warstwy Co.



Rys. 4. Wyniki badań składu chemicznego pojedynczych warstw w funkcji potencjału osadzania dla kompozytu Cu/Co: a) zawartość procentowa Cu i Ni, b) zmiany zawartości procentowej Cu i gęstości prądu katodowego

Fig. 4. Concentration measurements for single layers versus deposition potential for Cu/Co multilayers: a - Cu and Ni concentrations, b - changes in Cu concentration and cathodic current density



Rys. 5. Zmiany orientacji krystalograficznej supersieci Cu/Ni w funkcji grubości całkowitej kompozytu

Fig. 5. The changes of preferred crystallographic orientation of the Cu/Ni superlattices as a function of the total thickness of the deposit

Na podstawie badań dyfrakcyjnych stwierdzono wpływ całkowitej grubości osadzonego kompozytu na orientację krystalograficzną. Zmiany uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej w funkcji całkowitej grubości kompozytu Cu/Ni przedstawiono na rysunku 5. Przyjęto proste kryterium polegające na porównaniu stosunku intensywności linii dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzn sieciowych (200) do intensywności dla płaszczyzn (111), który dla wzorca proszkowego wynosi 0,46.

Wpływ zmian grubości całkowitej na własności magnetyczne został przedstawiony w pracy [7]. Zbadano również wpływ grubości całkowitej supersieci na własności mechaniczne. Przykładowe wyniki pomiarów twardości dla kompozytów Cu/Co o grubości podwarstw Cu i Co wynoszącej 2,5 nm, różniących się liczbą powtórzeń okresu supersieci λ 100x i 200x (a więc grubością całkowitą kompozytu) przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Wyniki pomiarów mikrotwardości dla kompozytu Cu/Co (10 g) Knopa
TABLE 2. Knop microhardness of the Cu/Co composite

Warstwy, na których dokonano pomiaru	Twardość $HK_{0,01}$	Średnia wartość $HK_{0,01}$
100x(2,5 nm Cu + 2,5 nm Co)	342,6 271,3 322 312,7 330,2	315,8
200x(2,5 nm Cu + 2,5 nm Co)	414,4 383,2 484,3 437,7 431,0	430,1
Cu (grubość 1,6 μ m)	196 189,1 193,9 177,5 181,4	187,6
Co (grubość 3 μ m)	149,6 170,0 152,6 140,1 136,2	149,7
Si - podłoże	1451 1370 1238 1288 1120	1293,4

Przyczyną zmian twardości kompozytu są prawdopodobnie zmiany w strukturze krystalograficznej spowodowane zwiększeniem jego grubości całkowitej.

WNIOSKI

Przedstawione wyniki badań nad wpływem potencjału osadzania podwarstw w kompozycie typu supersieci pozwoliły na określenie ich składu chemicznego i poprawność doboru tego potencjału. Dla supersieci Cu/Co przedstawiono korelację pomiędzy składem chemicznym pojedynczych warstw (wyniki EDX) a warunkami prądowo-napięciowymi w trakcie procesu osadzania (badania polaryzacyjne). Pozwoliło to na stwierdzenie, iż badania polaryzacyjne podłoży do osadzania są wystarczające dla doboru odpowiedniego potencjału osadzania dla poszczególnych warstw wchodzących w skład nanokompozytów wielowarstwowych wytwarzanych metodą elektrochemiczną z jednego roztworu.

Zmiany własności magnetycznych i mechanicznych supersieci o różnych grubościach całkowitych są prawdopodobnie spowodowane stwierdzoną na podstawie badań rentgenowskich zmianą w uprzywilejowanej

orientacji krystalograficznej nanokompozytów wielowarstwowych.

Praca częściowo finansowana z projektu badawczego 7T08C 034 16 Komitetu Badań Naukowych.

LITERATURA

- [1] Jyoko Y., Kashiwabara S., Hayashi Y., Schwarzacher W., IEEE Transactions on Magnetics 1998, 34, 3910.
- [2] Barnet S., Madan A., Physics World 1998, 11, 45.
- [3] Baibich M.N. i in., Physical Review Letters 1988, 61, 2472.
- [4] Tench D., White J., Enhanced tensile strength for electrodeposited nickel-copper multilayer composites, Met. Trans. 1984, 15A, 2039.
- [5] Zhang W., Xue Q., Thin Solid Films 1997, 305, 292.
- [6] Bland T., Physics World 1993, 6, 23.
- [7] Tokarz A., Supersieci miedź-nikiel; wytwarzanie, budowa, właściwości, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2001 (praca doktorska).

Recenzent
Marian Leonowicz