

Adam Tokarz¹, Andrzej Wolkenberg², Andrzej Bochenek³, Zygmunt Nitkiewicz⁴
 Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
 Adam Łaszcz⁵, Hanna Wrzesińska⁶, Tomasz Przesławski⁷
 Instytut Technologii Elektronowej, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

WIELOWARSTWOWE NANOKOMPOZYTY, WYTWARZANIE, WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE I MECHANICZNE

Przedstawiono charakterystykę kompozytowych nanostruktur metali otrzymywanych elektrochemicznie i azotków metali otrzymywanych w wyniku rozpylania katodowego. Nanostruktury składały się bądź z pojedynczych warstw na podłożu z monokrystalicznego krzemu, bądź z wielowarstw tworzących tzw. supersieci. Omówiono wpływ podłoża stosowanego do osadzania elektrochemicznego na parametry osadzania elektrochemicznego oraz własności strukturalne otrzymanych wielowarstw. Podobnie omówiono proces rozpylania katodowego azotków i właściwości mechaniczne supersieci w zależności od rodzaju warstw podkładowych. Przedstawiono wybrane badania rentgenostrukturalne oraz wyniki pomiarów twardości i magneto rezystancji wytworzonych struktur.

MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF MULTILAYER NANOCOMPOSITES OBTAINING BY ELECTRODEPOSITION AND SPUTTERING

There are reported the structural, mechanical and electrical characterisation of multilayer nanocomposites - superlattices. Two kind of superlattices were investigated: metallic Cu/Ni and ceramic TiN/NbN. Both were deposited onto (111) or (100) n-type Si wafers. Cu/Ni multilayers were electrodeposited from single bath under potential control. The polarisation data allowed to choose deposition potentials of Ni and Cu layers (fig. 1). The ceramic TiN/NbN structures were performed by reactive sputtering.

The structural properties of multilayers were carried out by X-ray diffraction (figs 2, 3), SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy) and ellipsometry. The hardness was measured using Vickers indenter with 5 and 10 grams load. A maximum of 80 GPa and 9 GPa is measured for ceramic and metallic composites respectively. The influence of number of bilayers and thickness of the superlattice period A (fig. 4) on the hardness were investigated (tab. 1, 2).

The magnetoresistance (MR) measurements were made using conventional four-point Van der Pauw geometry. For metallic superlattices the magnetoresistance measured in the current-in-plane configuration, is dominated by the giant magnetoresistance (GMR) effect for (111) oriented structures (fig. 5) and by the anisotropic MR effect for superlattices without any preferential crystallographic orientation. However electrical transport in metallic multilayers is clear, we find the positive magnetoresistance in ceramic structures. The maximum percentage changes achieved 80% for structure containing $10(\times 1.38 \text{ nm TiN} + 5.82 \text{ nm NbN})$ (fig. 6). This suppressing properties of the ceramic superlattices could allow to produce magnetic sensors that are resistant for friction (e.g. sensors of the movement).

WPROWADZENIE

Strukturę powstałą poprzez wielokrotne nałożenie par bardzo cienkich warstw dwóch różnych materiałów nazywamy supersiecią przez analogię do sieci krystalicznej. Ta wielokrotna struktura-supersieć jest równocześnie cienkowarstwowym kompozytem metalicznym, niemetalicznym (np. azotki) lub mieszanym. Zainteresowanie materiałami wielowarstwowymi o grubości pojedynczej warstwy rzędu nanometrów, tzn. supersieciami, wynika z odmiennych własności takich struktur materiałowych od własności objętościowych pojedynczych materiałów wchodzących w skład wielowarstwy. Szczególnie ciekawe własności dotyczą transportu magnetoelektrycznego w wielowarstwach metali magnetycznych i niemagnetycznych, tzw. efektu gigantycznej magneto rezystancji (GMR) [1], oraz możliwości wytworzenia

materiałów o twardości przekraczającej twardość materiałów wchodzących w skład wielowarstwy [2]. Początkowo struktury wielowarstwowo otrzymywano jedynie metodami próżniowymi. Na początku lat dziewięćdziesiątych otrzymano pierwsze supersieci, składające się z pojedynczych warstw o grubości poniżej 1 nm metodami elektrochemicznymi [3].

Metody osadzania elektrochemicznego można podzielić na stałoprądowe i potencjostatyczne. Zastosowanie elektrochemicznej metody osadzania metali z jednego roztworu jest możliwe dla metali znacznie różniących się miejscem w szeregu napięciowym. Roztwory stosowane do osadzania posiadają stosunkowo duże stężenie jonów metalu mniej szlachetnego, ponad 1 mol/dm^3 , natomiast stężenie jonów metalu bardziej szla-

^{1,6} dr inż., ^{2,3} prof. dr hab. inż., ⁴ dr hab. inż., prof. PCz., ^{5,7} mgr inż.

chętne jest ograniczone do ok. 10^{-2} mol/dm³. Metoda ta wymaga precyzyjnego kontrolowania procesu osadzania ze względu na krótkie czasy osadzania poszczególnych warstw, szczególnie warstw metalu mniej szlachetnego (poniżej 1 sekundy). Technologicznie jej istota polega na przyłożeniu odpowiedniego potencjału do elektrody roboczej, a następnie na kontrolowaniu ładunku elektrycznego przepływającego w trakcie osadzania pojedynczej warstwy. Ładunek ten zgodnie z prawem Faradaya określa ilość jonów zredukowanych na elektrodzie, co, stosując równanie (1), pozwala określić grubość osadzonej (założonej) pojedynczej warstwy

$$t = \frac{Q \cdot M}{S \cdot \rho \cdot n \cdot F} \quad (1)$$

gdzie:

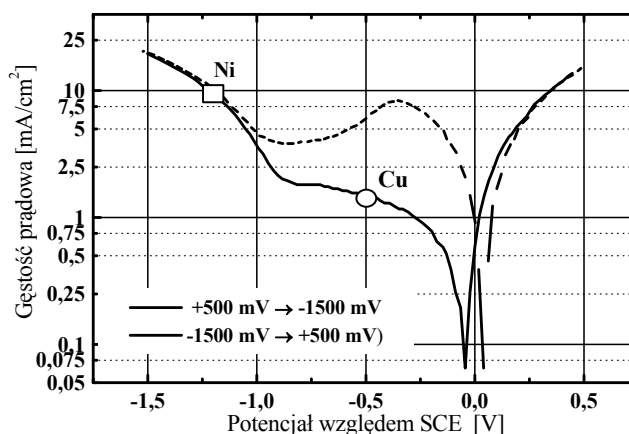
- t - grubość pojedynczej warstwy, m,
- Q - ładunek elektryczny, C,
- S - powierzchnia osadzania, m²,
- n - wartościowość redukowanych jonów,
- F - stała Faradaya, C/mol,
- M - masa atomowa, g/mol,
- ρ - gęstość metalu, g/cm³.

Po osiągnięciu założonej grubości do katody zostaje przyłożony potencjał osadzania drugiego metalu znajdującego się w roztworze. Przebieg narastania warstwy przy niższym potencjale jest ograniczony kinetyką reakcji. W jej skład wchodzi zarówno metal bardziej szlachetny, jak i mniej szlachetny, z tym że ten ostatni dominuje w składzie warstwy. Natomiast wzrost warstwy metalu szlachetniejszego jest ograniczony dyfuzją jonów tego metalu do powierzchni elektrody roboczej. Cały proces jest prowadzony przy stałej kontroli parametrów osadzania za pomocą cyfrowo sterowanego potencjostatu.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

W celu ustalenia potencjałów osadzania pojedynczych warstw wykonano cykliczne krzywe polaryzacji dla podłoża Cu. Analiza krzywych polaryzacji (rys. 1) pozwoliła określić zakresy potencjałów przykładanych do elektrody roboczej, dla których zachodzą reakcje redukcji poszczególnych jonów (Cu²⁺ lub Ni²⁺), czyli zachodzi osadzanie pojedynczych warstw Cu czy Ni. Początek osadzania niklu następuje przy potencjale ok. -700 mV, przy wyższym potencjale następuje osadzanie tylko bardziej szlachetnego składnika, czyli miedzi. Gęstość prądowa tej części procesu jest ograniczona dyfuzją jonów Cu²⁺ do powierzchni elektrody roboczej. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono potencjały osadzania odpowiednio -500 mV dla warstwy Cu, a dla Ni -1200 mV. Technologia warstw azotkowych

(CrN, TiN/NbN) przed przystąpieniem do budowy z nich supersieci wymagała wyjustowania urządzenia do napyłania, tj. doboru mocy zasilacza prądu stałego (dc) i prężności gazów w komorze (Ar, N₂) w powiązaniu z mierzoną twardością. Wszystkie te badania wykonano na warstwach nakładanych na podłoże krzemowe (Si (100) lub (111) n-typu) bez podgrzewania. Technologia rozpylania katodowego była technologią magnetronową z reaktywnym procesem tworzenia azotków w plazmie argonowo-azotowej już wielokrotnie opisywanym.

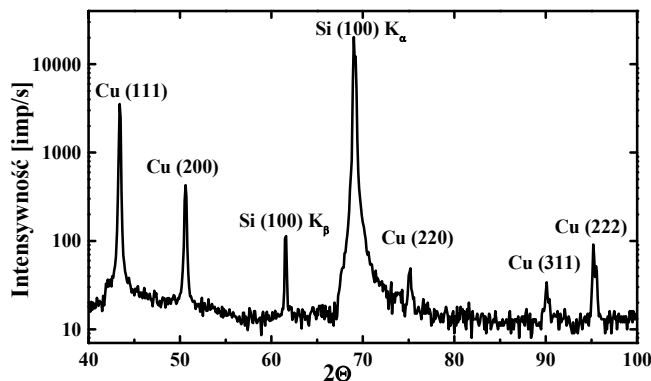


Rys. 1. Krzywa polaryzacji dla podłoża Cu dla roztworu 1,5M Ni(SO₃NH₂)₂, 0,01 M CuSO₄, 0,5 M H₃BO₃; pH = 3,5 (szybkość skanowania 10 mV/s)

Fig. 1. Polarisation data for Cu substrate in solution containing: 1.5M Ni(SO₃NH₂)₂, 0.01 M CuSO₄, 0.5 M H₃BO₃; pH = 3.5 (scanning rate 10 mV/s)

WYNIKI BADAŃ STRUKTURALNYCH

Podstawowymi badaniami strukturalnymi supersieci były badania rentgenowskie. Poddano im zarówno wytworzone struktury, jak i podłoża, na których je osadzano. Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski opisanego powyżej podłoża użytego do osadzania.



Rys. 2. Dyfrakcja rentgenowska podłoża Si + 500 nm Cu

Fig. 2. XRD pattern of the substrate (Si + 500 nm Cu) used for electrodeposition Cu/Ni superlattices

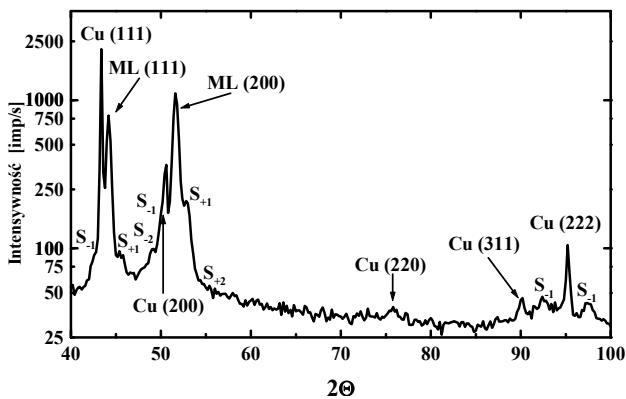
Na kolejnym obrazie dyfrakcyjnym (rys. 3) przedstawiono położenia linii dyfrakcyjnych dla próbki

400×(2 nm Cu+5,3 nm Cu). Dla tej próbki nie obserwujemy pików pochodzących od krzemu, co jest spowodowane dużą grubością osadzonej struktury wynoszącą 3 μm. Na obrazie dyfrakcyjnym pojawiają się piki dyfrakcyjne pochodzące od supersieci Cu/Ni, przesunięte w stronę wyższych kątów 2θ względem linii dyfrakcyjnych od danej płaszczyzny supersieci. Potwierdzeniem periodyczności wielowarstw są piki satelickie, oznaczone jako $S_{\pm i}$, występujące symetrycznie po obu stronach piku głównego, pochodzącego od supersieci, oznaczonego jako ML. Przesunięcie katowe pomiędzy liniami satelickimi a pikiem głównym pochodzącym od supersieci pozwoliło na dokładne określenie okresu supersieci A , który jest podstawowym parametrem geometrycznym supersieci. Okres supersieci równy grubości dwóch warstw wchodzących w skład supersieci obliczano zgodnie ze wzorem

$$A = \frac{\lambda_{Cu,K\alpha}}{2(\sin\theta_i - \sin\theta_{i-1})} \quad (2)$$

gdzie:

- i - pik główny od płaszczyzny sieciowej,
- $i_{\pm 1}$ - piki satelickie,
- A - okres supersieci, nm,
- λ - długość fali promieniowania RTG, nm.



Rys. 3. Dyfrakcja rentgenowska supersieci 400×(2 nm Cu + 5,3 nm Ni)
Fig. 3. XRD pattern of the electrodeposited sample 400×(2 nm Cu + 5.3 nm Ni)

Dla analizowanej próbki najbardziej wyraźne piki satelickie pojawiają się dla piku od płaszczyzny supersieci ML (200), wokół której wyraźne są również piki satelickie wyższych rzędów (± 2). Pojawiają się również piki satelickie wokół płaszczyzn ML (111) i ML (222) supersieci. Pojawienie się linii satelickich wyższego rzędu pozwala stwierdzić wysoką jakość struktury supersieci (ostrą granicę międzyfazową pomiędzy poszczególnymi warstwami Cu i Ni).

WYNIKI POMIARÓW WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH I GALWANOMAGNETYCZNYCH

Pomiary twardości wykonywano metodą Vickersa. Przedstawione wyniki twardości obliczano, uwzględniając udział powierzchni odcisku wykonanego w cienkiej warstwie supersieci oraz w podłożu zgodnie ze wzorem [5]

$$H_w = H_p + \frac{H_c - H_p}{2 \cdot C \cdot \frac{g}{d} - C^2 \cdot \left(\frac{g}{d}\right)^2} \quad (3)$$

gdzie:

- H_w - twardość cienkiej warstwy (supersieci),
- H_p - twardość podłoża (Cu),
- H_c - twardość podłoża wraz z warstwą (Cu+supersieć),
- g, d - głębokość i długość przekątnych odcisku,
- C - stała.

W tabeli 1 podano wyniki twardości dla supersieci Cu/Ni o zmieniającej się ilości powtórzeń okresu A oraz jego grubości [6].

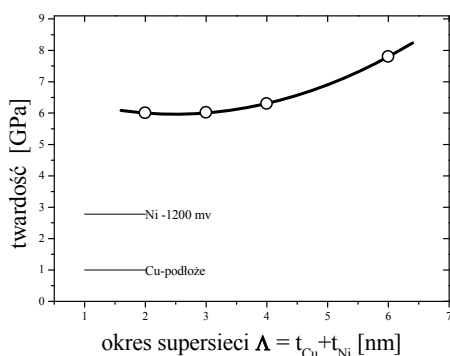
TABELA 1/TABLE 1

Lp.	Grubość okresu A , nm	Ilość powtórzeń okresu A	Całkowita grubość struktury nm	Twardość $HV_{0,01}$ wraz z podłożem (H_c), GPa	Twardość supersieci Cu/Ni (ze wzoru (3)) GPa
1	-	1 warstwa Ni	30 000	144,4	2,78
2	20	200	4000	110,2	5,94
3	30	200	6000	128,4	6,02
4	40	200	80 000	144,3	6,28
5	60	200	1200	184,2	7,77
6	20	70	14 000	215,9	8,46
7	30	466	14 000	174,5	6,19
8	40	350	14 000	232,2	9,25
9	60	248	14 000	180,3	6,31
10	Podłoże Cu	-	-	100,0	1

Dla większości próbek twardość podłoża z osadzoną supersiecią była większa niż dla warstwy niklu (twardszego składnika supersieci) osadzonej przy potencjale - 1200 mV. Na rysunku 4 przedstawiono twardość supersieci Cu-Ni w zależności od grubości okresu supersieci przy 200 powtórzeniach w porównaniu z warstwami Cu i Ni [6].

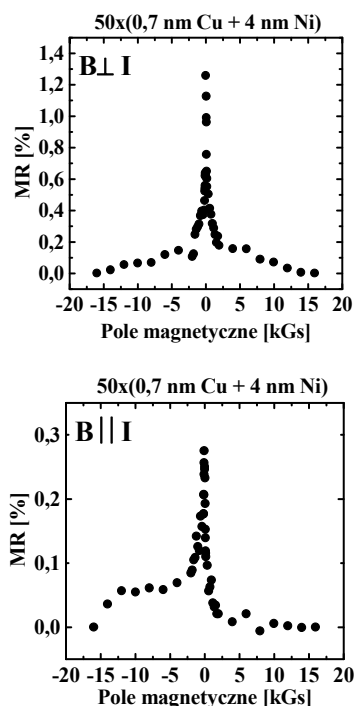
Pomiary magnetorezystancji prowadzono na tzw. strukturze van der Pauwa [4]. Pomiary prowadzono w polu magnetycznym w płaszczyźnie próbek, w dwóch położeniach pola magnetycznego względem prądu płynącego przez próbkę: prostopadłego i równoległego.

Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe pomiary magnetorezystancji dla próbki $50 \times (0,7 \text{ nm Cu} + 4 \text{ nm Ni})$, w której zaobserwowano zjawisko GMR.



Rys. 4. Twardość supersieci Cu/Ni osadzanych elektrochemicznie na podłożu Cu [6]

Fig. 4. Electrochemically deposited Cu/Ni superlattice hardness vs. Δ thickness value [6]



Rys. 5. Magnetorezystancja dla struktury $50 \times (0,7 \text{ nm Cu} + 4 \text{ nm Ni})$

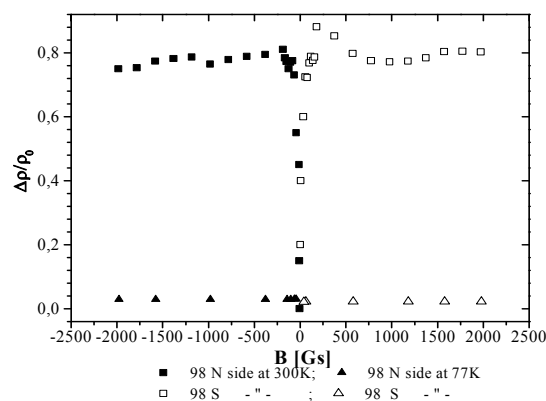
Fig. 5. Magnetoresistance CIP measurements for superlattice $50 \times (0,7 \text{ nm Cu} + 4 \text{ nm Ni})$

W trakcie badań rentgenowskich zaobserwowano, że dla grubości całkowitej supersieci w zakresie $0 \div 750 \text{ nm}$ w strukturze dominowała orientacja krystalograficzna w kierunku $[111]$. Wraz ze zwiększaniem grubości całkowitej powyżej 750 nm w strukturze supersieci dominowała orientacja w kierunku $[100]$. Dla próbki, której wyniki magnetorezystancji przedstawiono na rysunku 4, w strukturze dominowała właśnie orientacja w kierunku $[111]$.

Kompozytowa struktura w postaci supersieci CrN/NbN (tab. 2) wykazuje podobną zależność twardości od ilości okresów Δ jak supersieć Cu/Ni (tab. 1), tj. wraz ze wzrostem Δ twardość maleje. Właściwości magnetorezystancji kompozytowej struktury azotkowej są daleko większe niż struktury Cu/Ni (rys. 6), sięgając 80%.

TABELA 2/TABLE 2

Nr próbki	Skład okresu Δ	Ilość Δ	Twardość kompozytowa GPa	Uwagi
98	1,38 nm TiN + 5,82 nm NbN	10	36	na Si (100)
99	1,38 nm TiN + 5,82 nm NbN	20	36	---
100	1,38 nm TiN + 5,82 nm NbN	30	36	---
101	1,38 nm TiN + 5,82 nm NbN	35	26	---



Rys. 6. Przykład własności magnetorezystancyjnych próbki nr 98 (tab. 2), $B \perp$ do płaszczyzny próbki

Fig. 6. Magnetoresistance measurements for sample no. 98 (tab. 2), $B \perp$ to the plane of the sample

WNIOSKI

Przedstawione przykładowe wyniki badań nanokompozytowych struktur typu supersieci metali i azotków metali, nakładanych na podłoża krzemowe, świadczą o możliwościach zastosowania ich do powierzchniowego utwardzania materiałów oraz do budowy czujników pola magnetycznego o dużej odporności na ścieranie, a przez to czujników ruchu i położenia.

Praca była wykonywana w ramach projektów KBN: 7 T08C 030 16 i 7 T08C 034 13.

LITERATURA

- [1] Baibich M. N. i in., Physical Review Letters 1988, 61, 2472.
- [2] Barnet S., Madan A., Physics World 1998, 11, 45.

[3] Alper M. i in., Applied Physics Letters 1993, 63, 2144.

[4] van der Pauw L. J., Philips Res. Repts 1958, 13, 1.

[5] B. Jösön, S. Hogmark, Thin Solid Films 1984, 114, 257.

[6] A. Łaszcz, Utwardzanie powierzchniowe Cu przez pokrywanie przy pomocy metody elektrochemicznej supersieciami

metali o zwiększonej twardości (praca dyplomowa), IIM PCz. 2000.

Recenzent
Janusz Braszczyński