

Adam Tokarz¹, Zygmunt Nitkiewicz²Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: adam@mim.pcz.czyst.pl

KOREKCJA GRUBOŚCI PODWARSTW W NANOKOMPOZYTACH WIELOWARSTWOWYCH Cu/Ni OTRZYMYWANYCH ELEKTROCHEMICZNIE

Przedstawiono wyniki badań nad optymalizacją parametrów procesu osadzania nanokompozytów wielowarstwowych Cu/Ni metodą elektrolityczną. Na podstawie przeprowadzonych badań polaryzacyjnych stosowanych podłoży do osadzania Si i Cu ustalono zakresy potencjałów odpowiednich dla osadzenia pojedynczych warstw Cu i Ni. Analiza przebiegów prądowych zarejestrowanych w trakcie osadzania wielowarstw Cu/Ni w połączeniu z wynikami badań XRD wytworzonych wielowarstw pozwoliła na wprowadzenie korekty grubości podwarstw Cu i Ni w stosunku do ich grubości teoretycznych szacowanych na podstawie ładunku elektrycznego zarejestrowanego w trakcie osadzania. Periodyczność wielowarstw Cu/Ni osadzanych elektrolitycznie została potwierdzona za pomocą badań rentgenostrukturalnych.

Słowa kluczowe: nanokompozyt, powłoka, wielowarstwa, elektroosadzanie

SUBLAYERS THICKNESS CORRECTION FOR ELECTRODEPOSITED Cu/Ni MULTILAYER NANOCOMPOSITES

Electrochemical growth of layered nanocomposites of Cu/Ni on (100) Si and polycrystalline Cu substrates has been investigated. The multilayers were prepared by a single electrolyte technique in a conventional three-electrode electrochemical cell from an electrolyte containing: 1.5 M nickel sulfamate $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$; 0.01 M copper sulphate CuSO_4 and 0.5 M boric acid H_3BO_3 . The pH was maintained at 3.5. The deposition process was controlled by potentiationstat AMEL 2053 with our own software (Fig. 1). Polarisation experiments for both substrates were made to find suitable deposition potentials of Cu and Ni sublayers (Fig. 2). The analysis of the electric current and charge transient (recorded during pulse potential wave) (Fig. 3) combined with the XRD measurements (Fig. 4) show a discrepancy in the nominal and actual thickness of Cu and Ni sublayers. The nominal thickness of each Ni sublayer has to be increased because of two causes:

- in initial stage when the Ni potential is applied to the electrode and a quick period Cu deposition takes place (this reaction is preferred because copper is more noble than nickel),
- at the beginning of each Cu layer deposition the more noble Cu atoms replaced the previously deposited Ni atoms.

A graphical model of the changes in the nominal and real sublayer thickness was presented (Fig. 5). In our case the difference between the nominal and actual thicknesses amounts 0.5 nm. After taking this model into consideration, several series of Cu/Ni multilayer with the demand thickness of Cu and Ni sublayer were grown (Fig. 6). X-ray diffraction studies have revealed the periodical structure of the electrodeposited multilayers and allowed determining Λ value after precise establishing diffraction lines $S_{\pm i}$ and ML.

Keywords: nanocomposite, coating, multilayer, electrodeposition

WPROWADZENIE

Nanokompozyty wielowarstwowe mogą składać się z podwarstw różnych materiałów o grubościach w zakresie 1÷100 nm, tworząc układy typu: metal(stop)/metal(stop) [1], ceramika/ceramika [2], metal/ceramika [3]. Wykorzystanie nanostruktur wielowarstwowych jest związane z polepszeniem własności mechanicznych supersieci w odniesieniu do pojedynczych warstw [4], dużymi zmianami rezystywności w polu magnetycznym (efekt GMR) [5] oraz z ich własnościami (opto)elektronicznymi [6]. Szczególnym przypadkiem tego typu powłok są tzw. supersieci, czyli wielowarstwy, składające się z dwóch rodzajów podwarstw o takiej samej grubości

podwarstw jednego rodzaju. Oprócz parametrów krystalograficznych faz tworzących podwarstwy (meta-le, roztwory stałe czy związki chemiczne), w supersieciach występuje również inny parametr geometryczny, będący sumą grubości dwóch podwarstw, czyli okres supersieci Λ .

W zależności od rodzaju materiałów (metale, stopy czy ceramika) występujących w wielowarstwach wykorzystywane są różne techniki ich wytwarzania. Najczęściej stosowaną metodą jest rozpylanie katodowe, które może być stosowane do osadzania warstw praktycznie wszystkich materiałów. Alternatywną metodą, ze wzglę-

¹ dr inż., ² prof. dr hab. inż.

du na niski koszt i względnie prostotą technologię osadzania wielowarstw metalicznych do metod próżniowych, jest metoda elektrochemiczna. Jej istotą jest naprzemienne osadzanie dwóch metali (lub metalu i stopu) znacznie różniących się położeniem w szeregu napięciowym poprzez odpowiednie sterowanie potencjałem elektrody roboczej (podłoża) lub gęstością prądu osadzania oraz odpowiednim doбором stężenia jonów metali w elektrolicie.

W pracy przedstawiono wyniki badań polaryzacyjnych wykonanych dla dwóch rodzajów podłoża: monokrystalicznego krzemu o orientacji (100) oraz polikrystalicznej miedzi. Na ich podstawie wyznaczono zakresy potencjałów osadzania podwarstw Cu i Ni. W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań pozwalających na określenie zgodności założonych stosunków grubości podwarstw Cu i Ni do wartości rzeczywistych. Wykonane badania XRD pozwoliły na określenie grubości okresu Λ , stwierdzenie jego powtarzalności oraz określenie struktury krystalicznej wytworzonych wielowarstw Cu/Ni.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

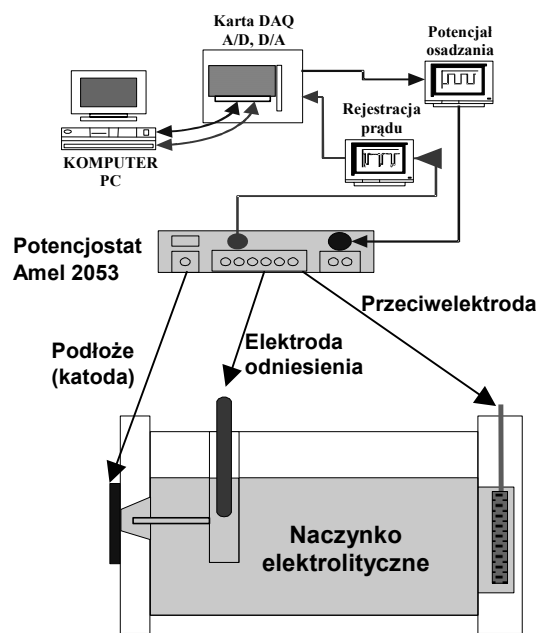
Do osadzania wielowarstw Cu/Ni wykorzystano dwa rodzaje podłoża: monokrystaliczne płytki krzemowe o orientacji (100) i grubości $280 \pm 25 \mu\text{m}$ (n-tytu, domieszka Sb, przewodnictwo $\rho = 0,017 \Omega\text{cm}$); zimnowalcowaną folię miedzianą o grubości 0,1 mm (R-dH, 99,8% Cu). Podłoża miedziane i krzemowe wymagały odmiennie preparatyki przed ich zastosowaniem. Podłoża miedziane były polerowane mechanicznie na papierach ściernych i na suknie w zawieszinie Al_2O_3 . Następnie poddawano je oczyszczaniu w myjce ultradźwiękowej przez ok. 30 minut w wodnym roztworze obojętnego detergentu. Po oczyszczeniu ultradźwiękowym, płukaniu w acetonie i wodzie demineralizowanej ostatecznym etapem przygotowywania podłoża było umieszczenie go w 10% roztworze H_2SO_4 w celu aktywacji powierzchni (usunięcie tlenków) na czas ok. 60 sekund. Płytki krzemowe w stanie wyjściowym były jednostronnie polerowane, tak więc wymagały jedynie oczyszczenia w wodnym roztworze obojętnego detergentu oraz acetonie. Następnie w celu aktywacji powierzchni (usunięcie tlenków) umieszczano je w 10% roztworze kwasu HF (czas 60 s). Tak przygotowane podłoża umieszczano niezwłocznie w roztworze elektrolitu.

Badania polaryzacyjne oraz osadzanie wielowarstw Cu/Ni realizowano w roztworze o następującym składzie chemicznym: 1,5 M $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 0,01 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,5 M H_3BO_3 ; pH = 3,5. Zastosowano odczynniki o czystości cz.d.a. firm Fluka i Aldrich. Do przygotowywania roztworów oraz wszystkich operacji

płukania stosowano wodę demineralizowaną o rezystywności równej $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$.

Badania polaryzacyjne oraz procesy osadzania prowadzono w naczynku elektrolitycznym o pojemności 250 cm^3 wyposażonym w nierozpuszczalną przeciw-elektrodę z siatki platynowej oraz elektrodę odniesienia NEK. Powierzchnia elektrody roboczej (osadzanych wielowarstw) wynosiła 1 cm^2 . Zastosowane naczynko zapewniało stałe warunki geometryczne układu (odległość pomiędzy elektrodą roboczą a przeciw-elektrodą wynosiła ok. 11 cm).

Badania polaryzacyjne wykonywano przy użyciu potencjostatu AMEL 7050, sterowanego cyfrowo, oraz oprogramowania Juniorassist. Zastosowano szybkość zmian potencjału 10 mV/s . Nanokompozyty wielowarstwowe Cu/Ni wytwarzano metodą potencjostatyczną z jednego roztworu roboczego. Stanowisko badawcze do osadzania wielowarstw (rys. 1) składało się z naczynka elektrolitycznego oraz potencjostatu firmy AMEL 2053, sterowanego cyfrowo przez komputer z własnym oprogramowaniem. Oprogramowanie potencjostatu pozwalało na odpowiednią dla żądanej podwarstwy (np. Cu) polaryzację elektrody roboczej oraz rejestrowanie prądu w trakcie jej osadzania. Następnie prąd ten był przeliczany na ładunek elektryczny (całkowany po czasie), co pozwalało na ocenę grubości wzrastającej warstwy. Po osiągnięciu żądanej grubości pierwszej podwarstwy urządzenie przełączało potencjał przykładany do elektrody roboczej na wartość odpowiednią dla drugiej podwarstwy (np. Ni). Sekwencja ta była powtarzana do momentu osiągnięcia żądanej ilości podwarstw Cu i Ni.



Rys. 1. Stanowisko badawcze stosowane do osadzania nanokompozytów wielowarstwowych Cu/Ni

Fig. 1. Electrochemical equipment utilized for Cu/Ni multilayer nanocomposites deposition

Do badań strukturalnych wytworzonych nanokompozytów zastosowano metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Badania wykonywano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3000 T/T, stosując promieniowanie charakterystyczne CuK_α ($\lambda = 0,154056$ nm) lub CoK_α ($\lambda = 0,1788965$ nm) oraz krok kątowy $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ i czas ekspozycji 7 s. Wszystkie zarejestrowane dyfraktogramy poddano obróbce matematycznej w celu dokładnego wyznaczenia położenia kąowego maksimum dyfrakcyjnych przy użyciu oprogramowania DHN-PDS.

WYNIKI BADAŃ

W celu ustalenia prawidłowych potencjałów osadzania podwarstw Ni i Cu wykonano dla obydwu stosowanych podłoży krzywe polaryzacji różniące się potencjałem startowym w zakresie katodowym rejestrowanych prądów oraz identycznym potencjałem końcowym, wynoszącym 3000 mV. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań polaryzacyjnych.

Fig. 2. Voltammograms of a 1.5 mol/l $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, 0.01 mol/l CuSO_4 , 0.5 mol/l H_3BO_3 solution. Starting potential: a) -750 mV, b) -500 mV, c) -1000 mV and d) -1500 mV. Potentials scan rate = 10 mV/s

Dla obydwu stosowanych podłoży zaobserwowano dla prądów katodowych dwa zakresy potencjałów. W pierwszym dla potencjałów poniżej ok. -800 mV rejestrowano wysokie wartości prądów katodowych, malejące wraz ze wzrostem potencjału elektrody roboczej, natomiast powyżej tej wartości prąd katodowy stabilizował się aż do osiągnięcia potencjałów rzędu -100 mV. Pierwszą krzywą polaryzacji wykonano dla zakresu potencjałów od -750 do 3000 mV (rys. 2a). Dla tego potencjału startowego zaobserwowano znaczne różnice w przebiegu krzywych polaryzacji w zakresie anodowym dla podłoża Cu i Si. Prąd anodowy dla podłoża miedzianego wzrasta praktycznie bez żadnego pików charakterystycznego, co mogłoby świadczyć, iż dla tego potencjału startowego w zakresie prądów katodowych na elektrodzie roboczej została osadzona tylko warstwa Cu. Zupełnie inne zjawiska obserwowano w przypadku podłoża Si, dla którego w zakresie prądów anodowych można zaobserwować trzy pików prądowe. Wraz ze zwiększaniem potencjałów elektrody kolejne pików prądowe można przypisać: roztwarzaniu warstwy Cu osadzonej jako ostatnia, utlenianiu się warstwy Ni osadzonej przy niskich polaryzacjach elektrody roboczej, a następnie roztworzeniu tej warstwy. Brak anodowych pików prądowych dla podłoża miedzianego można wytłumaczyć małą grubością osadzonej warstwy niklu w początkowym stadium eksperymentu. Istnienie cienkiej warstwy Ni (potwierdzone w przypadku nierozpuszczalnego podłoża krzemowego) pozwoliło na stwierdzenie, iż potencjał -750 mV nie zapewnia osadzenia czystej warstwy Cu, czyli konieczne jest podniesienie tej wartości w stronę dodatnich wartości. Słuszność tej koncepcji potwierdza rysunek 2b. Potencjałem startowym w tym przypadku było -500 mV, a przedstawiono badania jedynie dla podłoża krzemowego (dla podłoża Cu przebieg krzywej polaryzacji był podobny jak przy potencjale startowym -750 mV). Brak pików prądowych związanych z utlenianiem i roztwarzaniem warstwy niklu oraz pojawienie się jedynie pików prądowych związanych z roztwarzaniem warstwy miedzi osadzonej w trakcie katodowego przebiegu krzywej polaryzacji pozwalają na stwierdzenie, iż potencjał -500 mV zapewni osadzenie czystych podwarstw Cu w badanym roztworze roboczym. Dalsze obniżanie potencjału startowego powoduje zwiększenie grubości warstwy Ni osadzonej w początkowym etapie polaryzacji elektrody. Przejawia się to pojawieniem się punktu przegięcia w przebiegu prądu anodowego dla potencjału startowego -1000 mV zarejestrowanego dla podłoża Cu (rys. 2c). W trakcie wykonywania krzywej polaryzacji dla początkowego potencjału -1500 mV dla obydwu podłoży (rys. 2d) grubość osadzonej warstwy niklu była największa, co przejawiało się stwierdzeniem typowego dla niki-

Rys. 2. Krzywe polaryzacji zarejestrowane w roztworze 1,5 mol/l $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, 0,01 mol/l CuSO_4 , 0,5 mol/l H_3BO_3 . Potencjały startowe: a) -750 mV, b) -500 mV, c) -1000 mV, d) -1500 mV. Szybkość skanowania = 10 mV/s

lu pasywnego charakteru warstwy po roztworzeniu wierzchniej warstwy Cu dla obydwu rodzajów podłoża. Potencjały, przy których występowały maksima pików prądowych w zakresie prądów anodowych, wynosiły: dla wszystkich przypadków utleniania warstwy Cu ok. 110 mV, potencjał utleniania warstwy niklu 420 mV (rys. 2a) i 380 mV (rys. 2c i d), natomiast początek roztwarzania transpasywnego niklu zaczynał się od potencjału powyżej 1100 mV. Potwierdzeniem zwiększającej się grubości warstwy niklu osadzonej w początkowym etapie polaryzacji było również zwiększenie się zarejestrowanych gęstości prądowych związanych z transpasywnym roztwarzaniem się niklu. Wykonane badania polaryzacyjne pozwoliły również na zaobserwowanie łatwiejszej nukleacji warstw na podłożu miedzianym w stosunku do podłoża krzemowego, co przejawiało się większymi gęstościami prądów katodowych. W zakresie potencjałów od -700 do -100 mV (czyli dla potencjałów, przy których osadzała się miedź) średnia wartość gęstości prądowej wynosiła $0,226$ i $0,198$ mA/cm² odpowiednio dla Cu i Si. Natomiast dla potencjału -1300 mV (potencjał, przy którym osadzał się głównie nikiel) zarejestrowano gęstości prądowe 29 i 17 mA/cm² odpowiednio dla podłoża Cu i Si.

Rys. 3. Pulsacyjne zmiany potencjałów osadzania -500 i -1300 mV (a), zmiany gęstości prądowych (b), zmiany ładunków elektrycznych: katodowego i anodowego (c) zarejestrowane w trakcie osadzania wielowarstw Cu/Ni

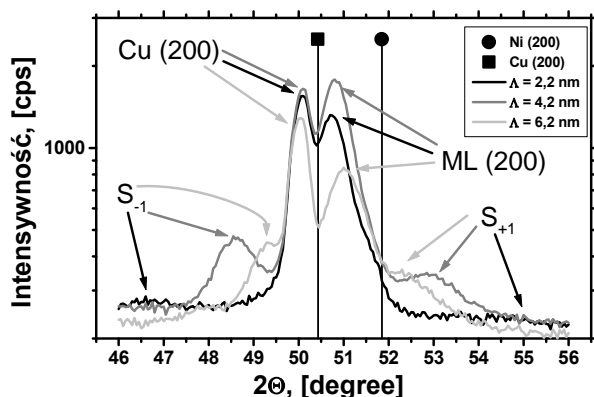
Fig. 3. Potential pulse sequence -500 and -1300 mV (a), corresponding current density response (b) and corresponding electrochemical charge (c) for the electrodeposition of Cu/Ni multilayers

Na podstawie zaprezentowanych we wcześniejszych pracach [7] wyników badań składu chemicznego (skład chemiczny warstwy osadzonej przy potencjale -1300 mV ok. 95% Ni oraz przy potencjale -500 mV $99,7\div 99,8\%$ Cu), a także przedstawionych badań polaryzacyjnych wybrano potencjały osadzania -1300 mV dla podwarstw Ni oraz -500 mV dla podwarstw Cu. Typowe pulsacyjne zmiany potencjałów osadzania pokazano

na rysunku 3a, zarejestrowane dla nich zmiany gęstości prądu osadzania widać na rysunku 3b, a zmiany ładunku elektrycznego na rysunku 3c. Przedstawione dane dotyczą osadzania trzech warstw przy potencjale -500 mV w czasie 20 s naprzemiennie z trzema warstwami osadzonymi przy potencjale -1300 mV w czasie 0,2 s. Jako pierwszy wybrano potencjał -500 mV, przy którym powinna osadzać się warstwa Cu. Analiza przebiegów prądu osadzania w funkcji czasu (rys. 3b) pozwala na stwierdzenie znacznych zmian gęstości prądowych w trakcie osadzania zarówno podwarstw Cu, jak i Ni. Na szczególną uwagę zasługują początkowe stadia osadzania obydwu podwarstw (zaznaczone jako (1) i (2)). Po przyłożeniu do elektrody roboczej potencjału -1300 mV ((1) - początek osadzania podwarstwy Ni) widoczny jest wyraźny wzrost gęstości prądowej. Jest on związany z redukcją jonów Cu^{2+} znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie katody (ta reakcja jest uprzywilejowana, ponieważ miedź jest metalem bardziej szlachetnym). Po wyczerpaniu jonów miedzi (niskie stężenie) następuje spadek gęstości prądowej i zaczyna się wzrost warstwy Ni. Drugie charakterystyczne zjawisko (2) zaobserwowano bezpośrednio po przełączeniu potencjału osadzania na -500 mV, czyli potencjał osadzania podwarstwy Cu. Widoczny jest w tym przypadku początkowy spadek gęstości prądu katodowego, a nawet zmiana jego charakteru na anodowy (dodatni ładunek przedstawiony na rysunku 3c). Za zjawisko to odpowiedzialna jest reakcja wymiany pomiędzy osadzonymi atomami Ni oraz jonami Cu^{2+} , która trwa do momentu pokrycia całej powierzchni uprzednio osadzonej warstwy Ni warstwą miedzi. Zaobserwowane zjawiska są typowe dla pulsacyjnego osadzania elektrochemicznego z roztworu zawierającego jony metali różniących się elektrojemnością i zostały szeroko opisane w literaturze dla wielowarstw Cu/Ni [8, 9], Co/Cu [10, 11] czy Co-Ni-Cu/Cu [12]. Efektem związanym z przedstawionymi powyżej zjawiskami elektrochemicznymi zachodzącymi na początku osadzania warstwy Ni i Cu powinna być różnica w ich nominalnej grubości (szacowanej na podstawie ładunku elektrycznego) w stosunku do grubości rzeczywistej podwarstw. Różnica ta powinna się przejawiać w zwiększeniu rzeczywistej grubości podwarstwy Cu kosztem grubości warstwy Ni.

W celu zbadania wpływu zjawisk przedstawionych powyżej na grubość podwarstw Cu i Ni wytworzono wielowarstwy Cu/Ni na podłożu Cu o stałym stosunku

nominalnych grubości (wynikających z ładunku elektrycznego) podwarstw Cu i Ni, wynoszącym 1. Zmieniało natomiast grubości obydwu podwarstw, czyli wielkość okresu supersieci Λ , oraz ilość powtórzeń sekwencji Cu/Ni tak, aby grubość całkowita wytworzonych wielowarstw wyniosła 3 μm . Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie dla trzech wielowarstw Cu/Ni: $1500 \times [1,1 \text{ nm Cu} + 1,1 \text{ nm Ni}]$, $750 \times [2,2 \text{ nm Cu} + 2,2 \text{ nm Ni}]$, $500 \times [3,1 \text{ nm Cu} + 3,1 \text{ nm Ni}]$, różniące się grubością okresu supersieci Λ (2,2; 4,2 i 6,2 nm). Na dyfraktogramach widoczne są: pik dyfrakcyjny od płaszczyzny Cu(200), pochodzący od miedzianego podłoża główny pik dyfrakcyjny od wielowarstwy ML(200) oraz symetrycznie rozmieszczone wokół maksimum dyfrakcyjnego ML piki satelickie $S_{\pm 1}$. Przesunięcie linii dyfrakcyjnej Cu(200) w stronę mniejszych wartości kąta 2θ spowodowane było prawdopodobnie odkształceniem plastycznym podłoża Cu. Pojawienie się pików satelickich $S_{\pm 1}$ potwierdza periodyczną budowę wielowarstwy oraz pozwala na precyzyjne określenie rzeczywistego okresu supersieci Λ (na podstawie ich odległości od linii głównej ML).

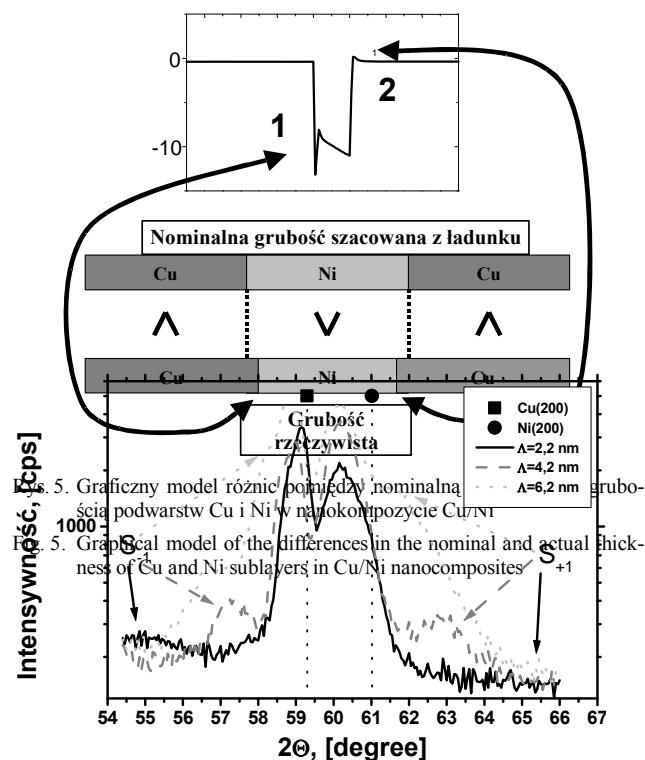


Rys. 4. Dyfraktogramy nanokompozytów wielowarstwowych Cu/Ni o nominalnym stosunku grubości podwarstw Cu i Ni równym 1 i zmiennej grubości okresu supersieci $\Lambda = 2,2; 4,2 \text{ i } 6,2 \text{ nm}$; podłoże - Cu; $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,1540562 \text{ nm}$

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of multilayers with nominal ratio of Cu and Ni sublayers thickness equal 1 and Λ nominal thickness 2.2, 4.2, 6.2 nm; substrate - Cu, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.1540562 \text{ nm}$

Położenie głównych linii dyfrakcyjnych pochodzących od supersieci ML pozwala na określenie składu chemicznego supersieci. Dla supersieci o założonym stosunku grubości podwarstw wynoszącym 1 (zgodnie z prawem Vegarda) wszystkie linie ML(200) powinny znajdować się dokładnie w połowie odległości pomiędzy liniami wzorcowymi Cu(200) i Ni(200). W omawianym przypadku wyraźne jest przesunięcie linii ML w stronę wzorcowego położenia pików Cu(200), zwiększające się wraz ze zmniejszaniem nominalnej grubości dwuwarstwy (Λ). Świadczy to o większej niż założona (50%) zawartości Cu w nanokompozycie i potwierdza prawidłowość analizy przedstawionych wcześniej zjawisk za-

chodzących na elektrodzie roboczej w początkowych stadiach osadzania podwarstw Cu i Ni. Konieczne wydaje się więc wprowadzenie korekty grubości podwarstw Cu i Ni, polegającej na zwiększeniu grubości podwarstwy niklu (kosztem grubości podwarstwy Cu), która w znacznym stopniu ulega zmniejszeniu, spowodowanemu przez zjawiska zachodzące na elektrodzie roboczej w początkowych stadiach osadzania podwarstw Ni i Cu (oznaczone jako (1) i (2) na rys. 3b). Rysunek 5 przedstawia schematycznie różnice rzeczywistej i nominalnej (szacowanej z ładunku elektrycznego) grubości podwarstw Cu i Ni.



Rys. 5. Graficzny model różnic pomiędzy nominalną grubością podwarstw Cu i Ni w nanokompozycie Cu/Ni

Fig. 5. Graphical model of the differences in the nominal and actual thickness of Cu and Ni sublayers in Cu/Ni nanocomposites

Rys. 6. Dyfraktogramy nanokompozytów wielowarstwowych Cu/Ni o rzeczywistym stosunku grubości podwarstw Cu i Ni równym 1 i zmiennej grubości okresu supersieci $\Lambda = 2,2; 4,2 \text{ i } 6,2 \text{ nm}$; podłoże - Cu; $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,1788965 \text{ nm}$

Fig. 6. X-ray diffraction patterns with actual ratio of Cu and Ni sub-layers thickness equal 1 and Λ period thickness 2.2, 4.2, 6.2 nm; substrate - Cu, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.1788965 \text{ nm}$

Wartość korekty grubości podwarstw ustalono empirycznie dla badanego roztworu roboczego i zastosowanych parametrów prądowo-napięciowych procesu osadzania. Polegało to na osadzaniu kolejnych wielowarstw Cu/Ni o stałym okresie supersieci ($\Lambda = 2,2; 4,2$

i 6,2 nm), zwiększając grubość podwarstwy niklu kosztem grubości podwarstwy miedzi, a następnie badaniu położenia głównych linii dyfrakcyjnych ML(200). W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że w celu uzyskania rzeczywistego stosunku grubości podwarstw Cu i Ni równego 1 konieczne jest zwiększenie grubości warstwy Ni o 0,5 nm. Potwierdzeniem przedstawionych powyżej rozważań są dyfrakcje rentgenowskie nanokompozytów Cu/Ni osadzanych po uwzględnieniu korekty grubości podwarstw Cu i Ni (rys. 6). Wówczas położenie głównej linii dyfrakcyjnej ML(200) znajdowało się w środku pomiędzy liniami wzorcowymi dla Cu i Ni, co świadczy o otrzymaniu wielowarstw Cu/Ni o rzeczywistym stosunku grubości podwarstw Cu i Ni równym 1. Podobne wartości dla wielowarstw Cu/Co zaobserwowali autorzy pracy [13].

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania polaryzacyjne pozwoliły na określenie zakresów potencjałów osadzania pojedynczych warstw Cu i Ni metodą potencjostatyczną z jednego roztworu roboczego. Na podstawie analizy krzywych polaryzacji wykonanych w zastosowanym elektrolicie dla obydwu podłoży oraz wcześniejszych badań składu chemicznego podwarstw jako potencjały osadzania podwarstw Cu i Ni wybrano odpowiednio -500 i -1300 mV. Analiza zjawisk elektrochemicznych zachodzących w początkowych stadiach osadzania podwarstw Cu i Ni i wykonane badania rentgenostrukturalne wytworzonych nanokompozytów pozwoliły na stwierdzenie konieczności zwiększenia grubości podwarstw Ni kosztem grubości podwarstw Cu w celu uzyskania rzeczywistego stosunku grubości podwarstw wynoszącego 1. Ustalona empirycznie korekta grubości podwarstw pomiędzy grubością nominalną a rzeczywistą wyniosła 0,5 nm.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego Nr 3 T 08A 078 27, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

LITERATURA

- [1] Anderson P.M., Bingert J.F., Misra A., Hirth J.P., *Acta Materialia* 2003, 51, 6059-6075.
- [2] Liu Z.J., Vyas A., Lu Y.H., Shen Y.G., *Thin Solid Films* 2005, 479, 31-37.
- [3] Abadias G., Tse Y.Y., Michel A., Jaouen C., Jaouen M., *Thin Solid Films* 2003, 433, 166-173.
- [4] Ebrachimi F., Liscano A.J., *Materials Science and Engineering A* 2001, 301, 23-34.
- [5] Rafaja D., Ebert J., Miede G., Martz N., Knapp M., Stahl B., Ghafari M., Hahn H., Fuess H., Schmollgruber P., Farber P., Sieglec H., *Thin Solid Films* 2004, 460, 256-263.
- [6] Zheng T., Li Z., *Superlattices and Microstructures* 2005, 37, 227-247.
- [7] Tokarz A., Wolkenberg A., Przeslawski T., *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, C607-609.
- [8] Roy S., *Surf. Coat. Technol.* 1998, 105, 202-205.
- [9] Roy S., Landolt D., *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 3021-3027.
- [10] Nallet P., Chassaing E., Walls M.G., Hÿtch M.J., *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 6884-6889.
- [11] László P., Liu Q., Kerner Z., Bakonyi I., *Electrochimica Acta* 2004, 49, 1513-1526.
- [12] Alper M., Schwarzacher W., Lane S.J., *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 2346-2352.
- [13] Bakonyi I., Petér L., Weihnacht V., Tóth J., Kiss L.F., Schneider C.M., *J. Optoelectr. Adv. Mat.* 2005, 7, 589-598.

Recenzent
Antoni Budniok