

## الکتروانباشت بس لایه های فلزی Co-Cu/Cu بر روی Ti و بررسی ریزساختار آنها

کاظمی نژاد، ایرج<sup>a</sup>؛ ذاکرین، مرجان<sup>a</sup>؛ پرهام، هوشنگ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه فیزیک

<sup>b</sup>دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی

### چکیده

بس لایه های فلزی Cu-Co/Cu از الکترولیتی حاوی سولفات مس و کبالت در حضور  $H_3BO_3$  بر روی زیر لایه پلی کریستال Ti به روش الکتروانباشت تهیه شدند. طیف XRD این بس لایه ها به منظور بررسی ریزساختار آنها مورد مطالعه قرار گرفت، مشاهده پیک های اقماری در این طیف وجود فصل مشترک تیز بین زوج لایه های Cu-Co/Cu را بیان می کند. سپس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) خواص سطحی این بس لایه ها نیز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

## Fabrication and structural investigation of pulse-plating Co-Cu/Cu multilayers on Ti

Kazeminezhad, Iraj<sup>a</sup>; Zakerin, Marjan<sup>a</sup>; Parham, Hooshang<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Physics Department, Shahid Chamran University, Ahvaz

<sup>b</sup>Chemistry Department, Shahid Chamran University, Ahvaz

### Abstract

Electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers were prepared from a bath of  $CuSO_4$  and  $CoSO_4$  in presence of  $H_3BO_3$  on Ti polycrystalline substrates. Their structures were studied using a high-angle X-ray diffractometer. The existence of satellite peaks in the spectrum indicates a sharp interface between the double layers of Cu and Co-Cu. The surface properties of the samples were also investigated by scanning electron microscope.

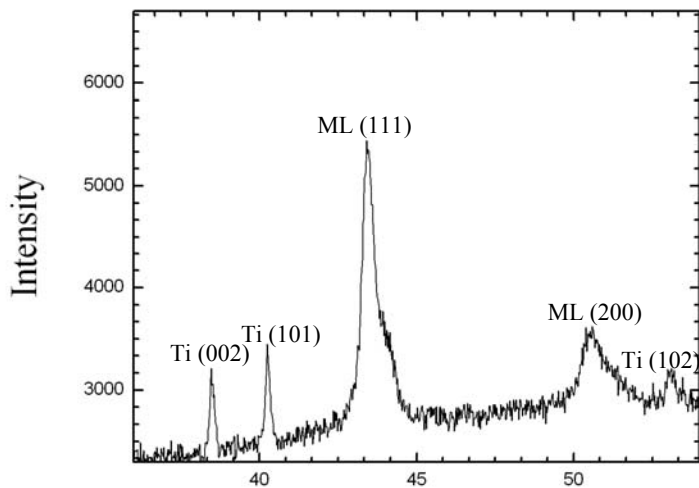
### مقدمه

ضخامت اسمی زوج لایه Co-Cu/Cu را تعیین نمود دارد [۱]. از آنجا که Cu فلزی نجیب تر از Co است به هنگام اعمال پتانسیل جهت انباشت Co یون های Cu نیز احیا می شوند و بر کاتد می نشینند. بنابراین برای داشتن یک لایه نسبتا خالص Co باید غلظت یون های Cu در محلول الکترولیت به مراتب کمتر از غلظت یون های Co باشد.

### مراحل ساخت

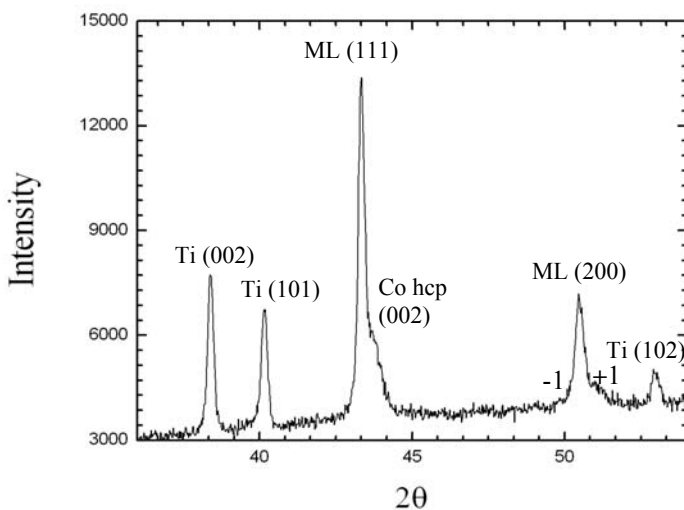
در این تحقیق الکترولیتی شامل ۹ گرم  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ، ۱۱۵ گرم  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  و ۳۰ گرم  $H_3BO_3$  در یک لیتر آب مقطر دو بار یون زدایی شده مورد استفاده قرار گرفت.  $H_3BO_3$  موجود در الکترولیت به منظور جلوگیری از اکسیداسیون کبالت به آن افزوده شده است. الکتروانباشت در یک سلول سه الکترودی با استفاده از کنترل ولتاژ پای پتانسیل ساخت شرکت بهپژوه با کنترل کامپیوتری

روش الکتروانباشت بیش از یک دهه است که امکان تهیه بس لایه های فلزی با کیفیتی بالا را در مقیاس نانو فراهم ساخته است. سیستم های تهیه شده با این روش می توانند خواص فیزیکی جدیدی را از خود نشان دهند که از میان آنها می توان به اثر مغناطومقاومت بزرگ (GMR) در بس لایه های فرومغناطیسی/دیامغناطیسی که در حال حاضر در حس گرهای میدان مغناطیسی و محیط های ذخیره سازی اطلاعات مورد استفاده قرار می گیرند، نام برد. از طرفی الکتروانباشت روشی ساده و ارزان و همچنین با قابلیت انعطاف بالا نسبت به سایر روش های موجود بر پایه تکنیک خلاء می باشد. در الکتروانباشت بس لایه های فلزی مانند Co-Cu/Cu می توان از یک پای پتانسیل متصل به کامپیوتر استفاده نمود. در صورتی که الکترولیت دارای یون های فلزی هر دو عنصر باشد با اعمال پتانسیل بین دو مقدار مناسب جهت احیای یون های Co و Cu و کنترل مقادیر انباشت شده آن، می توان



شکل الف): پراش اشعه X نمونه  $200 \times [\text{Co-Cu}(5\text{nm})/\text{Cu}(200)]$  روی Ti که به طریقه مکانیکی صیقل داده شده است.

شکل ب) طیف مربوط به همان فیلم که روی زیر لایه Ti صیقل داده شده به روش الکتروشیمیایی رشد داده شده است را نشان می دهد.



شکل ب): پراش اشعه X نمونه  $200 \times [\text{Co-Cu}(5\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})]$  روی Ti که به روش الکتروشیمیایی صیقل داده شده است.

همانطور که ملاحظه می شود پیک های اقماری در این طیف به وضوح دیده می شوند که دال بر کیفیت بالای فصل مشترک ها در این بس لایه هاست. بنابراین روش الکتروشیمیایی جهت صیقل دادن و صاف نمودن زیر لایه بسیار مناسب تر از روش مکانیکی است. در هر دو مورد طیف های XRD ساختار مرکز سطحی (fcc) با جهت گیری غالب در راستای (۱۱۱) را برای بس لایه ها نشان دادند.

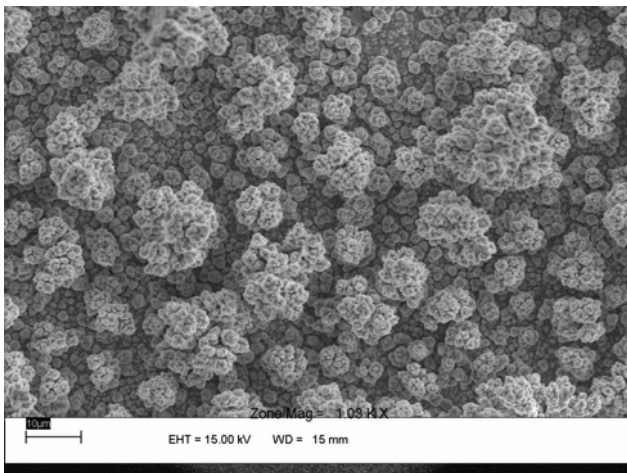
و در دمای  $27^\circ \text{C}$  انجام شده است. pH محلول حدودا ۲ اندازه گیری شد. از پلی کریستال Ti با بافت های (۱۰۱) و (۰۰۱) به عنوان زیر لایه استفاده گردید. به منظور هموار نمودن سطح زیر لایه و در نتیجه بالا بردن کیفیت فیلم ها ابتدا زیر لایه ها به دو روش مکانیکی و الکتروشیمیایی صیقل داده شدند. در روش مکانیکی سطح زیر لایه توسط سمباده ای با دانه های بسیار ریز به مدت طولانی صیقل داده شد ولی در روش الکتروشیمیایی، زیر لایه با استفاده از ۱/۲۵% HF و ۵%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  محلول در اتانول و تحت ولتاژ  $20-30 \text{V dc}$  صیقل داده شد. سپس هر دو نوع زیر لایه با  $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$  و آب مقطر دو بار یون زدایی شده تمیز و خشک گردیدند. بعد از آن به منظور کنترل مساحت نمونه ها ابتدا هر زیر لایه توسط ماسکی با مساحت مشخص پوشانده شد و برای جلوگیری از اکسیداسیون سطح صیقل داده شده بلافاصله در الکترولیت قرار گرفت. چندین نمونه با ضخامت متفاوت زوج لایه های کبالت و مس و همچنین با ضخامت های متفاوت فیلم رشد داده شدند. ولتاژهای بهینه به کمک مقادیر تعیین شده توسط منحنی CV برای انباشت مس  $-0.6 \text{V}$  و برای انباشت کبالت  $-1.4 \text{V}$  تعیین گردیدند. این مقادیر با ولتاژهای گزارش شده تطبیق بسیار خوبی دارد [۲].

## بحث و نتیجه گیری

با استفاده از پراش پرتو X می توان ریزساختار بس لایه ها را مورد مطالعه قرار داد و برخی اطلاعات ساختاری در مورد آنها را به دست آورد. طیف های XRD مربوط به نمونه ها با استفاده از تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) در گستره زاویه ای  $2\theta = 36-55^\circ$  درجه گرفته شده است. شکل ۱ الف) طیف XRD یک نمونه شامل

$200 \times [\text{Co-Cu}(5\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})]$  که روی زیر لایه Ti صیقل داده شده به روش مکانیکی رشد داده شده است را نشان می دهد. در این طیف پیک های اقماری مربوط به ساختار ابر شبکه ای بس لایه ای مشاهده نمی شود. دلیل آن را می توان به ناصافی سطح زیر لایه مربوط دانست.

جهت مطالعه سطح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. به همین منظور نمونه‌هایی با لایه بالایی Cu (آخرین لایه رشد داده شده) و یا با لایه بالایی Co-Cu ساخته شدند. شکل ۳ تصویر SEM نمونه‌ای که لایه بالایی آن Co است را نشان می‌دهد. همانطور که به روشنی می‌توان دید Co دارای رشد ستونی است و اندازه متوسط دانه‌ها در بزرگنمایی ۶۰۰۰ برابر ۸۰۰ nm تعیین گردیده است.

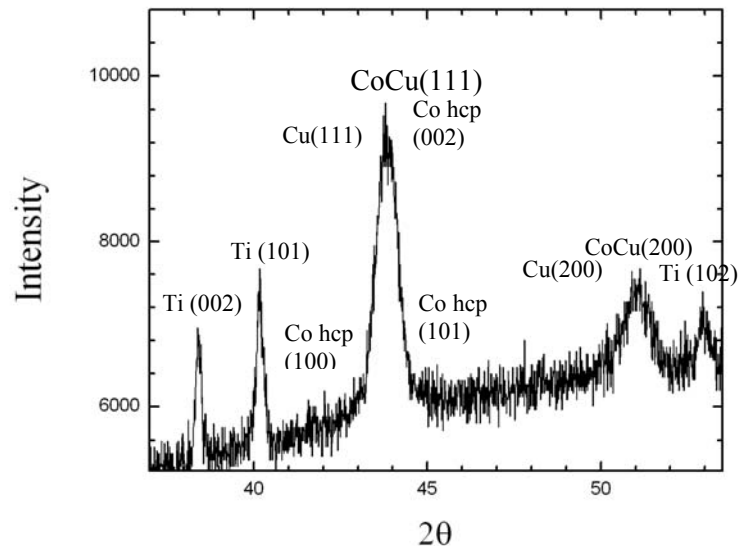


شکل ۳) تصویر SEM یک بس لایه با لایه بالایی Co-Cu، رشد ستونی کبالت در آن بوضوح دیده می‌شود.

شکل ۴ تصویر SEM فیلمی را نشان می‌دهد که بالاترین لایه آن Cu است. قسمت‌های مسطح مربوط به اتمهای مس و قسمت‌های برآمده مربوط به خوشه‌های ستونی Co-Cu است. وجود این ستون‌ها باعث ایجاد شکستگی در لایه Cu و نیز متخلخل شدن این نوع بس لایه‌ها می‌شود. همین امر باعث می‌گردد که تیزی فصل مشترک بین دو لایه از بین رود و این به نوبه خود باعث عدم وضوح پیک‌های اقماری با رتبه بالا در طیف XRD می‌شود. اگر چه رشد ستونی Co عامل مؤثری در نداشتن فصل مشترک تیز می‌باشد ولی با این وجود این عامل بر سایر خواص فیزیکی بس لایه‌های Co-Cu/Cu نظیر اثر GMR تاثیر چندانی ندارد [۵ و ۶].

از طرفی بازتاب‌های براگ فاز (fcc) هیچگونه شکافتگی به صورت پیک‌های fcc-Cu و fcc-Co (Cu) ندارند که این نشان دهنده همدوسی خوب بین لایه‌های فرومغناطیسی و دیامغناطیسی می‌باشد [۳].

Co دارای ساختار hcp نیز می‌باشد بطوریکه به هنگام رشد لایه‌ای از Co در حالت پایا، ساختار آن به طور غالب از نوع hcp است. در صورتیکه در فیلم‌های آلیاژی یا بس لایه‌ای بسته به میزان موجود در فیلم ممکن است ساختار غالب به صورت fcc نیز مشاهده شود (مانند نمونه‌های رشد داده شده مربوط به شکل‌های ۱). به منظور بررسی بیشتر، فیلم‌های دیگری با میزان بالای Co تهیه و مورد مطالعه قرار گرفتند.



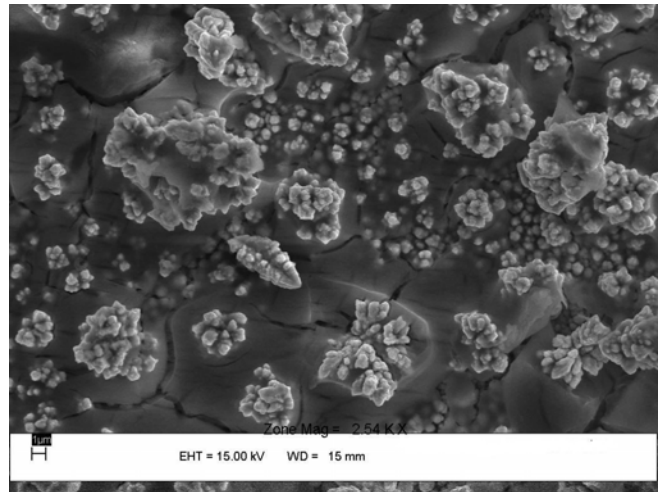
شکل ۲) پراش اشعه X نمونه  $200\times [\text{Co-Cu}(6\text{nm})/\text{Cu}(2\text{nm})]$

شکل ۲ طیف اشعه X مربوط به یک نمونه شامل پراش اشعه X نمونه  $200\times [\text{Co-Cu}(6\text{nm})/\text{Cu}(2\text{nm})]$  را نشان می‌دهد. مطابق با این طیف همانگونه که انتظار می‌رفت Co با ساختار hcp نیز برای این نمونه بوضوح مشاهده می‌شود. همچنین در این نمونه همدوسی خوب بین لایه Cu و Co-Cu کاهش یافته است که این هم به نوبه خود بدلیل تغییر ساختار غالب Co از fcc به hcp است [۴].

magn. Mater. 173 (1997) 9642.

[6] V. Weihnacht, L. Peter, J. Toth, J. padar, Zs. Kerner, C.M. Schneider, I.

Bakonyi, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) C507.



شکل (۴) شکل بالا لایه Cu نشانده شده بر سطح لایه Cu(Co) را نشان می دهد.

بعنوان جمع بندی، در این تحقیق بس لایه های فلزی Co-Cu به روش الکتروانباشت ساخته شدند و ریزساختار آنها توسط XRD و SEM مورد مطالعه قرار گرفت. پیکهای اقماری در طیف XRD نشان داد که نمونه ها دارای فصل مشترک نسبتا تیز و همچنین ساختار ابر شبکه هستند.

دو ساختار hcp و fcc کبالت در نمونه های ساخته شده به ترتیب با درصد Co پایین و بالا مشاهده گردید. تصاویر SEM نمونه ها نشان دادند که Co بصورت ستونی رشد می کند و اندازه متوسط دانه ها ۸۰۰ nm تعیین گردید. شکستگی لایه های Cu به دلیل رشد ستونی Co به وضوح در این تصاویر ملاحظه شد که این امر ناصافی فصل مشترک و در نتیجه عدم مشاهده پیک های اقماری با رتبه بالاتر را در طیف XRD به دنبال دارد.

## سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می دانند از Professor Imre Bakonyi بخاطر نظرات ارزشمندشان در ارتباط با این پروژه صمیمانه تشکر نمایند.

## مراجع

- [1] I. Kazeminezhad, H. J. Blythe, and W. Schwarzacher, Applied Physics Letter, 78, No. 7, (2001), 1014.
- [2] L. Peter, Q.X. Liu, Zs. Kerner, I. Bakonyi, Electrochimica Acta 49 (2004) 1513-1526.
- [3] Q.X. Liu, L. Peter, J. Toth, L.F. Kiss, A. Cziraki, I. Bakonyi, Journal of magnetism and magnetic materials 280 (2004) 60-70.
- [4] C. Michaelsen, Philosophical Magazine A, 1995, Vol. 72, N. 3, 813-828.
- [5] M. J. Hall, S.D. B. Jardin, J. E. Evetts, J. A. Leake, R. E. Somekh, J.