

УДК 537.622.4 : 539.216.2

© 1992

СТРУКТУРА МУЛЬТИСЛОЙНЫХ Co/Cu ПЛЕНОК

Т. А. Тоцицкий, О. И. Касютин, В. М. Федосюк

Обсуждается возможность получения многослойных структур Co/Cu с ультратонкими (менее 2—1 нм) слоями методом импульсного электролитического осаждения из одного электролита. На основе проведенных электронно-микроскопических, а также рентгено- и электронографических исследований анализируется строение указанных покрытий.

В последние годы одним из весьма привлекательных объектов исследования все в большей степени становятся многослойные покрытия с ультратонкими чередующимися магнитными и немагнитными слоями. Для таких покрытий уже сложился термин «мультислоиные», подчеркивая тем самым чрезвычайно малую толщину слоев в многослойной структуре. Указанные объекты представляют собой фактически новый класс материалов с рядом необычных, а иногда и уникальных магнитных, механических и др. свойств, что и обуславливает интерес к ним как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения практического приложения [1, 2].

В настоящей работе многослойные пленки Co/Cu получались методом импульсного электролитического осаждения из электролита состава (г/л): Co (NH_4SO_3)₂ — 90, CuSO₄ — 1.5, H₃BO₃ — 40, тритон x-100 — 0.2 при кислотности pH = 4.0 и комнатной температуре электролита. Прилагались серии по два прямоугольных импульса различной величины и длительности. Амплитуда импульсов осаждения слоев кобальта задавалась $U_1 = -10$ В, меди — $U_2 = -2$ В. Точность их установки в обоих случаях составляла ± 1 мВ. Длительность импульсов осаждения кобальта T_1 варьировалась от 3 мс до 2 с с точностью ± 1 мс, меди соответственно T_2 — от 100 мс до 20 с. Число серий импульсов и соответственно число слоев кобальта и меди — 50. Для получения многослойных пленок использовался тот факт [3, 4], что равновесные потенциалы осаждения кобальта и меди различаются более чем на 400 мВ. При этом, поскольку из сернокислых электролитов медь осаждается в основном с концентрационным перенапряжением, при малом количестве в электролите ее ионов (граммы на литр; концентрация же ионов кобальта составляет десятки граммов на литр) предельная плотность тока осаждения меди, обусловленная диффузионными затруднениями скорости доставки ионов меди к катоду, будет мала. Таким образом, в течение длительности импульса малой амплитуды будет осажаться только медь, так как для осаждения кобальта не достигается необходимое перенапряжение [5]. В течение длительности импульса с достижением амплитудой будет осажаться практически только кобальт из-за существенного (на 1.5—2 порядка) превышения скорости его осаждения по сравнению со скоростью осаждения меди.

Исследование периодической и кристаллографической структуры полученных образцов проводилось на дифрактометре «ДРОН-3М» на излучении CoK_α с использованием графитового монохроматора. Морфология поверхности и внут-

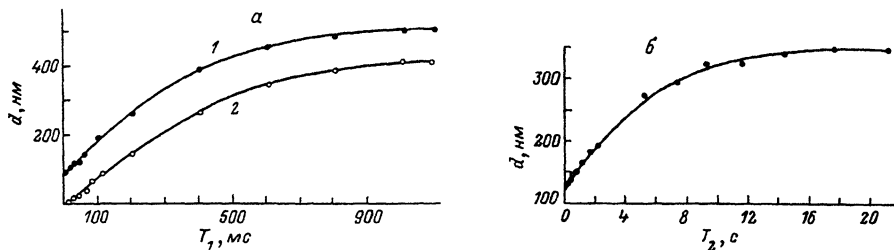


Рис. 1. Зависимость суммарной толщины пленок Co/Cu от длительности импульса осаждения кобальта (а) и меди (б).

2 — рассчитанная суммарная толщина 50 слоев кобальта в многослойной структуре. $T_2 = 5$ с (а), $T_1 = 200$ мс (б).

реннее строение пленок изучались на электронном микроскопе ЭМВ-100ЛМ. Для исследования образцов методом «на просвет» на медную подложку, которая впоследствии стравливалась, предварительно напылялась углеродная пленка, на которую уже осаждалось по одному слою кобальта или кобальт/медь.

Поскольку на свойства мультислойных структур в первую очередь наиболее существенное влияние оказывает толщина составляющих их слоев, то прежде всего необходимо оценить возможность получения сверхтонких и одновременно достаточно протяженных слоев.

На рис. 1 представлены зависимости суммарной толщины многослойных пленок Co/Cu от длительности импульсов осаждения кобальта и меди. В предположении резкой по химическому составу границы слоев, т. е. сплав Co—Cu отсутствует (как по причине большой разности электрохимических потенциалов разряда меди и кобальта, так и из-за малой равновесной растворимости меди в кобальте), а также ввиду полного отсутствия разрывов слоев в многослойной структуре толщина слоев кобальта d_{Co} может быть оценена по измерению магнитного момента M пленок

$$d_{Co} = \frac{M}{M_s SN},$$

где M_s — намагниченность насыщения чистого кобальта, S — площадь образца, N — число слоев. Из рис. 1, а (кривая 2) видно, что при длительностях импульсов осаждения кобальта менее ~ 50 мс рассчитанная таким образом толщина слоев кобальта составляет всего несколько десятых нанометра. По зависимости 1 (рис. 1, а) в точке $T_1 = 0$ мс можно оценить и толщину слоев меди d_{Cu} в многослойной структуре Co/Cu. Для использованных технологических режимов ($U_1 = -10$ В, $U_2 = -2$ В и $T_2 = 5$ с) $d_{Cu} \approx 1.5$ нм. Правильность оценки толщины слоев кобальта в полученных пленках Co/Cu можно оценить и из зависимости суммарной толщины многослойной структуры Co/Cu от длительности импульса осаждения меди T_2 (рис. 1, б). При $T_2 = 0$ мс (т. е. осаждался только кобальт) суммарная толщина пленки составляет ≈ 125 нм. Так как для зависимости на рис. 1, б длительность импульса осаждения кобальта $T_1 = 200$ мс, то полученное значение суммарной толщины слоев кобальта хорошо согласуется с соответствующей толщиной кобальта для $T_1 = 200$ мс на рис. 1, а. Это несколько неожиданно, поскольку можно было ожидать и расхождения вследствие того, что скорость осаждения зависит от длительности импульса осаждения из-за наличия переходных процессов: чем короче импульс, тем выше их относительная доля по времени. Тем самым скорость осаждения слоев (как Co, так и Cu) может падать по мере уменьшения длительности импульса осаждения.

Вернемся еще раз к оценке толщины слоев элементов в многослойной структуре. На основании вышеизложенного, например, для $T_1 = 200$ мс и $T_2 = 5$ с

рассчитанные толщины слоев Co и Cu составляют соответственно 2.5 и 1.5 нм. Эти данные неплохо коррелируют с периодом модуляции элементов (~ 4.0 нм), определенных с помощью метода Оже-спектроскопии (использовалась установка фирмы «Philips» с диаметром зонда 1 мкм и шагом по толщине 0.5 нм).

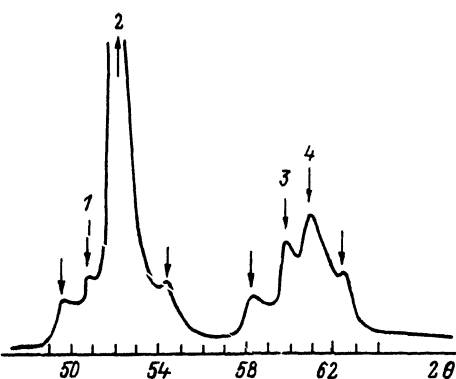
Одним из методов, позволяющих подтвердить наличие мультислойности в полученных образцах, являются рентгенографические исследования. Для рентгенограмм мультислойных пленок характерны две особенности: наличие рефлексов в малоугловой области и спутанных отражений у основных структурных рефлексов.

При импульсах осаждения кобальта менее 100 мс длительность импульса осаждения меди при этом была постоянной и составляла 5 с, собственных рефлексов кристаллической решетки кобальта не наблюдалось. При $T = 100$ мс, кроме относящихся к меди рефлексов (111) и (200) $\beta\text{-Cu}$, начинает проявляться слабый рефлекс при $2\theta = 49^\circ$, который можно отнести к $\alpha\text{-Co}$ (для (100) $\alpha\text{-Co}$ $2\theta = 48.9^\circ$) либо к появлению спутанного отражения рефлекса (111) меди (для (111) $\beta\text{-Cu}$ $2\theta = 50.96^\circ$). Как показывает дальнейшее развитие рефлексов, верным является второе предположение. При $T_1 = 200$ мс (толщина слоев кобальта при этом ~ 2.5 нм) дополнительно появляются еще три рефлекса с $2\theta = 49.5, 52.1$ и 53.8° , из которых рефлексы $2\theta = 49.5$ и 53.8° являются спутанными отражениями структурного рефлекса $2\theta = 52.1 - (111) \beta\text{-Co}$ ($2\theta_{\text{табл}}^{(111)} = 51.95^\circ$).

При дальнейшем увеличении длительности импульса осаждения кобальта до $T_1 = 400$ мс картина становится более четкой, подтверждая наши предыдущие рассуждения — наблюдаются спутанные отражения у рефлекса (111) $\beta\text{-Cu}$. Интенсивность этих рефлексов небольшая, так как толщина слоев меди всего лишь около 1.5 нм.

Кроме четких рефлексов, у (111) $\beta\text{-Co}$ появляется еще один рефлекс (200) $\beta\text{-Co}$ ($2\theta_{\text{табл}}^{(200)} = 60.7^\circ$) также с спутанными отражениями $2\theta_{200}^- = 58.5^\circ$ и $2\theta_{200}^+ = 62.5^\circ$ (рис. 2). Дополнительным аргументом в пользу того, что наблюдаются действительно спутанные отражения, является то, что рассчитанный по спутанностям у разных рефлексов период модуляции межплоскостного расстояния мультислойной структуры Co/Cu одинаков и, в частности, для $T_1 = 200$ мс и $T_2 = 5$ с составляет ≈ 4.0 нм. Это неплохо согласуется с периодом многослойной структуры, рассчитанным по зависимостям на рис. 1.

Из рис. 1, а следует, что при длительностях импульса осаждения кобальта короче 30—20 мс расчетная толщина слоев кобальта в многослойной структуре должна быть менее 0.2 нм, что меньше размера атома кобальта. Между тем исследование магнитных свойств мультислойных Co/Cu пленок [6] свидетельствуют о наибольшем влиянии поверхностной магнитной анизотропии, которая проявляется в резком росте перпендикулярной магнитной анизотропии, а также коэрцитивной силы H_{C1} и остаточной намагниченности в перпендикулярном



поверхности пленок направления M_{r1} лишь при длительностях импульса осаждения кобальта менее 15—10 мс. В соответствии с данными теоретических и экспериментальных работ [7, 8] такое проявление анизотропии поверхности должно иметь место при толщинах магнитных слоев в многослойной структуре в несколько атомных слоев. Таким

Рис. 2. Рентгенограмма мультислойной структуры Co/Cu ($T_1 = 400$ мс, $T_2 = 5$ с).

1 — Cu (111), 2 — βCo (111), 3 — Cu (200), 4 — βCo (200).

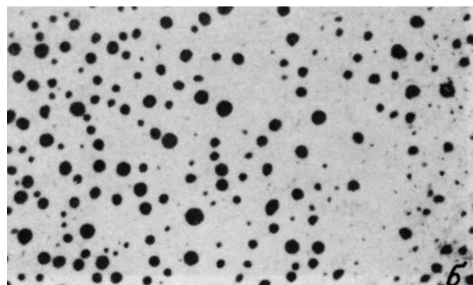
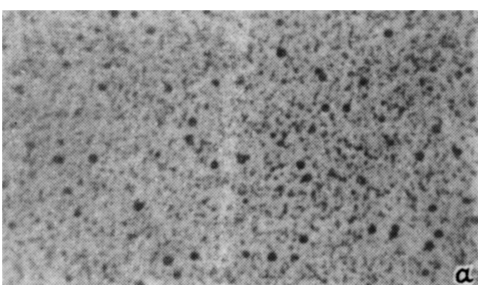


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки «на просвет».

а — слой кобальта, $T_1 = 1$ с; б — слой кобальта и меди, $T_1 = 300$ мс и $T_2 = 3$ с $\times 30\,000$.

образом, полученные нами ранее данные [4, 5] дают основание предположить, что ультратонкие слои чередующихся элементов исследуемых многослойных структур Co/Cu реально представляют собой слои островкового типа. Если принять за меру несплошности слоев отношение площади, закрытой слоем и оставшейся свободной, то при очень малых длительностях импульсов осаждения слоев в соответствии с данными работы [5] и рис. 1 настоящей работы несплошность слоев при их толщине менее 1 нм может составить 50% и более.

Электронно-микроскопические исследования подтверждают такой вывод.

На рис. 3 представлены снимки, полученные методом «на просвет» одного слоя кобальта (рис. 3, а) и кобальта с последующим слоем меди. При длительностях импульсов осаждения кобальта менее 200 мс осаждаемый слой кобальта имеет вид островков по 15.0—35.0 нм или их группы. Их микродифракция подтверждает данные рентгенографического анализа — островки представляют собой кристаллиты со структурой β -Co. По мере увеличения длительности импульса осаждения островки разрастаются до размеров 50—70 нм и более. Осаждаемая следующим импульсом медь восстанавливается не только на уже имеющихся островках кобальта, но и на свободных участках катода (рис. 3, б). Из рис. 3 следует, что несплошность первых двух слоев довольно высока. Однако следует заметить, что, во-первых, эта несплошность на слое графита и на медной фольге разная (на меди она будет меньше) и, во-вторых, несплошность 1-го и 50-го слоев также будет разной (у 50-го она будет меньше). В целом по толщине картина усредняется, и, например, для $T_1 = 200$ мс и $T_2 = 5$ с несплошность слоев, как показано в работе [5], составляет $\approx 15\%$.

Исследования Co/Cu пленок методом «реплик» коррелируют с данными, полученными методом «на просвет». У пленок, у которых последним является слой кобальта, полученный при $T_1 = 5$ мс, поверхность относительно гладкая (рис. 4, а). Образцы с $T_1 = 10, 20$ и 50 мс похожи на предыдущий слой меди, полученной при $T_2 = 5$ с. Поверхность представляет собой крупные ячейки неправильной формы размером 70—100 нм, по которым распределены более мелкие образования размером ≈ 15 нм. И лишь при $T_1 \geq 500$ мс вид поверхности становится типичным для сформировавшегося массивного слоя кобальта. Реплики многослойных Co/Cu пленок, когда последним является слой меди, свидетельствуют о том, что до $T_2 \leq 500$ мс слой меди фактически еще не успевает образоваться (напомним, что при $T_2 = 5$ мс $d_{Cu} \approx 1.5$ нм), и вид реплик напоминает вид поверхности, когда последним является слой кобальта (рис. 4, б). И лишь при $T_2 \geq 5$ с вид поверхности становится типичным для сформировавшегося слоя меди с размером кристаллитов $\sim 80 \pm 15$ нм.

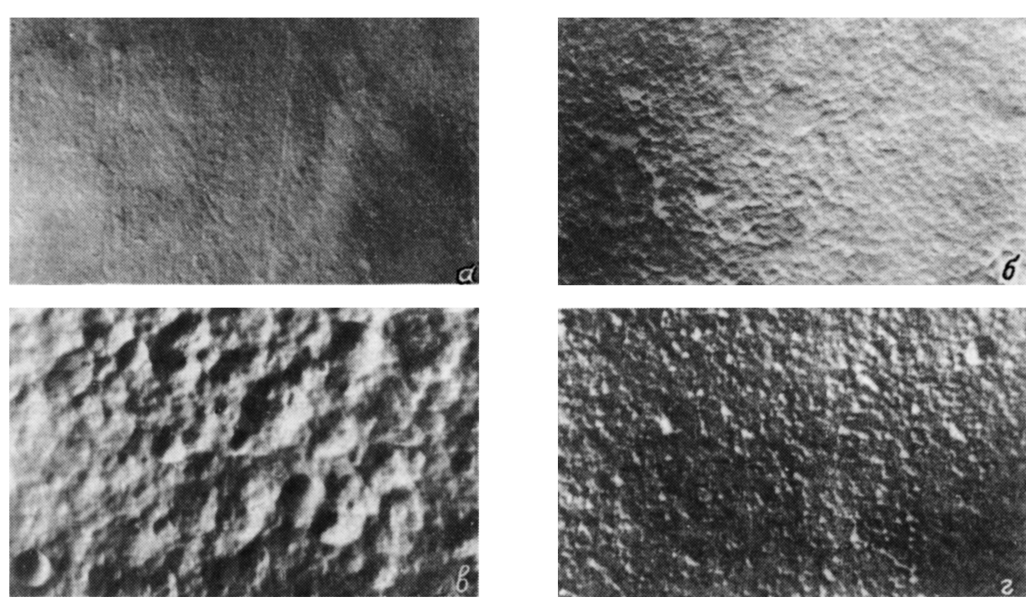


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки «реплики» 50-го слоя кобальта (а—в) и 50-го слоя меди (г).

а — $T_1 = 5$, б — 20, в — 1400 мс, $T_2 = 5$ с; г — $T_2 = 500$ мс, $T_1 = 200$ мс. $\times 3000$.

Таким образом, в настоящей работе показано, что, используя методику импульсного электролитического осаждения из одного электролита, можно получать мультислойные покрытия Co/Cu. Размер слоев в плоскости может составлять от нескольких десятков до сотен и более нанометров при толщине слоев менее 1 нм, что достаточно для проявления обусловленных влиянием поверхности двумерных эффектов [5].

Список литературы

- [1] Romankiw L. T., Olsen J. D. // Proceed Int. Conf. EC S'89. Hollywood, 1990. P. 339—346.
- [2] Petford-Long K., Grundy P. J., Jakubovis J. P. // IEEE Trans. on Magn. 1990. V. 26. N 5. P. 2733—2735.
- [3] Yahalom J., Zadoc O. // J. of Materials Science. 1987. V. 22. N 2. P. 499—504.
- [4] Шелег М. У., Федосюк В. М., Касютич О. И., Козич Н. Н. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. техн. 1991. Т. 33. № 12. С. 73—75.
- [5] Федосюк В. М., Шелег М. У., Касютич О. И., Козич Н. Н. // Поверхность. 1991. Т. 33. № 11. С. 115—199.
- [6] Федосюк В. М., Касютич О. И., Козич Н. Н. // Физика металлов и металловедение. 1991. Т. 33. № 12. С. 43—49.
- [7] Broeder F. J. A., Draisma H. J. G. // Proceed. Int. Symp. on Phys. Magn. Mator. Sendai, 1987. P. 235—239.
- [8] Bruno P. // J. Phys. F: Met. Phys. 1988. V. 28. N 5. P. 1115—1123.

Институт физики твердого тела
и полупроводников
АН Белоруси
Минск

Поступило в Редакцию
5 мая 1991 г.