

# الکتروانباشت فیلم‌های بس‌لایه‌ای Co-Cu/Cu و بررسی اثر پارامترهای رشد بر ساختار آنها

ایرج کاظمی‌نژاد و مرجان ذاکرین

آزمایشگاه نانوتکنولوژی، گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران

( دریافت مقاله : ۸۹/۱/۲۴ - پذیرش مقاله : ۸۹/۹/۱۷ )

## چکیده

در این تحقیق فیلم‌های بس‌لایه‌ای فلزی Co-Cu/Cu با زوج لایه‌های نانومتری و با استفاده از روش الکتروانباشت در محلولی حاوی سولفات مس و سولفات کبالت بر زیرلایه بس‌یلور Ti با بافت‌های قوی (۱۰۱) و (۱۰۳) و (۰۰۱) با مقادیر مختلف پارامترهای رشد مانند ولتاژ انباشت، ضخامت کل و دمای الکترولیت تهیه شدند. سپس نانو ساختار فیلم‌های تهیه شده توسط دستگاه پراش پرتوی X و ریخت‌شناسی آنها توسط میکروسکپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج پراش X نمونه‌ها نشان داد که بس‌لایه‌ها دارای ساختار fcc با بافت قوی (۱۱۱) می‌باشند. تصاویر SEM نمایانگر رشد ستونی Cu در نمونه‌ها است. همچنین در بس‌لایه‌هایی که تحت ولتاژ انباشت Co منفی‌تری رشد نموده‌اند، اندازه دانه‌ها و ارتفاع ستون‌های Cu کاهش می‌یابد. با ازدیاد ضخامت کل اثر ناهماهنگی شبکه‌ای بین لایه و زیرلایه کمتر مشاهده گردید. در نتیجه با افزایش دمای الکترولیت اندازه دانه‌های سطحی بس‌لایه‌های تولید شده و همچنین میزان ناخالصی اتم‌های S در این بس‌لایه‌ها افزایش نسبی دارند.

واژه‌های کلیدی الکتروانباشت، بس‌لایه Co-Cu/Cu، پارامترهای رشد، نانو ساختار.

## Electrodeposition of Co-Cu/Cu multilayered films and the effect of growth parameters on their structures

I. Kazeminezhad and M. Zakerin

Nanotechnology Laboratory, Physics Department, Shahid Chamran University

### Abstract

Electrodeposited Co-Cu/Cu multilayered films with nano scale bilayer under different growth parameters such as deposition potential, total thickness, and electrolyte temperature were prepared from a bath of  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{CoSO}_4$  on Ti polycrystalline with (101), (103), and (001) strong texture substrates. Nanostructure and morphology of the deposits were respectively studied using X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The XRD results showed that the multilayers have fcc structure with (111) strong texture. It was found that the growth of Cu is columnar and under more negative Co deposition potential their grain size and height of the Cu column tend to be decreased. It was observed that when total thickness increases the effect of lattice mismatch between the film and substrate decreases. Finally, the surface grain size and also concentration of impurity atoms such as S relatively increase with increasing electrolyte temperature.

**Keywords:** Electrodeposition, Co-Cu/Cu Multilayer, Growth parameters, Nanostructure.

**E-mail of corresponding author:** I.Kazeminezhad@scu.ac.ir

## مقدمه

سیستم‌های بس‌لایه‌ای مغناطیسی و غیرمغناطیسی مانند سیستم‌های Ni-Cu/Cu و Co-Cu/Cu از اهمیت زیادی برخوردار هستند. در این بس‌لایه‌های دو بعدی شبکه بلوری هر لایه به طور تقریباً ناگهانی پایان می‌یابد و جای خود را به شبکه بلوری لایه دیگر می‌دهد. به علت تغییر ترکیب این بس‌لایه‌ها در سطوح و فصل مشترک‌ها، حالت‌های الکترونی جایگزیده، افزایش دو قطبی مغناطیسی، ناهمسانگردی مغناطیسی و نظم مغناطیسی خاصی ایجاد می‌شود. این پدیده‌ها باعث ایجاد خواص جالبی مانند آثار مغناطوپتیکی کر (MOKE)، مغناطومقاومت ناهمسانگرد (AMR) و مغناطومقاومت بزرگ (GMR) می‌گردند [۱].

برای رشد این بس‌لایه‌ها روش‌های مختلفی وجود دارد که از میان آن‌ها می‌توان به روش کندوپاش، روآراستی پرتو مولکولی، تبخیر حرارتی و الکتروانباشت اشاره کرد. الکتروانباشت به دلیل ارزانی و قابلیت انعطاف بالا جایگاه ویژه‌ای در این میان دارد. این روش برای اولین بار در سال ۱۹۳۲ توسط Geisen و Dehlinger برای ساخت برنج به کار برده شد [۲]. امروزه این روش با موفقیت در تولید نانو ساختارهای مختلف نظیر نانوذرات، نانو سیم‌ها، نانو فیلم‌های آلیاژی و بس‌لایه‌ای فلزی به کار گرفته می‌شود [۳-۵]. از آنجایی که ساختار بس‌لایه‌های الکتروانباشت شده به پارامترهای مختلفی مانند شیمی الکترولیت، پتانسیل انباشت، ضخامت زوج لایه‌ها، ضخامت کل، دمای الکترولیت، pH الکترولیت و نوع زیرلایه بستگی دارد [۶ و ۷]، در این تحقیق پس از ساخت بس‌لایه‌های Co-Cu/Cu به روش الکتروانباشت تأثیر چند پارامتر مهم رشد نظیر ولتاژ انباشت Co، ضخامت کل و دمای الکترولیت بر نانو ساختار این بس‌لایه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتوی X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفته است.

## مواد و روش آزمایش‌ها

در این تحقیق بس‌لایه‌های Co-Cu/Cu بر روی زیرلایه‌های

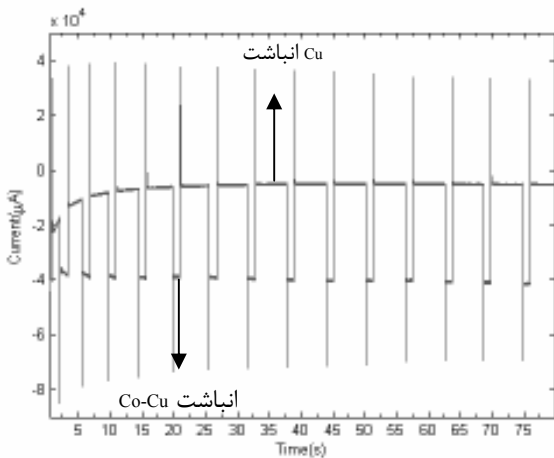
بس‌بلور Ti با بافت‌های قوی (۰۰۱)، (۱۰۱) و (۱۰۳) به روش الکتروانباشت تهیه شدند. الکترولیتی شامل ۹ گرم  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، ۱۱۵ گرم  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  و ۳۰ گرم  $\text{H}_3\text{BO}_3$  در یک لیتر آب مقطر یون‌زدایی شده به کار برده شد. pH محلول برابر ۴ کنترل گردید.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  به عنوان بافری جهت تثبیت pH و جلوگیری از اکسیداسیون Co به محلول اضافه شده است. الکتروانباشت در یک سلول سه الکترودی با استفاده از یک دستگاه پای پتانسیل با کنترل کامپیوتری انجام شده است. به منظور هموار نمودن سطح زیرلایه و در نتیجه افزایش کیفیت فیلم‌ها، ابتدا هر زیرلایه به روش مکانیکی و سپس به روش الکتروشیمیایی صیقل داده شد. در روش مکانیکی سطح زیرلایه توسط سمباده‌ای با دانه‌های میکرونی هموار گردید. در روش الکتروشیمیایی، زیرلایه با استفاده از ۱٪ HF و ۵٪  $\text{H}_2\text{SO}_4$  محلول در نیم لیتر اتانول تحت ولتاژ ۲۰-۳۰V صیقل داده شد. سپس هر زیرلایه با ۱۰٪  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و آب مقطر یون‌زدایی شده تمیز و خشک گردید. به منظور کنترل مساحت نمونه‌ها هر زیرلایه توسط ماسکی با مساحت مشخص پوشانده شد. برای جلوگیری از اکسیداسیون سطح صیقل داده شده، زیرلایه بلافاصله در الکترولیت قرار می‌گیرد.

برای تعیین ولتاژ بهینه انباشت Co و Cu آزمون CV محلول انجام شد. شکل ۱ یک منحنی CV نوعی الکترولیت برای زیرلایه Ti با آهنگ روبش  $15 \text{ mV s}^{-1}$  رابرای دو چرخه‌ی کامل نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  از پتانسیل ۰/۱ V تا پتانسیل ۰/۸۵ V (ناحیه ۱ و ۲) احیا می‌گردند و در بازه‌ی ۰/۵۵ V تا ۰/۷۷ V روبش جریان کاتدی این یون‌ها ثابت می‌ماند.

بنابراین در این محدوده از پتانسیل، انباشت Cu به صورت پخش محدود است (ناحیه‌ی ۲). این نتیجه به علت کمبود نسبی غلظت یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  در محلول قابل انتظار بود. ناحیه‌ی احیای یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  (ناحیه‌ی ۳) به علت فزونی غلظت آن‌ها نسبت به یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  (در این جا ۱۵ برابر) خطی است. قله‌های مشاهده شده در ناحیه انباشت Cu به کنده شدن اتم‌های Co که تاکنون در طی چرخه انباشت شده‌اند مربوط

جریان Cu به مقدار ثابتی می‌رسد، زیرا میزان یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  پخش شده به سمت کاتد با میزان یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  احیاء شده روی سطح آن برابر می‌شود و در واقع یک حالت پایا تشکیل می‌گردد. این پدیده تأییدی بر جریان پخش محدود مورد اشاره در نمودار CV شکل ۱ است. علاوه بر این در انباشت هر لایه Cu، ابتدا افت کوچکی در جریان مشاهده می‌شود. این جریان مربوط به کنده شدن اتم‌های Co از لایه Co-Cu قبلی است. اما پس از گذشت مدت زمان کوتاهی چون این لایه توسط اتم‌های Cu پوشانده می‌شود، کنده شدن اتم‌های Co متوقف می‌گردد.

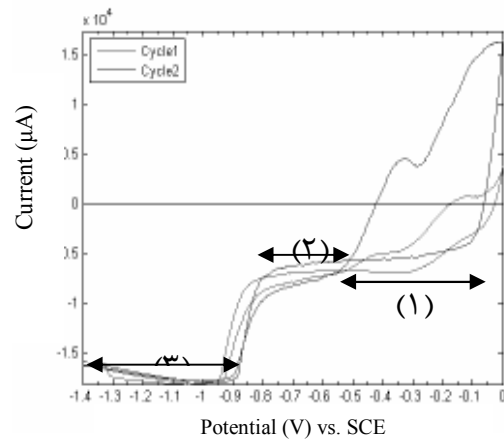
پس از بررسی رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت و همچنین نمودار جریان-زمان، در ادامه سه مجموعه از بس‌لایه‌های Co-Cu/Cu با شرایط رشد متفاوت تهیه شدند. بس‌لایه‌های دومجموعه اول با ضخامت کل و ولتاژ انباشت Co متفاوت و بس‌لایه‌های سوم در الکترولیتی با دماهای مختلف تهیه شدند و مورد مطالعه قرار گرفتند.



شکل ۲. نمودار جریان-زمان چند زوج لایه اول بس‌لایه  $[\text{Co-Cu}(5\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})] \times 200$  که در آن لایه Cu تحت ولتاژ  $-0.6\text{V}$  و لایه Co-Cu تحت ولتاژ  $-1.1\text{V}$  بر زیرلایه Ti رشد یافته‌اند.

### نتایج و بحث

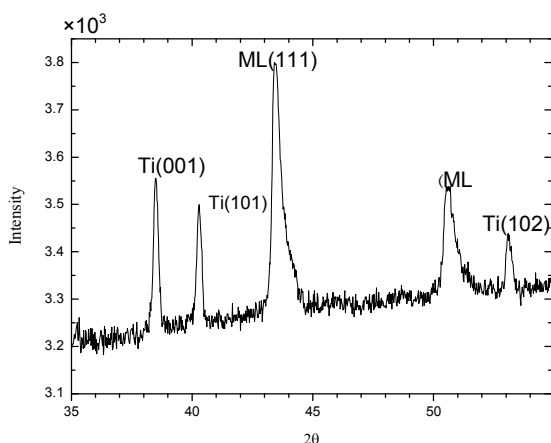
گروه اول شامل  $[\text{Co-Cu}(5\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})] \times 50$  با اعمال ولتاژهای  $-0.6\text{V}$  برای انباشت لایه Cu و  $-1\text{V}$  تا  $-1.4\text{V}$  برای انباشت لایه Co-Cu و گروه دوم شامل  $[\text{Co-Cu}(5\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})] \times 200$  و با ولتاژهای مشابه



شکل ۱. منحنی CV الکترولیت برای زیرلایه Ti با آهنگ روبش  $15\text{mV s}^{-1}$ . منطقه (۱) و (۲) مربوط به ناحیه انباشت Cu به ترتیب پخش غیر محدود و پخش محدود است. منطقه (۳) مربوط به ناحیه انباشت Co-Cu است.

می‌شوند زیرا فلزی نجیب‌تر از Co است و به هنگام اعمال پتانسیل جهت انباشت Cu اتم‌های Co انباشت شده قبلی خود را مقابل پتانسیل مثبت‌تری یافته و اکسید شده و دوباره در الکترولیت حل می‌شوند. با استفاده از این منحنی ولتاژهای بهینه جهت انباشت Cu برابر  $-0.6\text{V}$  و جهت انباشت Co در بازه  $-1\text{V}$  تا  $-1.4\text{V}$  تعیین گردیدند. این مقادیر با نتایج گزارش شده توافق خوبی دارند [۶].

بس‌لایه‌های Co-Cu/Cu با استفاده از پتانسیل‌های بهینه مذکور توسط یک دستگاه پای‌پتانسیل انباشت شدند. جریان مدار در هر لحظه از زمان در حین رشد ثبت می‌گردد. شکل ۲ نمودار جریان-زمان برای چند زوج لایه اول بس‌لایه‌ای شامل  $[\text{Co-Cu}(5\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})] \times 200$  که در آن لایه Cu تحت ولتاژ  $-0.6\text{V}$  و لایه Co-Cu تحت ولتاژ  $-1.1\text{V}$  بر زیرلایه Ti رشد یافته‌اند، را نمایش می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که با وجود ضخامت اسمی کم‌تر لایه Cu نسبت به لایه Co مدت زمان انباشت لایه Cu طولانی‌تر از مدت زمان انباشت Co است، زیرا غلظت نسبی یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  موجود در الکترولیت کم است. در مقابل غلظت زیاد یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  باعث شده است که جریان الکتریکی در هنگام انباشت لایه Co-Cu بسیار بیشتر از جریان الکتریکی در هنگام انباشت لایه Cu باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بعد از چند زوج لایه ابتدایی (بسته به ضخامت زوج لایه)



شکل ۴. طیف XRD یک نمونه گروه دوم شامل  
 $[Co-Cu(\delta nm)/Cu(3nm)] \times 200$  با ولتاژ ۰.۶ V- جهت  
 انباشت لایه Cu و ۱ V- جهت انباشت لایه Co-Cu.

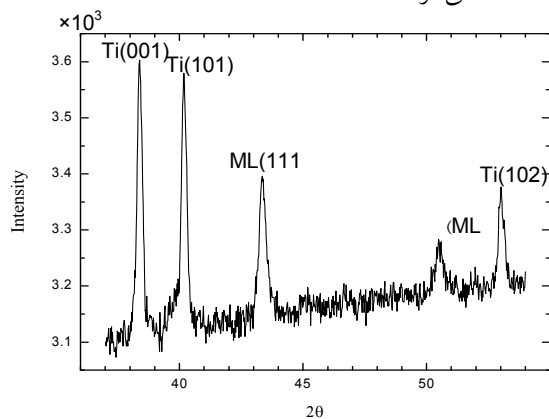
نسبت شدت قله‌های بس‌لایه‌ای در دو راستای (۱۱۱) و (۲۰۰) به مجموع شدت این دو قله در هر گروه نشان می‌دهد که در بس‌لایه‌های گروه اول حدود ۷۰٪ ساختار در راستای (۱۱۱) و حدود ۳۰٪ آن در راستای (۲۰۰) است و در گروه دوم ۷۵٪ ساختار در راستای (۱۱۱) و ۲۴٪ ساختار در راستای (۲۰۰) است. بنابراین تمایل رشد بس‌لایه‌های گروه دوم (با ضخامت بیش‌تر) در راستای (۱۱۱) بیش‌تر است زیرا در بس‌لایه‌های ضخیم‌تر اثر ناهم‌انگهی شبکه‌ای ناشی از زیرلایه Ti (با ثابت شبکه بسیار متفاوت نسبت به Co و Cu) کاهش می‌یابد بنحوی که در زوج لایه‌های پایانی، اتم‌های Co و Cu اثر زیرلایه Ti را احساس نخواهند کرد. علاوه بر این مشاهده شد که در بس‌لایه‌های انباشت شده در هر دو گروه شدت نسبی قله‌ها با تغییر ولتاژ روند منظمی ندارد.

مطالعه سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leo ۱۴۵۵ VP صورت گرفت. شکل ۵ الف) و ۵ ب) به ترتیب تصاویر SEM دو نمونه از گروه یک با ولتاژ ۱ V- و ۱/۴ V- و با لایه بالایی Co-Cu را نشان می‌دهد. در هر دو مورد رشد Co به صورت جزیره‌ای و لایه‌ی زیرین Cu دارای رشد ستونی است. با مقایسه دو تصویر مشاهده می‌شود که با کاهش ولتاژ اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر و ارتفاع ستون Cu نیز افزایش می‌یابد.

در هر دو تصویر ساختار هر می رشد یافته بر روی سطح به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. این هر می‌ها نانو ساختارهای خود

تهیه شدند. در واقع بس‌لایه‌ها در این دو گروه فقط در ضخامت کل با هم متفاوتند. ساختار و ریخت شناسی این بس‌لایه‌ها به ترتیب توسط XRD در گستره‌ی زاویه‌ای  $55^\circ$ -  $2\theta = 37^\circ$  با تابش طول موج  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  CuK $\alpha$  و SEM مورد مطالعه قرار گرفت.

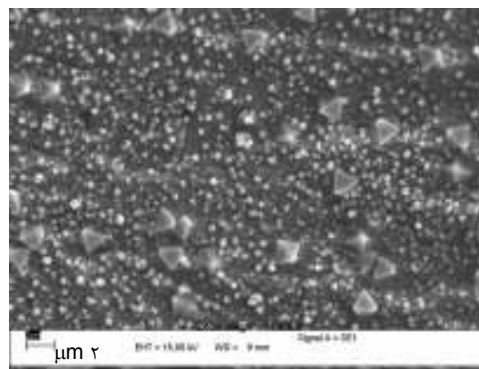
در طیف XRD نمونه‌های انباشت شده هر گروه با ولتاژهای مختلف Co تفاوت چندانی مشاهده نگردید. طیف‌های XRD نمونه‌های رشد یافته با ولتاژ نوعی ۱ V- گروه اول و دوم به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نمایش داده شده‌اند. هر دو طیف ساختار مکعبی مرکز سطحی (fcc) با جهت‌گیری غالب در راستای (۱۱۱) این بس‌لایه‌ها (ML) را نشان می‌دهند. از طرفی بازتاب‌های براگ فاز (fcc) هیچ‌گونه شکافتگی به صورت قله‌های fcc-Co-Cu و fcc-Cu ندارند که این نشان دهنده هم‌دوسی خوب بین لایه‌های فرورمغناطیسی و دیامغناطیسی می‌باشد، این موضوع با نتایج گزارش شده در توافق است [۸]. بنابراین با وجود این که Co دارای دو ساختار fcc و hcp است در این بس‌لایه‌ها بیشتر ساختار fcc آن مشاهده گردید. همچنین در هر دو طیف بازتاب‌های قله‌های اقماری مربوط به ساختار ابر شبکه‌ای بس‌لایه‌ها مشاهده نمی‌شود. علت آن را می‌توان به رشد جزیره‌ای لایه Co-Cu و همچنین رشد ستونی مناطق غنی از Cu مربوط دانست. در واقع وجود این ستون‌ها باعث کاهش تیزی فصل مشترک بین دو لایه و در نتیجه عدم ظهور قله‌های اقماری در طیف XRD می‌گردد.



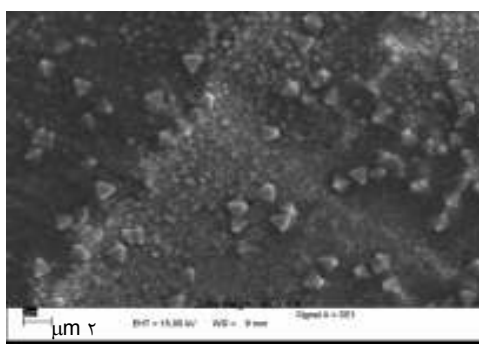
شکل ۳. طیف XRD یک نمونه گروه اول شامل  
 $[Co-Cu(\delta nm)/Cu(3nm)] \times 50$  با ولتاژ ۰.۶ V- جهت  
 انباشت لایه Cu و ۱ V- جهت انباشت لایه Co-Cu.

شکل ۶ تصاویر SEM دو نمونه گروه دوم با لایه بالایی Co-Cu را نشان می‌دهند. از مقایسه این دو تصویر به روشنی می‌توان دید که با کاهش ولتاژ انباشت Co-Cu اندازه دانه‌های Cu بزرگ‌تر و ارتفاع ستون‌های آن نیز بیشتر می‌شود (شکل الف). علاوه بر این تصاویر مذکور دو مد رشد متمایز لایه‌ی Co به صورت لایه به لایه (شکل الف) و لایه به اضافه جزیره (شکل ب) را نشان می‌دهند. در واقع به نظر می‌رسد که یک پادتقارنی بین رفتار هسته‌بندی Co بر روی Cu و Cu بر روی Co وجود دارد. این رفتار متفاوت به اختلاف انرژی سطحی دو فلز مربوط می‌گردد. در یک ضخامت مشخص، لایه Cu به دلیل رشد ستونی قادر به پوشاندن کامل سطح Co نیست اما لایه Co در همان ضخامت مشخص به دلیل نوع متفاوت مد رشد آن قادر به پوشاندن سطح Cu است [۱۲].

علاوه بر این در تصاویر SEM گروه دوم ترک‌هایی بر سطح بس‌لایه‌ها مشاهده می‌شود. وجود این ترک‌ها که بیشتر به



(الف)

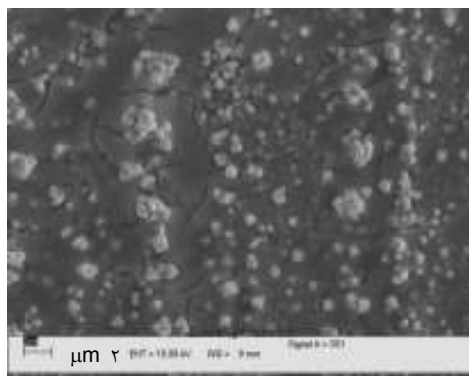


(ب)

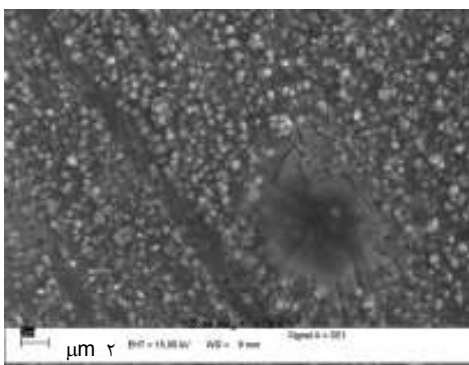
شکل ۵. تصاویر SEM دو نمونه از گروه اول شامل

$[Co-Cu(5nm)/Cu(3nm)] \times 50$  با ولتاژهای ۱ V- (الف) و

۱.۴ V- (ب) جهت انباشت لایه Co-Cu با لایه بالایی Co-Cu.



(الف)



(ب)

شکل ۶. تصاویر SEM برای دو نمونه گروه دوم با ولتاژهای ۱ V-

(الف) و ۱.۴ V- (ب) جهت انباشت لایه Co-Cu.

آرایش یافته‌ای هستند که توسط ناپایداری کلاسیکی Ehrlich-Schwoebel-Villain القا شده‌اند [۹]. در واقع به هنگام رشد لایه، ابتدا اتم‌ها به یک‌دیگر نزدیک شده و هسته را تشکیل می‌دهند و سپس هسته‌ها به جزایر تبدیل می‌شوند. ساختار دو بعدی یا سه بعدی این جزیره‌ها به بستگی دارد به این که آیا اتم‌ها به راحتی می‌توانند از بالای جزیره‌ها پایین آیند و به جمع اتم‌های لایه در حال رشد اضافه شوند. Zhu و همکارانش [۱۰] با استفاده از نظریه تابعی چگالی نشان دادند که بر سطوح (۱۱۰) بسیاری از فلزات، اتم‌ها از طریق اتصال به لبه پله‌های به وجود آمده در حین رشد از این پله‌ها بالا می‌روند. هم‌چنین نتیجه محاسبات نشان می‌دهد که سد انرژی برای این حرکت رو به بالا می‌تواند کم-تر از سد انرژی مربوط به حرکت رو به پایین باشد. بدین ترتیب در صورتی که اتم‌ها تمایل به حرکت رو به بالا داشته باشند چنین هرم‌هایی تشکیل خواهند شد [۱۱].

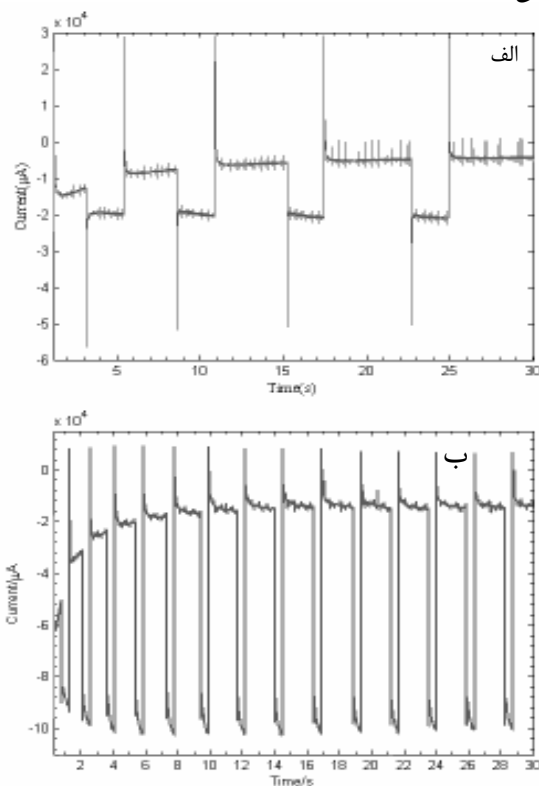
همان‌طور که مشاهده می‌شود در یک فاصله زمانی یکسان (در این جا ۳۰ ثانیه) تعداد زوج لایه‌های انباشت شده در دمای  $63^{\circ}\text{C}$  از تعداد آن‌ها در دمای  $3^{\circ}\text{C}$  بیش‌تر است. دلیل این امر به افزایش رسانندگی الکترولیت در اثر افزایش دمای آن مربوط می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دما جریان انباشت لایه‌های Cu و Co افزایش می‌یابد. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد در اثر به مصرف رسیدن یون  $\text{Cu}^{2+}$  در اطراف کاتد، غلظت این یون‌ها در اطراف این الکتروود کم می‌شود. اکنون با افزایش دمای محلول جنب و جوش این یون‌ها افزایش یافته و در نتیجه جریان پخش یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  به سمت کاتد افزایش می‌یابد که این موضوع به نوبه خود به افزایش جریان ناشی از این یون‌ها منجر می‌شود. منشأ افزایش پنج برابری جریان Co در دمای  $63^{\circ}\text{C}$  نیز افزایش نسبی تحرک یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  نیز است.

طیف‌های XRD تمام نمونه‌های تهیه شده در بخش ۲-۲ ساختار مکعبی مرکز سطحی (fcc) با جهت‌گیری غالب در راستای (۱۱۱) را برای بس‌لایه‌ها نشان دادند. شکل ۸ طیف XRD نمونه‌های تهیه شده در الکترولیتی با دو دمای  $3^{\circ}\text{C}$  (الف) و  $63^{\circ}\text{C}$  (ب) را نشان می‌دهد. از مقایسه این طیف‌ها مشاهده می‌شود که در دمای  $63^{\circ}\text{C}$  با افزایش دما شدت قله‌های بس‌لایه‌ای افزایش یافته و پهنای قله‌های آن کاهش می‌یابد. شدت نسبی قله‌های بس‌لایه‌ای (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) در دمای  $3^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد که  $3/65\%$  ساختار در راستای (۱۱۱)،  $9/11\%$  آن در راستای (۲۰۰) و  $8/15\%$  آن در راستای (۲۲۰) است. از طرف دیگر در دمای  $63^{\circ}\text{C}$ ،  $5/63\%$  ساختار در راستای (۱۱۱)،  $8/23\%$  آن در راستای (۲۰۰) و  $7/12\%$  آن در راستای (۲۲۰) است. این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دمای الکترولیت از شدت تمایل به رشد سیستم یعنی جهت (۱۱۱) و نیز جهت (۲۲۰) کاسته می‌شود و در عوض رشد در راستای (۲۰۰) افزایش می‌یابد. علاوه بر این قله مربوط به ناخالصی گوگرد نیز به خوبی مشاهده می‌شود.

تصاویر SEM نمونه‌های بخش ۲-۲ که در الکترولیتی با دماهای  $3^{\circ}\text{C}$ ،  $13^{\circ}\text{C}$ ،  $43^{\circ}\text{C}$  و  $63^{\circ}\text{C}$  رشد یافته‌اند در شکل

تولید رشد ستونی Cu مربوط می‌شود مانع از تشکیل یک فصل مشترک تیز بین زوج لایه‌ها خواهد شد. عدم مشاهده قله‌های اقماری در طیف XRD نیز ناشی از همین معضل است.

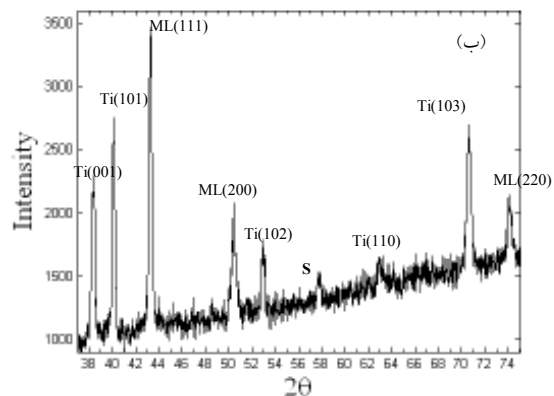
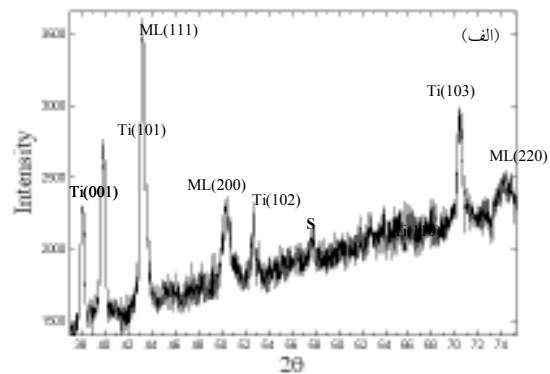
دمای الکترولیت یکی از عوامل مؤثر در رشد بس‌لایه‌های فلزی است زیرا با افزایش دمای الکترولیت ضریب پخش و شار یون عنصر مورد انباشت به سمت کاتد افزایش می‌یابد. جهت بررسی اثر تغییر دمای الکترولیت بر ساختار بس‌لایه‌های Co-Cu/Cu مجموعه سوم شامل هفت نمونه بس‌لایه  $[\text{Co-Cu}(\delta\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})] \times 100$  است که با اعمال پتانسیل‌های  $0.6\text{ V}$  - و  $1.1\text{ V}$  - به ترتیب جهت انباشت لایه‌های Cu و Co-Cu تحت دماهای مختلف الکترولیت (از  $3^{\circ}\text{C}$  تا  $63^{\circ}\text{C}$  با فاصله دمایی  $10^{\circ}\text{C}$ ) تهیه شدند. شکل‌های ۷ الف و ب به ترتیب نمودارهای جریان-زمان نمونه‌های تهیه شده در الکترولیتی با دماهای  $3^{\circ}\text{C}$  و  $63^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد.



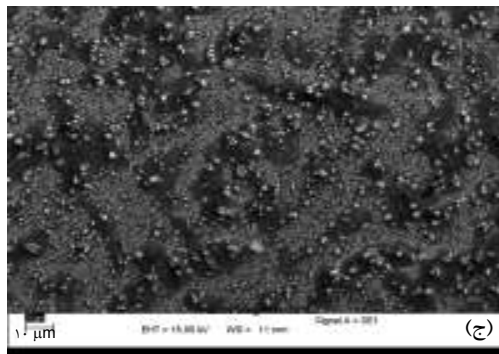
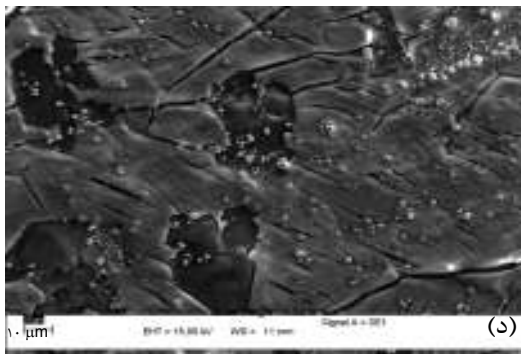
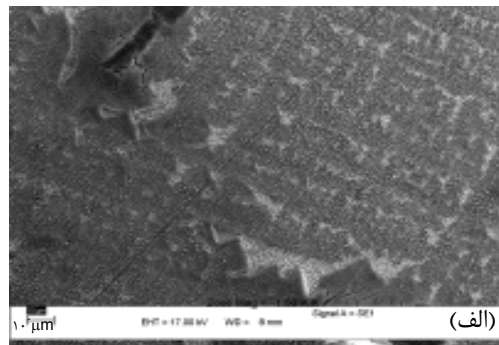
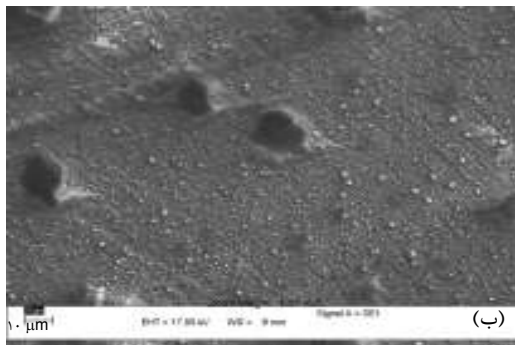
شکل ۷. نمودار جریان بر حسب زمان نمونه‌ای شامل  $[\text{Co-Cu}(\delta\text{nm})/\text{Cu}(3\text{nm})]$  با ولتاژ  $1.1\text{ V}$  - جهت انباشت Co و  $0.6\text{ V}$  - جهت انباشت Cu تهیه شده در الکترولیتی با دمای  $3^{\circ}\text{C}$  (الف) و  $63^{\circ}\text{C}$  (ب).

۹ نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که با افزایش دما اندازه‌ی دانه‌های سطحی Cu کاهش می‌یابد و از حدود ۱۰۰nm در دمای ۳°C به ۳۰۰nm در دمای ۶۳°C می‌رسد که این مشاهده با یافته‌های حاصل از طیف XRD یعنی کاهش پهنای قله‌ها با افزایش دما را تأیید شده همچنین مشاهده می‌شود که در نمونه رشد یافته در دمای ۳°C به علت کم شدن حرکت یون‌ها در محلول نقص نسبی ساختار زیاد است و در نمونه رشد یافته در دمای ۶۳°C سطح فیلم به صورت پله‌ای درآمده است. این مد رشد از نوع Step-Flow است. علاوه بر این در بررسی تصاویر SEM مشخص شد که نمونه رشد یافته در دمای ۱۳°C رشد ساختاری بسیار مناسبی دارد.

از طرف دیگر، آنالیز EDX افزایش اتم‌های ناخالصی S در بس‌لایه‌های تهیه شده در الکترولیت با دمای بالا را تأیید می‌کند بنحوی که میزان این ناخالصی در بس‌لایه‌های تهیه شده در دمای ۳°C برابر ۳/۵۶٪ و در دمای ۶۳°C میزان آن ۱۵٪ اندازه‌گیری شد. وجود گوگرد در این ساختارها به علت



شکل ۸. طیف XRD بس‌لایه Co-Cu/Cu تهیه شده در الکترولیتی با دمای ۳°C (الف) و ۶۳°C (ب).



شکل ۹. تصاویر SEM نمونه‌ای شامل [Co-Cu(۵ nm)/Cu(۳ nm)] با ولتاژ ۱۰۰× V و ولتاژ ۱/۱- جهت انباشت Co و ولتاژ ۶- جهت انباشت Cu تهیه شده در الکترولیتی با دماهای الف) ۳°C (ب) ۱۳°C، ج) ۴۳°C (د) ۶۳°C.

به منظور مشاهده تأثیر دمای الکترولیت بر رشد بس‌لایه‌های Co-Cu/Cu، این بس‌لایه‌ها تحت دماهای مختلف الکترولیت (از ۳°C تا ۶۳°C با فاصله دمایی ۱۰°C) تهیه شدند. مشاهده شد که با افزایش دمای الکترولیت اندازه دانه‌های سطحی افزایش می‌یابد و میزان ناخالصی S بیشتری انباشت می‌شود. تغییر دمای الکترولیت همچنین باعث تغییر مورفولوژی بس‌لایه‌ها نیز می‌گردد بنحوی که مطالعات SEM نشان داد در دمای ۳°C به علت کاهش حرکت یونها در محلول نقص نسبی ساختار زیاد است و برعکس در نمونه رشد یافته در دمای ۶۳°C به علت افزایش حرکت یونها در محلول سطح فیلم به صورت پله‌ای و مد رشد آن در این دما از نوع پله‌ای (Step-Flow) است.

#### منابع

1. M. N. Baibich, J. M. Brode, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Greuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*, Physical Review Letters, 61(1988)2472-2475.
2. F. Czerwinski, *The microstructure and internal stress of Fe-Ni nanocrystalline alloys electrodeposited without a stress-reliever*, Electrochimica Acta, 44(1998)667-675.
3. A. Cziraki, L. Peter, V. Weihnacht, J. Toth, E. Simon, J. Padar, L. Pogany, C. Schneider, T. Gemming, K. Wetzig, G. Tichy and I. Bakonyi, *Structure and giant magnetoresistance behavior of Co-Cu/Cu multilayers electrodeposited under various deposition conditions*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6(2006)2000-2012.
4. X. Li, G. Ding, T. Ando, M. Shikida and K. Sato, *Micromechanical characterization of electroplated permalloy films for MEMS*, Microsystem Technologies, 14(2008)131-133.
5. I. Kazeminezhad and W. Schwarzacher, *Electrodeposited Ni-Cu alloy nanowires with arbitrary composition*, Electrochemical and Solid-State Letters, 11(2008)K24-K26.
6. L. Peter, Q. Liu, Z. Kerner and I. Bakonyi, *Relevance of the potentiodynamic method in parameter selection for pulse-plating of Co-Cu/Cu multilayers*, Electrochimica Acta, 49(2004)1513-1526

تهیه الکترولیت حاوی  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Co}^{2+}$  بر پایه نمک‌های سولفات آن‌ها می‌باشد. در واقع هنگامی که دمای الکترولیت نسبتاً بالا می‌رود، تحرک گرمایی یون‌های منفی  $\text{SO}_4$  افزایش یافته و به سمت کاتد نیز پخش می‌شوند و در نتیجه احتمال تولید اکسیژن و آزاد شدن و انباشت اتم‌های گوگرد روی کاتد افزایش می‌یابد.

#### نتیجه‌گیری

در این تحقیق بس‌لایه‌های فلزی Co-Cu/Cu الکتروانباشت شده تحت تأثیر عوامل مختلف رشد مانند تغییر ولتاژ انباشت Co، ضخامت کل و دمای الکترولیت تهیه شدند. زیرلایه بس‌بلور Ti با بافت‌های قوی (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۳) مورد استفاده قرار گرفت. نمودار جریان - زمان این بس‌لایه‌ها نشان داد که جریان انباشت لایه Co-Cu تقریباً ثابت است ولی جریان مربوط به انباشت لایه Cu از نوع جریان پخش محدود است که به علت کم بودن غلظت یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  موجود در محلول این پدیده قابل انتظار بود. همچنین از مقایسه این نمودارها با یکدیگر مشخص گردید که با افزایش ضخامت زوج‌لایه‌ها آهنگ انباشت کاهش می‌یابد. سپس بس‌لایه‌هایی با ولتاژ متفاوت انباشت Co و ضخامت‌های مختلف بر زیرلایه Ti تهیه شدند و ساختار و مورفولوژی این بس‌لایه‌ها با استفاده از XRD و SEM مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. شدت زیاد قله بس‌لایه‌ای (۱۱۱) نسبت به قله‌های بس‌لایه‌ای (۲۰۰) و (۲۲۰) تأیید می‌کند که بس‌لایه‌ها دارای بافت قوی (۱۱۱) fcc می‌باشند. بنابراین با وجود اینکه Co دارای دو ساختار fcc و hcp است در این بس‌لایه‌ها ساختار fcc غالب است. همچنین مشاهده شد که با افزایش ولتاژ انباشت Co اندازه دانه‌های Cu و ارتفاع ستون‌های آن کاهش می‌یابد. با کاهش ضخامت کل بس‌لایه‌ها از طریق کاهش تعداد تکرار بس‌لایه‌ها به اندازه یک چهارم، ظهور هرم‌های Cu بر سطح مشاهده شد. علاوه بر این هر سه نوع شیوه رشد لایه به‌لایه، جزیره‌ای و جزیره-لایه در این بس‌لایه‌ها مشاهده گردید.



7. F. Ebrahimi, A. J. Liscano, D. Kong and V. Krishnamoorthy, *Evaluation of texture in electrodeposited Ni/Cu layered nanostructures*, Philosophical Magazine, 83(2003)457-476.
8. Q. X. Liu, L. Peter, J. Toth, L. F. Toth. A. Cziraki and I. Bakonyi, *The role of nucleation in the evolution of giant magnetoresistance with layer thicknesses in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 280(2004)60-74.
9. L. Golubovic, A. Levandovsky and D. Moldovan, *Epitaxial growth and erosion on (110) crystal surfaces: structure and dynamics of interfacial states*, Physical Review Letters, 89(2002)266104-4pages.
10. W. Zhu, F. Buatier de Mongeot, U. Valbusa, E. G. Wang and Z. Zhang, *Adatom ascending at step edges and faceting on fcc metal (110) surfaces*, Physical Review Letters, 92(2004)106102-4 pages.
11. K. Fichthorn and M. Scheffler, *Nanophysics: A step up to self-assembly*, Nature, 429(2004)617-618.
12. T. Eckle, G. Reiss, H. Brukl and H. Hoffman, *Electronic transport properties and thickness dependence of the giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers*, Journal of Applied Physics, 75(1994)362-368.