Electrodéposition de multicouches magnétiques Cu/M (M = Métal de transition ou alliage)

E. Chassaing, P. Nallet, M. Trichet

► To cite this version:

E. Chassaing, P. Nallet, M. Trichet. Electrodéposition de multicouches magnétiques Cu/M (M = Métal de transition ou alliage). Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C7), pp.C7-13-C7-18. 10.1051/jp4:1996702 . jpa-00254490

HAL Id: jpa-00254490

<https://hal.science/jpa-00254490>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Electrodéposition de multicouches magnétiques Cu/M (M = Métal de transition ou alliage)

E. Chassaing, P. Nallet et M.F. Trichet

Centre d'Études de Chimie Métallurgique, CNRS, 15 rue G. Urbain, 94407 Vitry-sur-Seine, France

Résumé : Nous avons développé une technique d'électrodéposition de multicouches par potentiel pulsé, piloté par ordinateur. L'électrolyte contient des sels des métaux de transition en concentrations importantes et le sel de cuivre en très faible quantité. Le potentiel est alternativement pulsé au potentiel de dépôt du cuivre et à celui du métal de transition. Les durées des différentes impulsions sont ajustées de manière à contrôler les quantités d'électricité utilisées et, par suite, les épaisseurs individuelles des couches. Des multicouches Cu/Co et Cu/Fe₂₀Ni₈₀ (Permalloy) ont été réalisées sur substrats de cuivre, de silicium ou de verre, d'épaisseurs individuelles variant de 0,5 nm à 30 nm. La régularité et la cohérence entre les couches sont contrôlées par diffraction des rayons X en incidence rasante et microscopie électronique en transmission. Le rapport de magnétorésistance est mesuré.

1. INTRODUCTION

Les matériaux nanostructurés suscitent à l'heure actuelle de nombreuses études. Les multicouches métalliques, constituées d'une alternance de métaux présentent souvent des propriétés très différentes de celles des métaux constitutifs, par suite de la faible distance de répétition. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr, l'intérêt pour les multicouches composées d'une alternance de métaux ou d'alliages ferromagnétiques et non magnétiques s'est largement développé [1]. Ces multicouches sont préparées le plus souvent par des méthodes physiques (pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, épitaxie par jet moléculaire...) [2].

Cependant il est connu depuis de nombreuses années que l'électrodéposition peut fournir des matériaux de composition modulée. Les premières multicouches ont été réalisées dès 1921 et 1935 par électrodéposition à partir de deux électrolytes [3, 4], bien avant les élaborations par pulvérisation cathodique de DuMond et Youtz [5]. A. Brenner fut le premier à électrodéposer des couches de composition modulée d'alliages de cuivre et de bismuth à partir d'un électrolyte unique [6]. Au cours des années 1980, cette méthode d'élaboration par électrodéposition en régime pulsé, a été reprise [7]. Des couches d'épaisseur nanométrique ont été obtenues [8-11]. Plusieurs systèmes électrochimiques ont été étudiés pour leurs propriétés mécaniques [12, 13], structurales [14, 15], pour effectuer des mesures d'interdiffusion (NiPx-NiPy) [16, 17]. De nombreuses études ont été consacrées aux multicouches magnétiques Cu/Co, Cu/CoNi, Cu/Fe₂₀Ni₈₀... [18-28].

L'électrodéposition présente un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes physiques. C'est une méthode beaucoup moins onéreuse, qui peut être facilement transposée à grande échelle. Des pièces de formes compliquées peuvent être recouvertes. L'électrodéposition est réalisée à températures peu élevées ce qui limite les effets d'interdiffusion entre les couches. Par ailleurs les matériaux électrodéposés ont une forte tendance à croître de façon épitaxiale, leur orientation cristalline peut être induite par le substrat [11, 29].

2. ELECTRODEPOSITION EN POTENTIEL PULSE

Il existe deux méthodes principales d'électrodéposition de multicouches. Dans la technique des deux électrolytes, on immerge successivement la pièce à recouvrir dans une solution puis la suivante [16, 17, 30-32]. Cette technique implique des rinçages entre les deux électrolyses ce qui peut conduire à une adsorption aux interfaces, d'oxydes ou d'hydroxydes....

Au CECM nous avons opté pour une technique comprenant un seul électrolyte qui contient les sels des métaux à déposer, dans lequel nous modulons le potentiel. Les impulsions de potentiel sont pilotées par un microordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition de données multivoie et les réponses en courant sont enregistrées à l'aide d'un logiciel d'interfaçage. La masse déposée à chaque impulsion peut être mesurée, in situ, à l'aide d'une microbalance électrochimique à quartz, ce qui nous permet de déterminer les épaisseurs des couches déposées.

L'électrodéposition à partir d'un électrolyte unique est applicable pour des couples de métaux dont les potentiels d'oxydo-réduction sont relativement éloignés l'un de l'autre. C'est le cas des couples tels que Cu/Cu^{2+} (potentiel standard $E^\circ = 0.340 \text{ V/ENH}$) et les métaux de transition Ni/Ni^{2+} ($E^\circ = -0.23 \text{ V}$), Co/Co^{2+} ($E^\circ = -0.28 \text{ V}$) ou Fe/Fe^{2+} ($E^\circ = -0.43, -0.48 \text{ V}$) [33]. Il est nécessaire que le couple d'oxydo-réduction du métal le plus électrochimiquement réducteur soit suffisamment irréversible pour que celui-ci ne se redissolve pas lors du dépôt de cuivre.

L'électrolyte contient une faible quantité du métal le plus électropositif, dans notre cas le Cu, et une grande quantité de sels de métal de transition. La figure 1 présente un exemple de voltammogramme obtenu avec l'électrolyte utilisé pour déposer des multicouches $\text{Cu}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$.

Figure 1: Voltammogramme enregistré avec un substrat de quartz doré. Composition de l'électrolyte : $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,81M, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,06M, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,007M, H_3BO_3 0.24M, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0,05M; $t = 30^\circ\text{C}$, $\Delta v/\Delta t = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

On effectue des impulsions successivement au potentiel $E_1 = -600 \text{ mV/ECS}$ où le cuivre se dépose seul, puis au potentiel $E_2 = -1700 \text{ mV/ECS}$ où nous déposons majoritairement le métal de transition (ici l'alliage FeNi) avec un peu de cuivre (5 poids%) (Figure 2). La composition de l'électrolyte et le potentiel E_2 ont été choisis de manière à obtenir une composition d'alliage proche de celle des permalloys ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$) [34].

La courbe 1 (figure 2b) présente la réponse en courant obtenue. Comme les espèces cupriques sont en faibles quantités dans la solution, la cinétique de dépôt est contrôlée par diffusion, le courant de dépôt du cuivre diminue au cours du temps (i_{Cu} est proportionnel à $t^{-1/2}$, loi de Cottrell). Pour obtenir des couches d'épaisseur constante, il est donc nécessaire d'augmenter progressivement la durée des impulsions au potentiel E_1 . Un logiciel d'interfaçage, développé au CECM, permet d'inverser le potentiel de dépôt lorsque la quantité d'électricité désirée a été utilisée.

La courbe 2 (figure 2b) montre le gain de masse enregistrée au cours des impulsions, ce qui permet une détermination du rendement faradique. Ces rendements sont de 90% pour le cuivre et de 45% pour l'alliage FeNi .

Figure 2a : Impulsions de potentiels

Figure 2b : courbe 1 Densité de courant résultante
courbe 2 Gain de masse enregistrée à l'aide d'une
microbalance à quartz.

Par cette méthode nous avons réalisé des multicouches Cu/Co [35] et Cu/Fe₂₀Ni₈₀ [34]. Dix à cinquante bicouches dont les épaisseurs individuelles varient de 1 à 30 nm sont déposées sur différents substrats selon les applications envisagées : cuivre polycristallin, silicium, verre recouvert d'une fine couche d'or (15 à 20 nm), déposée par pulvérisation cathodique.

3. CARACTERISATION STRUCTURALE

3.1 Diffraction des rayons X

La structure cristalline des multicouches a été caractérisée principalement par diffraction des rayons X en incidence rasante. Etant donné la faible différence de paramètres cristallins des matériaux constitutifs, lorsque l'épaisseur individuelle des couches est faible on n'obtient qu'un seul système de diffraction (Figure 3)[36]. Le paramètre cristallin est intermédiaire entre celui des couches de cuivre et celui du métal de transition ou de l'alliage ; ici pour la multicouche [Cu(1nm)/FeNi(1nm)]₂₀, le paramètre est de $0,360 \pm 0,005$ nm, intermédiaire entre celui du cuivre (0,3615 nm) et celui de l'alliage Fe₂₀Ni₈₀ (0,3548 nm), traduisant des contraintes de cohérence expansive pour le Permalloy et compressives pour le cuivre.

20

Figure 3 : Diffractogramme enregistré en incidence rasante d'une multicouche [Cu(1nm)/FeNi(1nm)]₂₀.

3.2 Microscopie électronique en transmission

L'observation en MET des sections transverses a montré la régularité des couches [35]. Etant donnée la faible différence de numéros atomiques entre Cu et Co, la microscopie électronique haute résolution n'est pas bien adaptée pour la caractérisation de ces multicouches. Nous avons mesuré la largeur et la rugosité des interfaces par la technique dite des franges de Fresnel [37]. En effet les couches de Cu et de Co ont des facteurs de réfraction légèrement différents. Ceci donne lieu à des phénomènes d'interférence qui dépendent de la défocalisation et sont très sensibles aux épaisseurs des couches et à leur régularité [38]. L'épaisseur des couches individuelles et la largeur d'interface sont déterminées en comparant les images expérimentales avec des simulations. C'est l'analyse de cette variation des franges avec la défocalisation qui détermine les caractéristiques des couches.

Pour une multicouche déposée sur cuivre polycristallin, de période $6,00 \pm 0,03 \text{ nm}$ dont l'épaisseur de la couche de cuivre est de $2,3 \pm 0,2 \text{ nm}$, la largeur totale d'interface (écart type) a été déterminée égale à $0,53 \text{ nm} \pm 0,07 \text{ nm}$, la rugosité d'interface à $0,4 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ et l'interdiffusion est de $0,3 \pm 0,2 \text{ nm}$. Ces valeurs sont tout-à-fait comparables à celles de multicouches préparées par voie physique [35].

4. MAGNETORESISTANCE

La résistivité des couches déposées sur verre est mesurée par la technique des quatre points [39]. Un champ magnétique variable jusqu'à $\pm 0,23 \text{ T}$ à 77 K ou $\pm 1 \text{ T}$ à $4,2 \text{ K}$, est appliqué parallèlement ou perpendiculairement au sens du courant. Les mesures sont effectuées directement sur les multicouches déposées sur un substrat de verre préalablement doré.

Des conditions d'élaboration des multicouches Cu/Co ont été déterminées conduisant à un couplage magnétique des couches de cobalt par l'intermédiaire des couches de cuivre [35]. Le rapport de MR est de 4 à 5 % à 77 K pour un champ de $0,2 \text{ T}$. Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues par d'autres auteurs pour des champs magnétiques plus élevés [23, 24, 26, 27, 40].

Par cette technique nous avons également préparé des couches Permalloy/Cu présentant un effet de magnétorésistance géante lorsque l'épaisseur de la couche d'alliage FeNi dépasse 1 nm . Un rapport de 3,5% pour 1 T à $4,2 \text{ K}$, a été obtenu, à ce jour le meilleur publié sur ce système [25, 34].

Figure 4 : Rapport de magnétorésistance mesuré en champ parallèle et en champ perpendiculaire à $4,2 \text{ K}$ pour une multicouche $[\text{Cu}(1,3 \text{ nm})/\text{FeNi}(1,2 \text{ nm})]_{20}$

5. CONCLUSION

Par électrodéposition en potentiels pulsés nous avons réalisé des multicouches Cu/Co, Cu/Fe₂₀Ni₈₀ sur différents substrats. L'épaisseur individuelle des couches peut varier de 1 à 30 nm. Ces multicouches sont parfaitement régulières et présentent des largeurs et des rugosités d'interface comparables à celles préparées par des méthodes physiques. Nous avons déterminé des conditions d'élaboration conduisant à des multicouches présentant un effet de magnétorésistance géante.

Références

- [1] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuset G., Friederich A. et Chazelas J., *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2472
- [2] Greer A. L., Somekh R. E., *Materials Science and Technology*, Vol 15, Ed. Cahn R. W., Haasen P., Kramer E. J., 1991, p 346-351
- [3] Blum W., *Trans. Am. Electrochem. Chem. Soc.*, **40** (1921) 307
- [4] Deubner W., *Ann. d. Physik*, **5** (1935) 261
- [5] DuMond J. et Youtz J.P., *J. Appl. Phys.*, **11** (1940) 357
- [6] cité dans Brenner A., *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York London, 1963, Vol II, p 577-597
- [7] Cohen U., Koch F.B. et Sard R., *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 1987-1995
- [8] Tench D. et White J., *Metallurgical Transactions A*, **15A** (1984) 2039-2040
- [9] Yahalom J. et Zadok O., *J. of Materials Science*, **22** (1987) 499-503
- [10] Lashmore D.S. et Dariel M.P., *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1218-1221
- [11] Ross C.A., *Annu Rev Mater Sci*, **24** (1994) 159-188
- [12] Ogden C., *Plating and Surface Finishing*, **73** (1986) 130-134
- [13] Tench D.M. et White J.T., *J Electrochem Soc*, **138** (1991) 3757-3758
- [14] Weil R., Nee C. et Chang J.W., *Metallurgical Transactions A*, **19A** (1988) 1569-1573
- [15] Nee C.C., Kim W. et Weil R., *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1100-1103
- [16] Goldman L.M., Ross C.A., Ohashi W., Wu D. et Spaepen F., *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 2182-2184
- [17] Goldman L.M., Blanpain B. et Spaepen F., *J. Applied Phys.*, **60** (1986) 1374-1376
- [18] Dariel M., Bennett L.H., Lashmore D.S., Lubitz P., Rubinstein M., Lechter W.L. et Harford M.Z., *J. Applied Phys.*, **61** (1987) 4067-4069
- [19] Fedosyuk V.M., Kasyutich O.I. et Kozich N.N., *J. Mater. Chem.*, **1** (1991) 795-797
- [20] McMichael R.D., Atzmony U., Beauchamp C., Bennett L.H., Swartzendruber L.J., Lashmore D.S. et Romankiw L.T., *J. of Magn. and Magn. Materials*, **113** (1992) 149-154
- [21] Alper M., Attenborough K., Hart R., Lane S.J., Lashmore D.S., Younes C. et Schwarzacher W., *Appl Phys Lett*, **63** (1993) 2144-2146
- [22] Alper M., Aplin P.S., Attenborough K., Dingley D.J., Hart R., Lane S.J., Lashmore D.S. et Schwarzacher W., *J Magn Magn Mater*, **126** (1993) 8-11
- [23] Alper M., Attenborough K., Baryshev V., Hart R., Lashmore D.S. et Schwarzacher W., *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 6543-6545
- [24] Hua S.Z., Lashmore D.S., Salamancariba L., Schwarzacher W., Swartzenruber L.J., McMichael R.D., Bennett, L.H. et Hart, R., *J Appl Phys*, **76** (1994) 6519-6521
- [25] Attenborough K., Hart R., Lane S.J., Alper M. et Schwarzacher W., *J Magn Magn Mater*, **148** (1995) 335-336
- [26] Lenczowski S.K.J., Schonenberger C., Gijs M.A.M. et Dejonge W.J.M., *J Magn Magn Mater*, **148** (1995) 455-465
- [27] Bird K.D. et Schlesinger M., *J Electrochem Soc*, **142** (1995) L65-L66
- [28] Blondel A., Meier J.P., Doudin, B. et Ansermet, J.-P., *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 3019-3021
- [29] Wang L., Fricoteaux P., Yuzhang K., Troyon M., Bonhomme P., Douglade J. et Metrot A., *Thin Solid Films*, **261** (1995) 160-167
- [30] Celis J.P., Haseeb A. et Roos J.R., *Trans. Inst. Metal Finish.*, **70** (1992) 123-128
- [31] Haseeb A., Blanpain B., Wouters G., Celis J.P. et Roos J.R., *Mater Sci Eng A-Struct Mater*, **168** (1993) 137-140

- [32] Haseeb A.S.M.A., Celis J.P. et Roos J.R., *J Electrochem Soc*, **141** (1994) 230-237
- [33] *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Ed. Bard A. J, Parsons R., Jordan J., 1985
- [34] Chassaing E., Nallet P. et Trichet M.F., *J. Electrochem. Soc.*, **143** (5) (1996) L98-100
- [35] Nallet P., Chassaing E., Walls M. et Hytch M., *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 6884-6689
- [36] McWhan D. B., *Synthetic Modulated Structures*, L. L. Chang, B. C.Giessen Eds, (Acad. Press., Orlando, 1985) pp 48-65
- [37] Hytch M.J., Galtier P. et Chevalier J.-P., communication privée
- [38] Chevalier J.-P., Walls M.G., Hytch M. J., ce volume
- [39] Van der Pauw V, *Philips Res. Rep.*, **13** (1958) 1
- [40] Bird K. D. et Schlesinger M., *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) L65-66