Caractérisation de multicouches magnétiques Cu/Co électrodéposées

P. Nallet, E. Chassaing

► To cite this version:

P. Nallet, E. Chassaing. Caractérisation de multicouches magnétiques Cu/Co électrodéposées. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C7), pp.C7-177-C7-182. 10.1051/jp4:1996722 . jpa-00254510

HAL Id: jpa-00254510

<https://hal.science/jpa-00254510>

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.

Caractérisation de multicouches magnétiques Cu/Co électrodéposées

P. Nallet et E. Chassaing

CECM-CNRS, 15 rue G. Urbain, 94407 Vitry-sur-Seine, France

Résumé : Les dépôts électrochimiques en régime de potentiel pulsé présentent de nombreux avantages dans l'élaboration de multicouches magnétiques. Des multicouches cuivre-cobalt ont été élaborées par voie électrochimique. A l'aide d'une microbalance à quartz nous avons couplé la variation de masse à la surface de l'électrode avec l'enregistrement des divers paramètres électrochimiques. Nous avons mis en évidence une magnétorésistance géante de -3,3% (parallèlement au courant) et -8,2% (perpendiculairement au courant), sous un champ magnétique de 0,23 T et à une température de 77K pour [(Cu)1nm; (Co)2nm]₁₀.

1. INTRODUCTION

Les multicouches métalliques composées d'une alternance de métaux magnétiques et non magnétiques présentent un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Elles sont actuellement très largement étudiées, en particulier pour leurs propriétés magnétiques [1-6]. Ces multicouches, couramment préparées par voies physiques (pulvérisation cathodique, évaporation,...) [7-11], peuvent être élaborées par des techniques électrochimiques [2,7, 11-19]. Ces méthodes présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux techniques physiques : elles sont moins coûteuses, plus faciles à mettre en œuvre (température et pression ambiantes) et permettent des dépôts sur un substrat non plan (utilisable en micro-électronique par exemple). Les multicouches possèdent des propriétés différentes de celles des matériaux massifs les constituant : propriétés structurales [15], mécaniques et magnétiques. Les propriétés en optique X ont déjà permis de trouver des applications à ces matériaux. Les propriétés mécaniques sont actuellement étudiées, en particulier les propriétés élastiques, le module d'Young [20-22]. Les propriétés magnétiques sont actuellement très étudiées et présentent un intérêt grandissant [23, 24].

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées : élaboration électrochimique en régime de potentiels pulsés, caractérisation structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante, microscopie électronique à transmission, microscopie à effet tunnel, mesures de résistivité sous champ magnétique.

2.1 Dépôts électrochimiques

Les multicouches sont préparées par électrodéposition en potentiels pulsés à l'aide d'un logiciel développé au laboratoire. Les potentiels sont imposés au moyen d'un potentiostat (Schlumberger n° 1186) piloté par micro-ordinateur.

Le dépôt se fait à partir d'un électrolyte unique contenant les sels des deux métaux à déposer. L'électrolyte utilisé est une solution analogue au bain de nickel de Watts. Le cuivre introduit sous forme de sulfate, est présent à une concentration très faible par rapport à celle du cobalt (1%) (tableau 1).

Tableau 1 : solution utilisée pour les dépôts électrochimiques de cuivre-cobalt.

CoSO ₄ , 7H ₂ O	0,711 M
CoCl ₂ , 6H ₂ O	0,189 M
H ₃ BO ₃	0,645 M
NaCl	0,342 M
CuSO ₄ , 5H ₂ O	$6,4 \cdot 10^{-3}$ M

Au potentiel E₁ (-500 mV/ECS : millivolts mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé), potentiel de dépôt du cuivre, seul ce dernier se dépose. Au potentiel E₂ (-1050 mV/ECS), potentiel de dépôt du cobalt, le cobalt et le cuivre se déposent simultanément. Mais le cuivre ne représente qu'une proportion minime du fait de sa concentration. Afin de contrôler les épaisseurs des dépôts, nous imposons la durée des impulsions de E₁ et E₂ (T₁ et T₂), ou plus récemment, une charge.

La cellule utilisée est une cellule classique à trois électrodes : une électrode de référence (au calomel saturé), une contre-électrode (barreau de cobalt) et une électrode de travail (notre échantillon). L'électrolyte est thermostaté à 30°C, ne subit aucune agitation et est désaéré par un barbotage d'argon.

2.2 Les substrats

Selon l'application envisagée, les dépôts se font sur différents substrats :

- le cuivre pour toutes les études électrochimiques, les caractérisations au MET.

Avant dépôt il subit plusieurs polissages : mécanique puis électrochimique (dans une solution d'acide orthophosphorique 70%).

- le verre pour les mesures de magnétorésistance et pour la diffraction des rayons X.

Il est recouvert d'un fin film d'or par pulvérisation cathodique (l'épaisseur d'or est de 15 nm, elle est mesurée par reflectométrie X). Le film d'or rend le substrat suffisamment conducteur pour que les dépôts électrochimiques puissent avoir lieu, mais est assez fin pour qu'il n'entre pas en jeu lors des mesures de magnétorésistance.

2.3 Microbalance

Une microbalance électrochimique à quartz permet de mesurer in situ les gains de masse de la multicouche au cours de l'électrodéposition.

2.4 Caractérisation structurale

Les multicouches sont caractérisées par différentes techniques. Une étude structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante permet de définir la structure cristalline et la cohérence de l'échantillon. Cette méthode permet l'étude de multicouches dont l'épaisseur est très faible. Certaines multicouches sont observées en microscopie électronique à transmission (sections transverses). Puis par la méthode des franges de Fresnel, la raideur des interfaces peut être caractérisée [25].

2.5 Magnétorésistance

La magnétorésistance est définie par :

$$MR = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} * 100 \quad \text{où } \rho_H \text{ est la résistivité en présence d'un champ magnétique } H, \text{ et } \rho_0 \text{ la résistivité sans}$$

champ magnétique. Les mesures de résistivité se font donc en présence d'un champ magnétique imposé parallèlement ou perpendiculairement au courant, par la méthode des quatre points. Ces mesures sont faites dans l'azote liquide pour des champs magnétiques de $\pm 0,23$ T.

3. RESULTATS

3.1 Electrochimie

La figure 1a montre une courbe de voltammétrie enregistrée pour des potentiels allant de 0 à -1200 mV/ECS. Le dépôt de cuivre commence à -300 mV/ECS. Celui du cobalt a lieu à des potentiels inférieurs à -900 mV/ECS. Ces potentiels de dépôt sont bien séparés et permettent donc l'utilisation d'une solution unique. On définit $E_1 = -500$ mV/ECS et $E_2 = -1050$ mV/ECS. A de telles valeurs le pourcentage de cuivre dans le cobalt est réduit à 4%. Simultanément au voltammogramme nous enregistrons la variation de masse à la surface de l'échantillon. La figure 1b montre l'évolution de la masse en fonction du potentiel, dans une solution dépourvue de cuivre. La dissolution du cobalt commence à des potentiels supérieurs à -300 mV/ECS, il n'y a donc pas de dissolution du cobalt au potentiel de dépôt du cuivre.

Figure 1 : Evolution de la densité de courant (1a) et de la variation de masse (1b) en fonction du potentiel.

Nous imposons des impulsions successives E_1 et E_2 durant des temps définis. En réponse nous enregistrons le courant à travers l'échantillon ainsi que le gain de masse à sa surface (figure 2). Dans une solution dépourvue de cuivre, l'enregistrement simultané de la densité de courant et du gain de masse permet de montrer que le pic négatif situé au début du dépôt de cobalt n'est pas dû à une dissolution spontanée (figure 3).

Figure 2 : Evolution des potentiels E_1 et E_2 imposés (1), de la réponse en courant (2) et en variation de masse (3) de l'échantillon en fonction du temps

Figure 3 : Evolution de la densité de courant et des gains de masse en fonction du temps, dans une solution dépourvue de cuivre.

La solution contient du cuivre en très faible quantité, aussi la cinétique de dépôt de ce dernier est contrôlée par la diffusion. Le courant de décharge du cuivre obéit à la loi de Cottrell. Il varie en fonction de $t^{-1/2}$ (figure 4). Pour obtenir des couches de cuivre d'épaisseur constante nous imposons un temps croissant au cours des impulsions successives. Récemment nous avons développé au laboratoire un logiciel permettant de contrôler la quantité d'électricité plutôt que la durée des impulsions.

Figure 4 : Evolution du courant de cuivre en fonction du temps.

3.2 Caractérisation structurale.

Par une étude en diffraction des rayons X en incidence rasante nous avons mis en évidence que :

- le cuivre induit une croissance texturée du cobalt. Celui-ci est présent très majoritairement sous sa forme cubique à faces centrées (non stable thermodynamiquement à température ambiante) [12, 26].
- une seule raie située entre les raies individuelles du cuivre et du cobalt est visible, ce qui permet d'apprécier la cohérence des multicouches (figure 5)[27].
- la taille des cristallites présentes dans les multicouches est calculée à partir de la largeur des raies. Elle est de l'ordre de 5 nm.

figure 5 : Diagramme de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une multicouche Cu-Co. $[(Cu)_{1,3nm}, (Co)_{2nm}]_{10}$

Une étude en microscopie électronique à transmission nous a déjà permis de visualiser la régularité des multicouches et de calculer la raideur d'interface (par la technique des franges de Fresnel) qui est tout à fait comparable à celle des multicouches obtenues par voie physique. La raideur d'interface est de $0,53 \pm 0,07$ nm..

3.3 Magnétorésistance.

Les conditions d'élaboration des multicouches mises au point au laboratoire permettent d'avoir un effet de magnétorésistance géante systématique. Pour cela les épaisseurs individuelles des couches de cuivre et de cobalt sont contrôlées ainsi que le nombre total de bicouches. Les épaisseurs varient de 1 à 30nm et le nombre de bicouches de 5 à 50. Dans ces conditions nous avons mesuré une magnétorésistance géante de -3,3% (parallèlement au courant) et -8,2% (perpendiculairement au courant), sous un champ magnétique de 0,23 T et à une température de 77K. Les figures 6a et 6b montrent des résultats de magnétorésistance mesurée sur des multicouches élaborées sur substrat de verre (avec un film fin d'or).

Figure 6 : Evolution de la magnétorésistance en fonction d'un champ magnétique imposé parallèlement (6a) ou perpendiculairement (6b) au courant.

Le phénomène de magnétorésistance géante est basé sur le couplage magnétique des couches de cobalt entre elles. Ce couplage dépend de l'épaisseur de la couche séparatrice non magnétique, ici le cuivre. Les figures 6a et 6b mettent en évidence cette dépendance. Les mesures sont effectuées à des champs maximum de $\pm 0,23$ T. Il est possible que pour de telles valeurs les multicouches ne soient pas saturées. Si c'est le cas, cela pourrait expliquer les résultats asymétriques obtenus figure 6b, car on ne balaye alors qu'une partie du vrai cycle d'hystérésis.

4. CONCLUSION

L'électrodéposition en potentiels pulsés permet d'élaborer des multicouches magnétiques ayant, d'un point de vue structural (raideur des interfaces, structure cristalline), des caractéristiques comparables à celles obtenues par voie physique [25].

Le courant de dépôt de cuivre n'est pas une fonction linéaire du temps. Il obéit à la loi de Cottrell. Nous obtenons un contrôle rigoureux des épaisseurs en modulant les durées des impulsions de dépôt ou plus récemment des quantités d'électricité. Les épaisseurs sont caractérisées à l'aide d'une microbalance électrochimique à quartz. Un phénomène de magnétorésistance géante a été mis en évidence de manière systématique. Nous observons des valeurs de -3,3% (parallèlement au courant) et -8,2% (perpendiculairement au courant), sous un champ de 0,23T, à 77K. Ces valeurs sont obtenues dans des conditions bien précises. En particulier les mesures sont effectuées directement sur le substrat de verre recouvert de la multicouche.

Références

- [1] Alper, M., Attenborough, K. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63** 15 (1993), 2144-2146.
- [2] Bird, K. D. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **142** 4 (1995), L65-L66.
- [3] Dorner, C., Haidl et al., *J. Appl. Phys.*, **74** 9 (1993), 5886-5888.
- [4] Kataoka, N., Saito, K. et al., *J. of Magn. Magn. Mater.*, **121** (1993), 383-385.
- [5] Parkin, S. S. P., Li, Z. G. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **58** 23 (1991), 2710-2712.
- [6] Shinjo, T., Yamamoto et al., *Appl. Surf. Sci.*, **60/61** (1992), 798-806.
- [7] Dariel, M., Bennett et al., *J. Appl. Phys.*, **61** 8 (1987), 4067-4069.
- [8] Blythe, H. J. and Fedosyuk, V. M., *Phys. stat. sol.*, **13** (1994), k13.
- [9] Dupas, C., Kolb, E. et al., *J. of Magn. Magn. Mater.*, **128** 3 (1993), 361-364.
- [10] Ives, A. J. R., Hicken et al., *J. Appl. Phys.*, **75** 10 Part 2B (1994), 6458-6460.
- [11] Ueda, Y. and Ito, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Pt 2, **33** 10A (1994), L1403-L1405.
- [12] Fedosyuk, V. M., Kasyutich et al., *J. Mater. Chem.*, **1** 5 (1991), 795-797.
- [13] Haseeb, A. S. M. A. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **141** 1 (1994), 230-237.
- [14] Nee, C. C., Kim, W. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **135** 5 (1988), 1100-1103.
- [15] McMichael, R. D., Atzmony, U. et al., *J. of Magn. Magn. Mater.*, **113** (1992), 149-154.
- [16] Yahalom, J., Tessier et al., *J. Mater. Res.*, **4** 4 (1989), 755-758.
- [17] Alper, M., Attenborough et al., *J. Appl. Phys.*, **75** 10 (1994), 6543-6545.
- [18] Ross, C. A., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24** (1994), 159-188.
- [19] Wang L., Fricoteaux P., et al., *Thin Solid Films* **261** 1-2 (1995) 160-167.
- [20] Foecke T., Lashmore D.S., *Scr. Metall. Mater.* **27** 6 (1992) 651-656.
- [21] Onoda M., Shimizu K., et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **126** 1-3 (1993) 595-598.
- [22] Tench D.M., White J.T., *J. Electrochem. Soc.* **138** 12 (1991) 3757-3758.
- [23] Attenborough K., Hart R., et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **148** 1-2 (1995) 335-336.
- [24] Keith D.B., Schlesinger M., *J. Electrochem. Soc.* **142** 4 (1995) L65-66.
- [25] Nallet P., Chassaing E., et al., "Electrodeposition de multicouches cuivre-cobalt. Caractérisation structurale et magnétoresistive.", Journées d'électrochimie 1995, Strasbourg, France (1995) CA 10-4
- [26] Suggs D.W., Stickney J.L., *Surf. Sci.* **290** 3 (1993) 362-374.
- [27] McWhan, D. B., "Structure of Chemically Modulated Films", *Synthetic Modulated Structures*, Academic Press, INC., L. Leroy and B. C. Giessen, 1995, 43-72,