

• 研究论文 •

## 电结晶制 Co/Pt 多层膜的结构及磁性研究

印仁和\* 曾绍海 曹为民 董晓明

(上海大学理学院化学系 上海 200444)

**摘要** 以单晶 Si(111)为基底, 在以 P 盐[主要成分  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ ]和  $\text{CoSO}_4$  为主盐的硼酸体系中电结晶 Co/Pt 多层膜. SEM 观察多层膜的断面形貌, 证实多层膜具有周期结构. 经 XRD 测试, 首次证实了 Co-Pt 界面上有  $\text{CoPt}_3$  化合物的存在. 用 PPMS 测试了多层膜的磁滞回线, 平行于外磁场时膜的矫顽力约为 165 Oe, 垂直于外磁场时的矫顽力随 Co 含量的增加而增加, 最大达到 396 Oe. 首次用电结晶方法制得了易磁化轴垂直于膜面的 Co/Pt 多层膜.

**关键词** 电化学结晶; 多层膜; X 射线衍射; 磁滞回线; 垂直磁各向异性

## Structure and Magnetic Properties of Electrodeposited Co/Pt Multilayers

YIN, Ren-He\* ZENG, Shao-Hai CAO, Wei-Min DONG, Xiao-Ming

(Department of Chemistry, School of Science, Shanghai University, Shanghai 200444)

**Abstract** The Co/Pt multilayers film was deposited on monocrystal Si(111) using electrocrystallization in boric acid system, in which  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  and  $\text{CoSO}_4$  were used as main salts. The cross section morphology of the multilayers was characterized by SEM method. The results showed that a periodically layered structure was obtained by electrodeposition. In Co/Pt interface,  $\text{CoPt}_3$  was found by middle angle X-ray diffraction method. The hysteresis loop of the multilayers was determined by PPMS method. The result showed that the coercivity of multilayers was about 165 Oe parallelly, and the coercivity in perpendicular increased with the content of Co, 396 Oe at a maximum. The Co/Pt multilayer with the easy-magnetization axis perpendicular to the face of layers was firstly prepared by electrocrystallization method.

**Keywords** electrocrystallization; multilayer; X-ray diffraction; hysteresis loop; perpendicular magnetic anisotropy

目前, 人造的金属超晶格(多层膜)由于其独特的磁性能和电磁记录仪中的潜在应用能力而受到极大的关注<sup>[1-5]</sup>. Co/Pt 多层膜是一种垂直磁记录材料, 与目前商品化的磁盘所用稀土-过渡金属材料相比, 它具有高的抗氧化性及在蓝光下有较高的 Kerr 效应<sup>[6-8]</sup>, 因而被视为最有希望替代 TbFeCo 材料的第二代高密度磁光记录材料之一<sup>[9]</sup>. Lee 和 Farrow 等<sup>[10,11]</sup>报道了使用  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为镀液体系, 在恒电流条件下可结晶制 Co/Pt 膜, 他们猜想 Co-Pt 之间可能存在  $\text{CoPt}_3$  合金;

Jyoko 等<sup>[12]</sup>也对 Co/Pt 膜的电结晶进行系列的研究, 认为 Co-Pt 界面可能存在  $\text{Co}_x\text{Pt}_y$  化合物, 文献报道的  $(\text{Co/Pt})_n$  膜的易磁化轴都平行于膜面. 总之, 用电结晶制得的 Co/Pt 多层膜其界面是否存在化合物至今未得到证实, 而且至今未得到其易磁化轴垂直于膜面——具有垂直磁各向异性的 Co/Pt 多层膜.

针对以上研究<sup>[10-12]</sup>问题, 我们采用与文献报道不同的 P 盐[主要成分  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ ]和  $\text{CoSO}_4$  的硼酸体系, 用恒电位双槽法在单晶 Si(111)上沉积了层状结构

\* E-mail: yinrh@staff.shu.edu.cn

Received January 27, 2005; revised April 27, 2005; accepted June 29, 2005.

国家自然科学基金(No. 20271032)、上海市教委青年基金(No. 02AQ83)资助项目.

清晰的 Co/Pt 多层膜. 采用 SEM 和 XRD 表征多层膜的调制结构, 同时用物性测量系统 (PPMS) 测试了多层膜的磁学性能. 首次证实了 Co-Pt 界面上有  $\text{CoPt}_3$  化合物的存在, 并制得了易磁化轴垂直于膜面的 Co/Pt 多层膜, 这在国内外文献中未见报道.

## 1 实验

实验采用三电极体系, 为了减小基底杂质对多层膜的性能的影响以及其平整度对多层膜择优生长的优化, 采用单晶 Si(111) (N 型, 单面抛光, 电阻率为  $0.001 \sim 0.009 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 为工作电极, 电极前处理为: 单晶硅  $\rightarrow$  丙酮清洗 (除油)  $\rightarrow$  酒精清洗  $\rightarrow$  超声波清洗  $\rightarrow$  HF 和  $\text{HNO}_3$  混酸 (5:1, 体积比) 刻蚀 (活化)  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  风干. 辅助电极为 Pt 电极 (面积为  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ), 参比电极为饱和甘汞电极, 电沉积过程由两台 ZF-9 恒电位仪控制. 镀液组成为:  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (AR) +  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$  (AR) 和  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 P 盐 [主要成分  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ ] +  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$  (AR). 所有溶液均用二次蒸馏水配制. 实验前用高纯氮除氧. 实验在室温下进行, 采用控制电位法交替沉积 Co 和 Pt: 在  $-1.05 \text{ V}$  (vs. SCE) 电位下电沉积钴 60 s, 然后在  $-0.35 \text{ V}$  (vs. SCE) 电位下电沉积铂 60 s, 反复电沉积钴和铂以得到多层膜. 同时只改变钴的沉积时间, 来研究钴层厚度对多层膜磁性的影响.

用日本理学 D/Pc2500 型衍射仪对多层膜进行 X 射线衍射 (XRD) 实验, 扫描速度为  $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . 采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (SEM), 观察多层膜的断面形貌. 多层膜磁性采用美国量子设计公司生产的 PPMS-9 型物性测量系统, 分别测量平行, 垂直于膜的磁滞回线.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 多层膜调制结构的表征

将试样用环氧树脂快速粘接剂进行封装, 再进行手工抛光和化学腐蚀, 利用铂、钴在腐蚀液中溶解速度的差别, 控制腐蚀时间 (15 s), 再用二次蒸馏水冲洗干净, 采用扫描电镜 (SEM) 观察镀层断面形貌.

图 1 为 Co/Pt 多层膜的断面形貌图, 子层厚度约为 100 nm, 共 40 周期. 白色带状为 Co 层, 黑色带状为 Pt 层. 从图中可以看出, 多层膜中的 Co 层和 Pt 层界限分明, 为层状结构. 靠近基体附近的镀层相对平整, 而靠近外层的镀层相对不太平整, 文献<sup>[13]</sup>中也出现了同样的现象. 靠近 Si(111) 基体的镀层受外延影响较平整, 随着镀层的增加, 基底的晶面对镀层的影响逐渐消失, 镀

层变得不太平整. 这就是所谓的电结晶的择优生长现象.

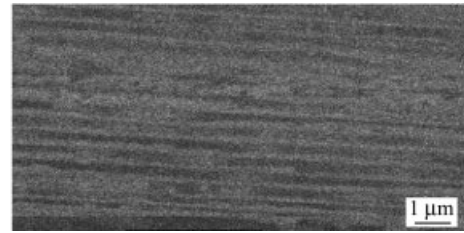


图 1 Co/Pt 多层膜断面 SEM 图

Figure 1 SEM of the cross section of Co/Pt multilayers

### 2.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 2 为 Co/Pt 多层膜的 XRD 图, 图中明显地显示了  $\text{CoPt}_3$  的 (111), (200) 峰, 峰的位置分别在  $2\theta$  为  $40.350^\circ$  和  $47.270^\circ$ , 从而证实 Lee 和 Farrow 等<sup>[10,11]</sup>认为存在  $\text{CoPt}_3$  化合物的猜想. 同时在  $45.120^\circ$  时出现了多层膜的 (111) 峰, 该峰位于 Pt(111) 的紧邻, 与文献报道的位置一致, 其中的 Co 属于 fcc 结构<sup>[14]</sup>. 这与 Kashwabara 用反射电镜法 (REM) 和反射高能电子衍射 (RHEED) 等得到的结果<sup>[12]</sup>一致. 我们认为出现化合物的主要原因是: 由于 Co 的电极电位比 Pt 负, 在 Co 层上沉积 Pt 时, 由于形成微电池, 部分 Co 溶解, 形成  $\text{CoPt}_3$  化合物. 另有可能是由于  $\text{H}_2$  的析出, 近阴极处 pH 升高, 部分 Co 溶解成  $\text{Co}^{2+}$  或  $\text{CoOH}_{\text{ad}}$  在这种情况下, 在 Co 层表面沉积 Pt 时有一些复杂的氢氧化物如  $[\text{CoOH} \cdot n\text{Pt}(\text{OH})_2]_{\text{ad}}$  形成. 这些中间产物导致了 Pt 层上面的合金化, 这可用下面的反应表示<sup>[15,16]</sup>:

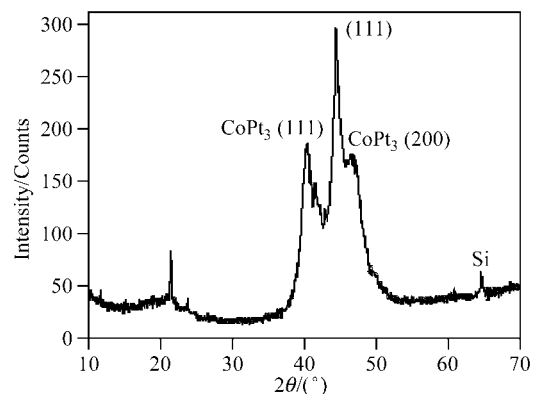
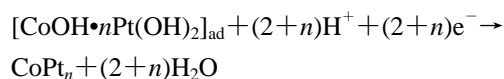


图 2 Co/Pt 多层膜的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the Co/Pt multilayers

### 2.3 Co/Pt 多层膜的磁滞回线

将多层膜从 Si 基底上剥离, 用 PPMS 测磁滞回线. 图 3A 为多层膜的磁滞回线, 表明 Co/Pt 多层膜的易磁化

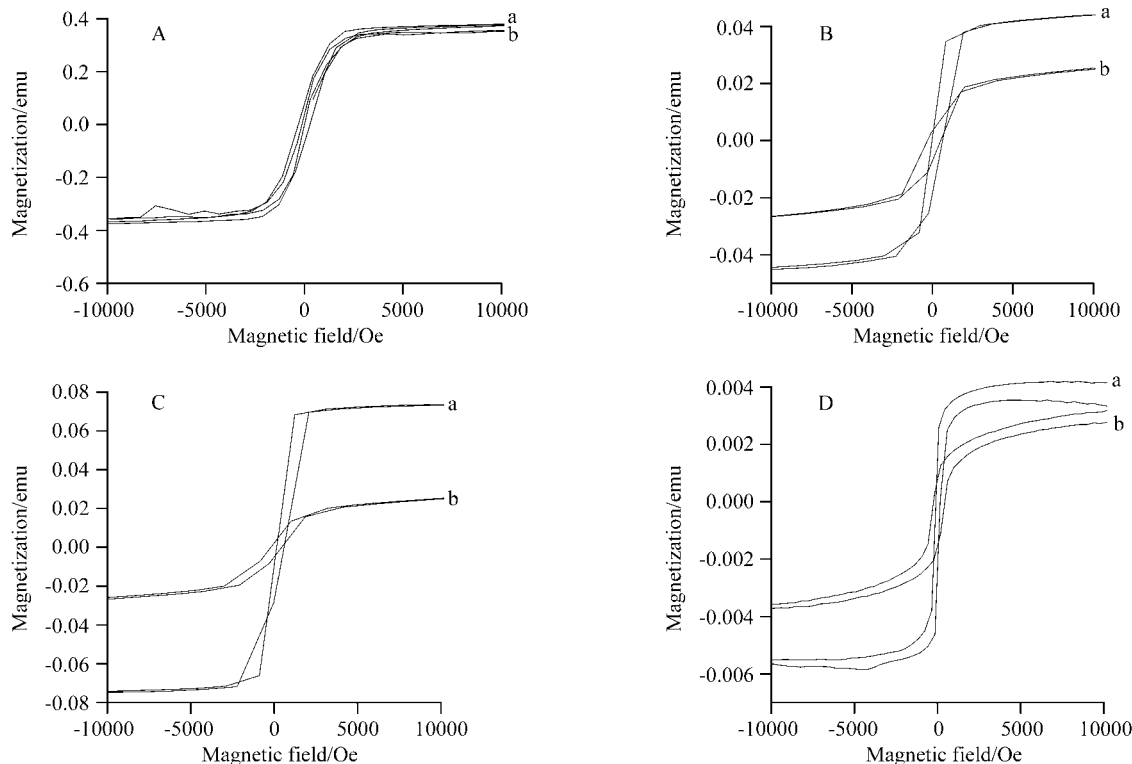


图3 不同沉积时间 Co/Pt 多层膜的磁滞回线

Figure 3 Magnetic hysteresis loops for Co/Pt multilayers of different electrodeposition time

a—perpendicular, b—parallel; A—60 s, B—90 s, C—120 s, D—150 s

轴垂直于膜面. 平行于外磁场时膜的矫顽力约 165.03 Oe, 垂直于外磁场时的矫顽力约 188.24 Oe. 实验发现, 随着 Co 含量的增加, 其垂直于外磁场时的矫顽力增加 (Co 的沉积时间, 分别为 90, 120 和 150 s, 矫顽力分别为 209.76, 394.06 和 396.86 Oe), 而平行外磁场时的矫顽力和 Co 的含量无关, 见图 4.

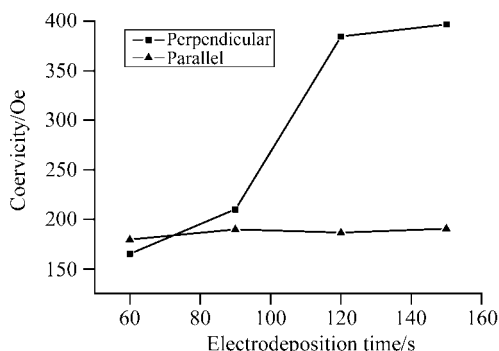


图4 矫顽力和 Co 不同沉积时间的关系

Figure 4 Dependence of the coercivity on different electrodeposition time of Co

由磁性层和非磁性层组成的金属多层膜的垂直磁各向异性由下式表示<sup>[17]</sup>:

$$K_{\text{eff}}t_{\text{Co}} = K_v t_{\text{Co}} + 2K_s$$

其中,  $K_{\text{eff}}$ : 单位体积磁性层的有效垂直磁各向异性,  $t_{\text{Co}}$ : 磁性层厚度,  $K_v$ : 单位体积磁性层的磁各向异性,  $K_s$ : 单位界面面积的磁各向异性. 因为

$$K_{\text{eff}} = \left[ \int_0^{\text{饱和}} M \mu_0 dH \right]_{\text{垂直}} - \left[ \int_0^{\text{饱和}} M \mu_0 dH \right]_{\text{平行}}$$

其中  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$  为真空磁导率. 所以可以从磁滞回线作上述积分求得  $K_{\text{eff}}$ . 如果  $K_{\text{eff}}$  为正值, 则表现出垂直磁各向异性. 作  $K_{\text{eff}}t_{\text{Co}} - t_{\text{Co}}$  图(如图 5), 从图中截距及斜率分别求出  $K_v$  和  $K_s$ . 电结晶多层膜的  $K_s, K_v$  与分子束外延法(MBE)所得的多层膜的  $K_s, K_v$  数据<sup>[18]</sup>相比较, 见表 1.

电结晶多层膜的  $K_s$  值明显小于 MBE 法多层膜的  $K_s$  值. Neel 理论<sup>[19]</sup>认为界面磁各向异性  $K_s$  与界面原子的对称性即结晶电位有关<sup>[20]</sup>. MBE 制得的多层膜界面具有配向性, 界面的 Co 原子具有某个面方位(如[111]方向所对应的(111)面). 而电结晶的金属多层膜基本上为多晶, 界面的平整性及界面组成的确定性比 MBE 等物理方法所制多层膜差, 不具有优先的面方位. 另外经 REM/ECSTM 观察得知电结晶时 Co 是以三维成长方式生长的<sup>[18]</sup>. 这些因素在很大程度上破坏了界面原子的对称性, 从而较大地降低了  $K_s$  值.

表1 多层膜的  $K_s, K_v$  值

Table 1 Values of surface and volume anisotropy energies of multilayers

		$K_s/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$K_v/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-3})$
电沉积法	前人的结果 <sup>[4]</sup>	0.52	-0.11
	本课题的结果	0.09	-0.42
分子束外延法(MBE)		1.15	-0.77

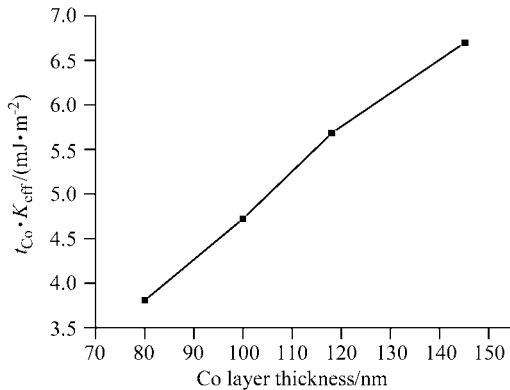


图5 多层膜有效垂直磁各向异性能与Co层厚度的乘积与Co层厚度的关系

Figure 5 Effective anisotropy energy ( $K_{\text{eff}}$ ) times Co layers thickness ( $t_{\text{Co}}$ ) versus Co layer thickness for electrocristallized Co/Pt multilayers

表1中所示电结晶法的多层膜的体积磁各异性能  $K_v$  值大于 MBE 法的多层膜的  $K_v$  值。体积磁各异性能  $K_v$  的大小有三个因素所决定: 结晶磁各异性, 形状磁各异性及弹性磁各异性。前两者需从电结晶条件下不同界面的结构考虑, 从目前来说是比较困难的。但弹性磁各异性 KME 与磁滞伸缩系数成正比。电结晶法所得的多层膜界面存在  $\text{CoPt}_3$  化合物, Co-Pt 合金的磁滞伸缩系数大于 Co 的磁滞伸缩系数<sup>[21]</sup>, 所以电结晶法所得的多层膜的  $K_v$  值大于 MBE 法的多层膜的  $K_v$  值。综合  $K_s$  及  $K_v$  值的影响, 电结晶法所得的多层膜的  $K_s$  的减小小于  $K_v$  的增加, 所以其有效垂直磁各向异性能  $K_{\text{eff}}$  值为正值。

### 3 结论

(1) 用电结晶制得了具有周期结构的 Co/Pt 金属多层膜。

(2) 制得的 Co/Pt 金属多层膜的 Co/Pt 界面上存在  $\text{CoPt}_3$  化合物, 该多层膜为 fcc 结构。

(3) 制得的 Co/Pt 金属多层膜表现出较好的磁学性

能, 平行于外磁场时膜的矫顽力约为 165 Oe, 垂直于外磁场时的矫顽力随 Co 含量的增加而增加, 最大达到 396 Oe。多层膜的易磁化轴垂直于膜面。

### References

- Chappert, C.; Renard, D.; Beauvillain, P.; Renard, J. P.; Seiden, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, *54*, 795.
- Zeper, W. B.; Greidanus, F. J. A. M.; Carcia, P. F.; Fincher, C. R. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 4971.
- Hasimoto, S.; Ochiai, Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *88*, 21.
- Yin, R.-H.; Cao, W.-M.; Shi, W.-G. *Acta Metal. Sinica* **1998**, *34*, 892 (in Chinese). (印仁和, 曹为民, 施文广, 金属学报, **1998**, *34*, 892.)
- Yin, R.-H.; Shi, W.-G.; Cao, W.-M. *Acta Metal. Sinica* **1999**, *35*, 109 (in Chinese). (印仁和, 施文广, 曹为民, 金属学报, **1999**, *35*, 109.)
- Zhang, Y.-L. *Precious Metals* **1996**, *17*, 58 (in Chinese). (张永俐, 贵金属, **1996**, *17*, 58.)
- Carcia, P. F. *J. Appl. Phys.* **1998**, *63*, 5066.
- Lin, C. J.; Gorman, G. I.; Lee, C. H.; Farrow, R. F. C.; Marinero, E. E.; Do, H. V.; Notarys H. *J. Appl. Phys.* **1991**, *93*, 194.
- Gurney, P. D. *Platinum Met. Rev.* **1993**, *37*, 130.
- Lee, C. H.; Farrow, R. F. C.; Marks, R. F.; Bennett, W. F.; Marinero, E. E.; Chien, C. J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, *93*, 592.
- Farrow, R. F. C.; Toney, M. F.; Marks, R. F. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1992**, *37*, 305.
- Jyoko, Y.; Kashiwabara, S.; Hayashi, Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, *156*, 35.
- Haseeb, A. S. M. A.; Celis, J. P.; Roos, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 230.
- Jyoko, Y.; Kashiwabara, S.; Hayashi, Y. *Mater. Trans., JIM* **1993**, *10*, 946.
- Lulica, Z.; Giovanni, Z. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, 153.
- Jyoka, Y.; Kashiwabara, S.; Hayashi, Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *198*, 239.
- Zhou, J. *Ph.D. Dissertation*, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, **2000** (in Chinese). (周健, 博士论文, 中国科学院上海冶金研究所, 上海, **2000**.)
- Takahashi, H.; Tunashima, S.; Iwata, S.; Uchiyama, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, *126*, 282.
- Tsoukatos, A.; Wan, H.; Hadjipanayis, G. C.; Zhang, Y. J.; Walte, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, *118*, 387.
- Weller, D.; Notarys, H.; Suzuki, T.; Gorman, G.; Logan, T.; McFadyen, I.; Chlen, C. J. *IEEE Trans. Magn.* **1992**, *28*, 500.
- Georgescu, V.; Mazur, V.; Cheloglu, O. *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, *156*, 27.

(A0501272 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)