



الکتروانباشت لایه‌های نازک آلیاژی آهن-پلاتین و مشخصه‌یابی و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی آن‌ها

راضیه ترابی فارسانی^۱، غلامرضا نبیونی^۲، محیا مریخی^۱

^۱. اراک، دانشگاه اراک، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک (دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد)

^۲. اراک، دانشگاه اراک، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک (استاد)

چکیده

در این تحقیق لایه‌های نازک آلیاژی آهن-پلاتین به روش الکتروانباشت با ضخامت‌های متفاوت آلیاژی و درصد‌های مختلف آهن روی زیرلایه طلا و مس در مد کرنو کولومتری (CHC) تحت پتانسیل ثابت با استفاده از پتانسیواستات در یک الکترولیت تک حمام انباشت شد. با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV) ولتاژ شروع انباشت لایه‌های آلیاژی مشخص شد. در این کار با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساختار و مورفولوژی فیلم‌های آهن-پلاتین مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر این تغییر ضخامت و درصد مطالعه شد. آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در لایه‌های انباشتی را تعیین کرده است. همچنین خواص مغناطیسی لایه‌ها توسط دستگاه مغناطوسنج نیروی متناوب (AGFM) مورد مطالعه قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: الکتروانباشت، لایه نازک، آلیاژ آهن-پلاتین، هیستریزس

مقدمه

الکتروانباشت یکی از ساده‌ترین، انعطاف‌پذیرترین و ارزان‌ترین روش‌های لایه‌نشانی است که نسبت به روش‌های مبتنی بر خلأ دارای مزیت‌هایی از جمله سرعت لایه‌نشانی بالا، قیمت ارزان، دمای انباشت پایین و امکان ایجاد ساختار ترکیبی است [۱،۲]. فیلم‌های آهن-پلاتین برای استفاده در ضبیط‌های مغناطیسی با چگالی بالا و برای میکرومغناطیس‌ها در سیستم‌های میکروالکترومکانیکی مورد توجه‌اند [۳،۴]. فیلم‌های نازک FePt ثابت ناهمسانگردی بزرگی دارند و برای کاربردهای ضبیط با چگالی فوق بالا توجه خاصی می‌پذیرد [۵]. لایه نازک FePt یک استفاده جهانی در استحکامات طبیعی و رفتار طبی دارد که ناشی از وادارندگی بالا و پایداری شیمیایی عالی آن است [۶]. خواص مغناطیسی ذاتی فاز L۱ آهن-پلاتین، آن را برای کاربردهای مغناطیسی سخت مناسب می‌سازد [۷]. برای کاهش نویزها در وسایل ضبیط مغناطیسی چگالی بالا سایز دانه‌های فاز مغناطیسی سخت باید کوچک باشد [۷]. در این کار با بررسی روش الکتروانباشت برای لایه‌نشانی لایه‌های نازک و عوامل مؤثر بر انباشت و یافتن شرایط بهینه انباشت، لایه‌های نازک آلیاژی آهن-پلاتین بر روی زیر لایه‌ی مس و طلا رشد داده شد. خواص فیزیکی لایه‌های نازک آلیاژی رشد داده شده شامل مورفولوژی سطحی، درصد وزنی عناصر، شکل و خواص مغناطیسی لایه‌های نازک مورد بررسی قرار گرفته است. ابزارهای استفاده شده برای این منظور شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM^۱، آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس EDX^۲، پراش پرتو ایکس XRD^۳ و مغناطوسنج گرادیان نیروی متناوب AGFM^۴ است.

مواد و روش تحقیق

تمامی آزمایش‌های الکتروشیمیایی در یک سل سه الکترودی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (ساخت شرکت SAMA) انجام شد. الکترولیت‌ها شامل ۱ میلی مولار اسید هگزاکلروپلاتین (که در هر سه الکترولیت ثابت بود) و غلظت‌های مختلف ۰.۰۲ و ۰.۰۴ و ۰.۰۶ مولار سولفات آهن می‌باشد. pH محلول در حین انباشت روی ۲.۹ ثابت نگه داشته شد. مقداری اسید بوریک (برای تثبیت pH و همچنین به عنوان یک ماده‌ی مرطوب کننده) به محلول اضافه می‌شود. اسید بوریک افزوده شده باعث تسریع حرکت حباب‌های هیدروژن از سطح کاتد و در نتیجه مانع از تخلخل فلز رسوب داده شده می‌شود. سلول الکتروشیمیایی حاوی الکترولیت، الکتروود کار یا کاتد همان زیرلایه‌هایی هستند که با فرآیند ماسک‌زنی آماده می‌گردند، الکتروود ثانویه از جنس پلاتین و الکتروود مرجع جیوه اشباع (SCE) می‌باشد که کنترل پتانسیل روی سطح زیرلایه توسط این الکتروود انجام می‌پذیرد. در این کار از مد کرونو کولومتری (CHC) این دستگاه استفاده شده است. پارامترهای انباشت شامل بار، دوره و ولتاژهای بهینه لایه‌نشانی به دستگاه پتانسیواستات که توسط کامپیوتر کنترل می‌شود، اعمال می‌گردد و منحنی‌های بار-زمان، جریان-زمان و ولتاژ-جریان برای لایه‌های انباشت شده به دست می‌آید. در ادامه کار

^۱. Scanning Electron Microscop

^۲. Energy dispersive X-ray

^۳. X-Ray Diffraction

^۴. Alternating Gradient Force Magnetometer

با بهینه نمودن pH (افزودن اسیدسولفوریک برای کاهش و سود به منظور افزایش آن) و ولتاژ و همچنین کار در دمای محیط، شرایط مورد نیاز برای رشد لایه‌های نازک فراهم شد. زیرلایه استفاده شده برای این کار مس با ابعاد ۱.۵ در ۱.۵ و ضخامت نیم میلی‌متر و هم‌چنین طلا روی شیشه (انباشت شده به روش کندوپاش) به ضخامت ۲۵nm می‌باشد. ولتاژ بهینه برای انباشت لایه نازک، ۱.۴۵- می‌باشد. پس از الکتروانباشت لایه نازک، به منظور بررسی ساختار بلوری و مورفولوژی سطحی لایه به ترتیب از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و به منظور بررسی درصدهای وزنی و اتمی و هم‌چنین خواص مغناطیسی از آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) و مغناطوسنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM) استفاده شد.

نتایج و بحث

از آنجا که در این کار از مد CHC دستگاه پتانسیواستات برای انباشت لایه نازک آلیاژی FePt استفاده شد پارامترهای انباشت شامل بار، دوره و ولتاژهای داده شده به دستگاه از طریق نرم افزار نصب شده به کامپیوتر وارد شده و توسط همین نرم افزار منحنی بار - زمان، جریان - زمان و ولتاژ - جریان لایه‌های انباشت شده به دست آمد، مقدار بار را با توجه به ضخامت مورد نظر لایه وارد می‌کنیم. همانطور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود انتظار می‌رود که جریان در طی انباشت بعد از مدتی تقریباً ثابت و بار بر حسب زمان به صورت خطی افزایش نماید. ولتامتری چرخه‌ای یکی از روش‌هایی است که به طور گسترده‌ای برای بدست آوردن اطلاعات کیفی مرتبط با واکنش‌های الکتروشیمی به کار می‌رود. این روش یک مکان‌یابی سریعی از پتانسیل‌های اکسایش-کاهش انواع الکترولیت‌ها ارائه می‌دهد. ولتامتری انواع مختلفی دارد که در این کار از نوع دوره‌ای آن استفاده شده است. همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می‌گردد پیک کاتدی که معرف شروع انباشت آلیاژ است ۱.۲۷- برای زیرلایه طلا و ۱۷- برای زیرلایه مس می‌باشد (پیک کاتدی ۰.۲۷- شروع انباشت پلاتین می‌باشد که از این ولتاژ به بعد پلاتین انباشت می‌شود). پیک کاتدی برای دو زیرلایه به دلیل یکسان بودن ساختار شبکه دو زیرلایه که هر دو دارای ساختار fcc هستند؛ تقریباً یکسان است.

از آنالیز XRD به منظور بررسی ساختار شبکه‌ای لایه‌های نازک و ... استفاده می‌گردد. نمونه‌های مورد نظر با استفاده از دستگاه XRD توسط تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ مورد آنالیز قرار گرفت. در شکل ۱ مقایسه آنالیز XRD مربوط به لایه نازک آلیاژی FePt با غلظت‌های مختلفی از آهن روی زیرلایه طلا آورده شده است. به دلیل بلند بودن پیک طلا محور مربوط به شدت به صورت لگاریتمی در نظر گرفته شده است تا پیک‌هایی که شدت کمتری دارند نمایان شوند. باین‌حال به دلیل کم بودن درصد پلاتین در لایه، پیک پلاتین و پیک آلیاژی آهن-پلاتین مشهود نیست. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود با افزایش غلظت آهن در الکترولیت پیک‌های مربوط به آهن کوتاه‌تر شده است، که می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت آهن ساختار لایه به سمت بی‌نظمی می‌رود. پیک مربوط به ساختار مکعبی آهن ((Fe(۲۱۱)) را پیک طلا تقویت کرده

است. می‌توان نتیجه گرفت که پیک مربوط به ساختار هگزاگونال آهن ($Fe(105)$) غالب است که البته با افزایش غلظت آهن به همراه بقیه پیک‌های آهن کاهش یافته است.

به منظور بررسی اثر تغییر غلظت و تغییر ضخامت بر مورفولوژی سطح از تصویربرداری SEM استفاده شده است. شکل‌های ۲ و ۳ و ۴ و ۵ تصاویر SEM مربوط به آلیاژ FePt با غلظت‌ها و ضخامت‌های متفاوت بر روی زیرلایه طلا و مس آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش ضخامت لایه اندازه دانه‌ها روی سطح افزایش یافته است، در واقع با افزایش ضخامت تعداد یون‌های بیشتری روی سطح زیرلایه می‌نشینند بنابراین یون‌های بیشتری به هم چسبیده و اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر می‌شود. اما با افزایش غلظت عکس این قضیه رخ داده و اندازه دانه‌ها کاهش یافته است، در واقع با افزایش غلظت الکتروولیت، نظم لایه کاهش یافته و به سمت بی‌شکلی می‌رود. که این نتایج روی زیرلایه طلا بیشتر مشهود است.

برای بررسی آنالیز کمی از میزان آهن و پلاتین در لایه‌های انباشتی از آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) روی زیرلایه طلا استفاده شده است. شکل ۶ و جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیز EDX گرفته شده از لایه‌های نازک آلیاژی آهن-پلاتین روی زیرلایه طلا توسط دستگاه EDX متصل به میکروسکوپ الکترونی (SEM) را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود با افزایش غلظت آهن درصد اتمی و وزنی آهن در لایه افزایش یافته اما درصد وزنی و اتمی پلاتین از نظم خاصی پیروی نمی‌کند که می‌توان گفت رشد پلاتین در لایه نابهنجار است که البته برای بررسی این مورد نیاز به آنالیز دقیق‌تر و آزمایش‌های بیشتری می‌باشد؛ زیرا آنالیز EDX یک آنالیز کمی است و درصد وزنی و اتمی پلاتین خیلی کم و نزدیک به هم هستند.

در نهایت، از لایه‌های آلیاژی FePt به منظور بررسی خواص مغناطیسی‌شان و بدست آوردن منحنی هیستریزس لایه‌ها، آنالیز AGFM گرفته شد. در شکل ۷ و ۸ منحنی هیستریزس مربوط به نمونه‌ی آلیاژی تهیه شده با الکتروولیت شامل 0.01 مولار پلاتین و به ترتیب 0.02 و 0.06 مولار آهن با ضخامت 1000 nm بر روی زیر لایه-ی طلا آورده شده است.

با توجه به شکل‌های ۷ و ۸ و جدول ۲ مشاهده می‌شود که با افزایش میزان آهن در الکتروولیت مقدار مغناطش پسماند و وادارندگی لایه‌های انباشتی افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

(۱) در ولتاژهای چرخه‌ای حاصل از الکتروولیت حاوی هگزاکلروپلاتین اسید و سولفات آهن بر روی زیرلایه طلا و مس دیده شد که مکان پیک‌های شروع انباشت آلیاژ آهن-پلاتین برای دو زیرلایه تقریباً یکسان بود و این موضوع از آنجا ناشی می‌شود که ساختار شبکه طلا و مس هر دو مکعبی مرکز سطحی (fcc) می‌باشد.

(۲) طیف XRD مربوط به آلیاژهای آهن-پلاتین ساختار شش وجهی آهن را نشان می‌دهد.

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

- ۳) با مقایسه طیف XRD آلیاژهای آهن پلاتین تهیه شده از سه الکترولیت با غلظت‌های متفاوت ۰.۰۲، ۰.۰۴ و ۰.۰۶، دیدیم که هرچه غلظت آهن بیشتر می‌شود لایه به سمت بی‌نظمی می‌رود.
- ۴) در تصاویر SEM مربوط به آلیاژهای FePt روی زیرلایه طلا و مس به وضوح ساختار شش وجهی آهن قابل مشاهده است. اندازه‌ی دانه‌ها با افزایش ضخامت، بیشتر و با افزایش غلظت، کاهش یافته است.
- ۵) داده‌های حاصل از آنالیز EDX مربوط به لایه نازک آلیاژی آهن-پلاتین نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آهن میزان آهن در لایه بیشتر شده است.
- ۶) نتایج حاصل از آنالیز AGFM نشان می‌دهد که با افزایش میزان آهن در الکترولیت، مقدار مغناطش پسماند و وادارندگی لایه‌های انباشتی افزایش می‌یابد.

مراجع

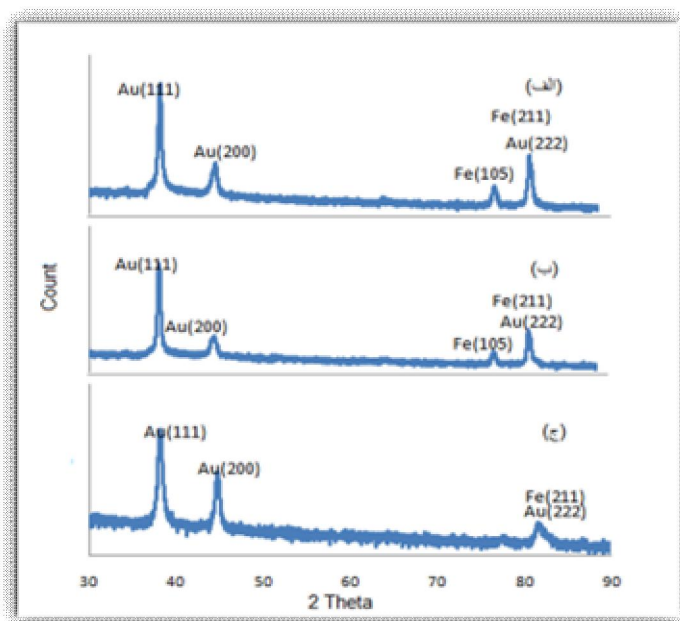
۱. G. Nabyouni, B. Jalali Farahani, "Anomalous scaling in surface roughness evaluation of electrodeposited nanocrystalline Pt thin films", Applied Surface Science ۲۵۶ (۲۰۰۹) ۶۷۴-۶۸۲
۲. M.Paunovic, M.Schlesinger, "Fundamentals of electrochemical deposition", second Ed, A.John Wiley & Sons, INC, (۲۰۰۶).
۳. K. Leistner, J. Thomas, S. Baunack, H. Schlõrb, L. Schultz, S. Fãhler, "Influence of oxygen and copper in electrodeposited FePt films", Journal of Magnetism and Magnetic Materials ۲۹۰-۲۹۱ (۲۰۰۵) ۱۲۷۰-۱۲۷۳
۴. K. Leistner, S. Oswald, J. Thomas, S. Fãhler, H. Schl̃orb, L. Schultz, "Potential dependence of composition and structure of electrodeposited Fe-Pt films", Electrochimica Acta ۵۲ (۲۰۰۶) ۱۹۴-۱۹۹
۵. Sangki Jeong, Yu-Nu Hsu, David E. Laughlin, and Michael E. McHenry, "Magnetic Properties of Nanostructured CoPt and FePt Thin Films", IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. ۳۶, NO. ۵, SEPTEMBER ۲۰۰۰
۶. Zhou Hong-ru, Yu Yun-dan, Wei Guo-ying, Ge Hong-liang, "FePt Thin Films Electrodeposited from Non-Aqueous Liquids", Int. J. Electrochem. Sci., ۷ (۲۰۱۲) ۵۵۴۴ - ۵۵۵۶
۷. F. Ingwiller, N. M. Dempsey, D. Givord, "Dependence of the structural and magnetic properties of FePt foil magnets on annealing ramp rate", Journal of Magnetism and Magnetic Materials ۲۹۰-۲۹۱ (۲۰۰۵) ۱۲۷۸-۱۲۸۱
۸. N. Zotov, R. Hiergeist, A. Savan, A. Ludwig, "Effects of annealing time on the structural and magnetic properties of L۱۰ FePt thin films", Thin Solid Films ۵۱۸ (۲۰۱۰) ۴۹۷۷-۴۹۸

جدول ۱: مقایسه داده‌های مربوط به آنالیز EDX برای لایه‌های آلیاژی FePt

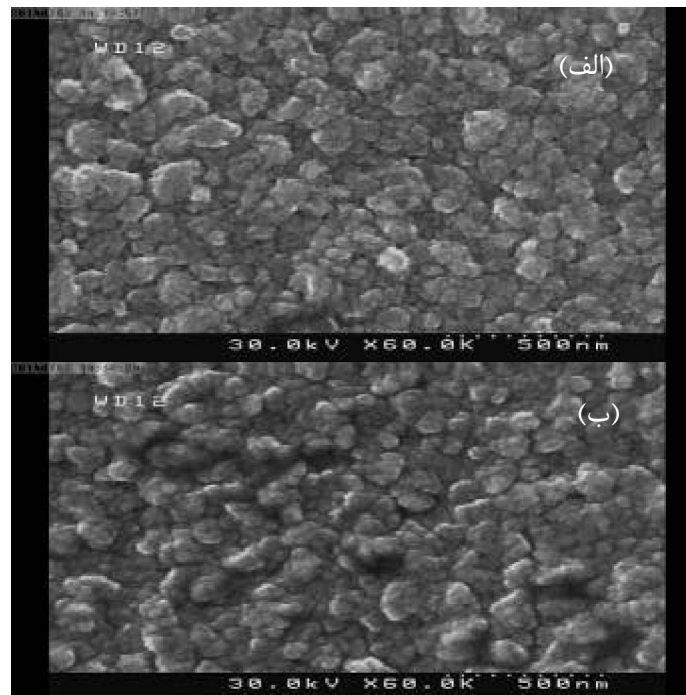
| الکترولیت | مولار پلاتین (mol/lit) | مولار آهن (mol/lit) | درصد وزنی آهن | درصد اتمی آهن | درصد وزنی پلاتین | درصد اتمی پلاتین |
|-----------|------------------------|---------------------|---------------|---------------|------------------|------------------|
| ۱ | ۰.۰۰۱ | ۰.۰۲ | ۸۶.۸۳ | ۹۵.۸۷ | ۱.۹۸ | ۰.۶۳ |
| ۲ | ۰.۰۰۱ | ۰.۰۴ | ۹۳.۲۴ | ۹۷.۹۸ | ۱.۷۴ | ۰.۵۲ |
| ۳ | ۰.۰۰۱ | ۰.۰۶ | ۹۵.۷۴ | ۹۸.۷۵ | ۱.۸۸ | ۰.۵۶ |

جدول ۲: مقایسه ویژگی‌های مغناطیسی لایه‌های آلیاژی آهن-پلاتین

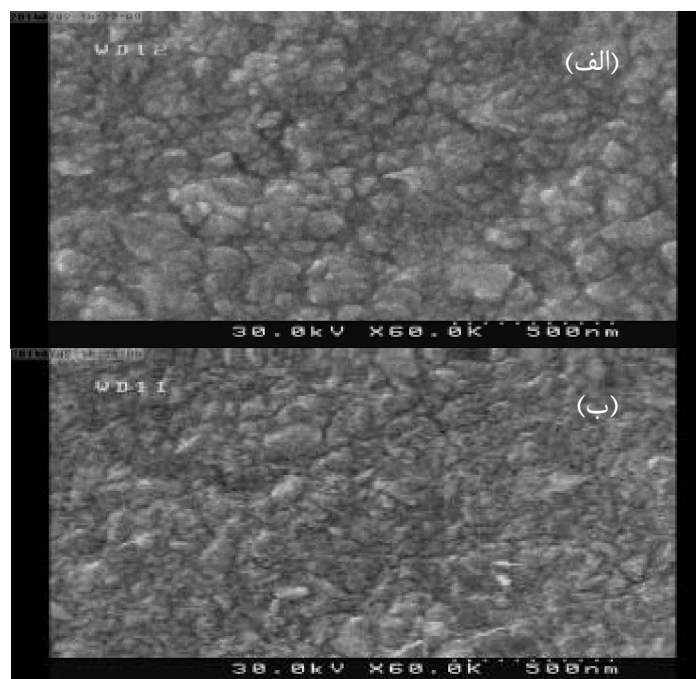
| الکترولیت | مغناطش پسماند $M_r(\text{emu/cm}^2)$ | مغناطش اشباع $M_s(\text{emu/cm}^2)$ | وادارندگی $H_c(\text{Oe})$ |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| ۰.۰۰۲ مولار آهن و ۰.۰۰۱ مولار پلاتین | ۰.۰۳ | ۰.۰۶ | ۴۱ |
| ۰.۰۰۶ مولار آهن و ۰.۰۰۱ مولار پلاتین | ۰.۰۳۵ | ۰.۰۶ | ۴۳.۵ |



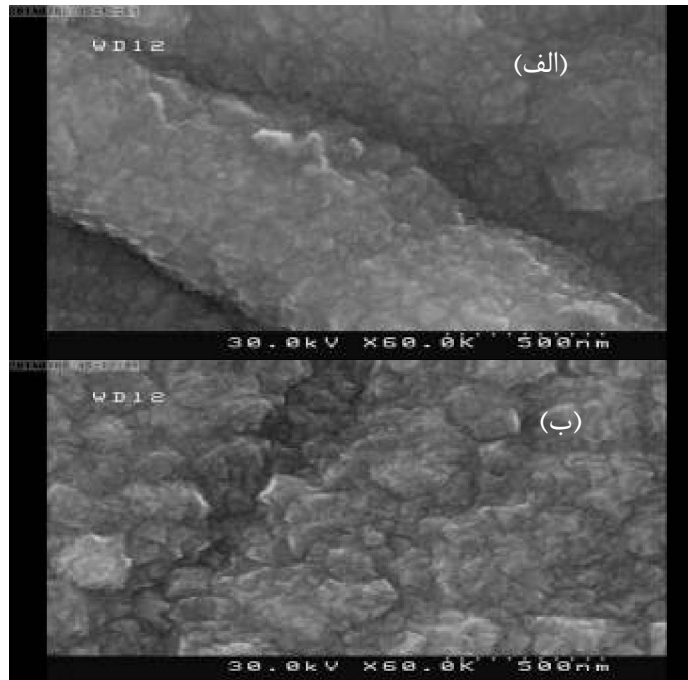
شکل ۱: مقایسه طیف XRD لایه‌های انباشت شده‌ی آهن-پلاتین برای غلظت‌های الف. ۰.۰۲، ب. ۰.۰۴، ج. ۰.۰۶ مولار آهن با ضخامت ۱μm



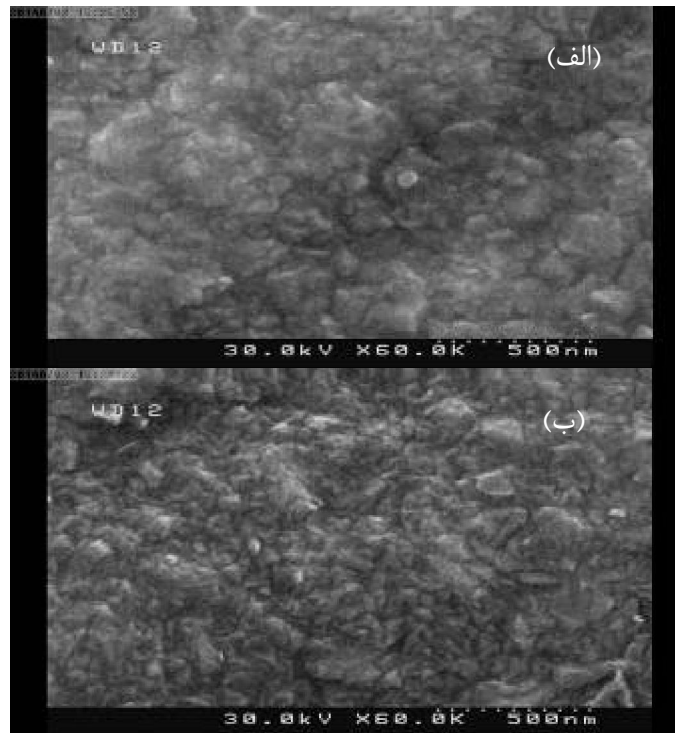
شکل ۲: تصاویر SEM مربوط به لایه نازک آلیاژی FePt روی زیرلایه طلا تهیه شده با الکترولیت شامل ۰.۰۲ مولار آهن و ۰.۰۰۱ مولار پلاتین به ضخامت الف) ۵۰۰nm ب) ۱μm در بزرگنمایی یکسان



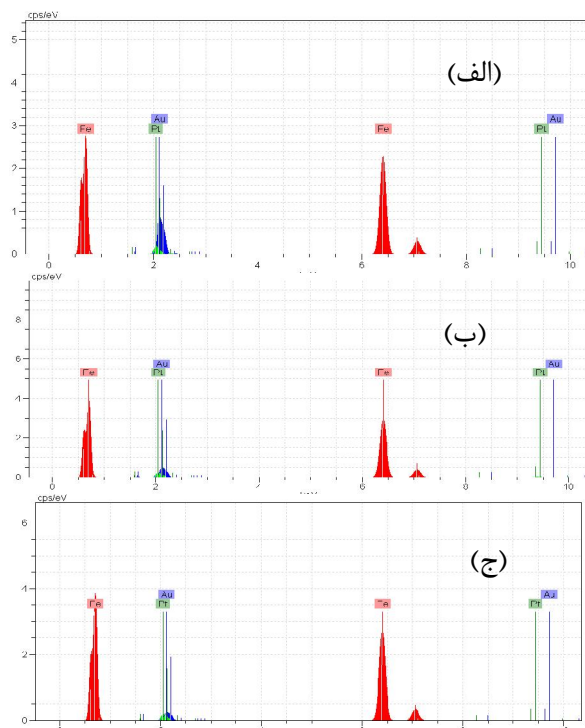
شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به لایه نازک آلیاژی FePt روی زیرلایه طلا تهیه شده با الکترولیت شامل ۰.۰۶ مولار آهن و ۰.۰۰۱ مولار پلاتین به ضخامت الف) ۵۰۰nm ب) ۱μm در بزرگنمایی یکسان



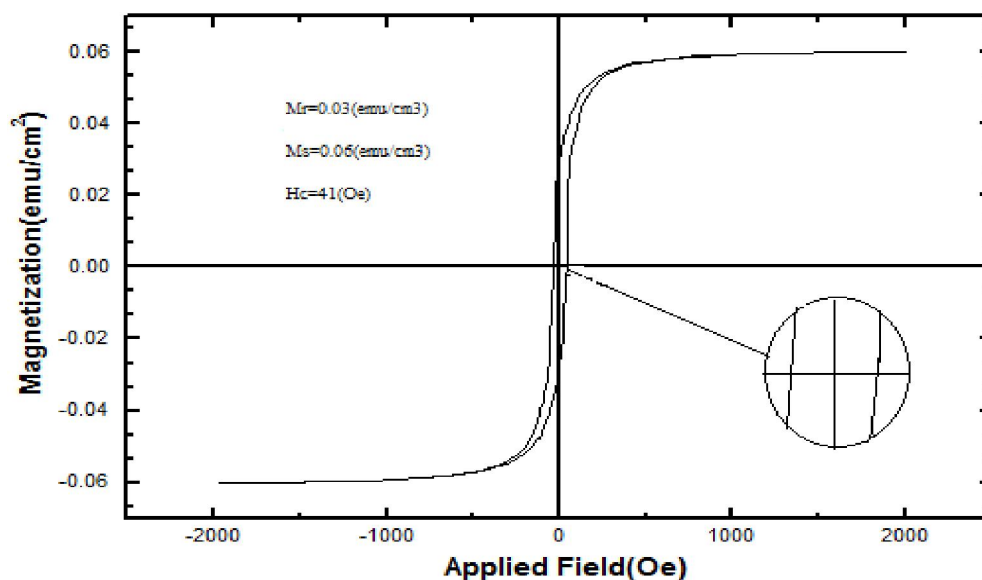
شکل ۴: تصاویر SEM مربوط به لایه نازک آلیاژی FePt روی زیرلایه مس تهیه شده با الکترولیت شامل ۰.۰۲ مولار آهن و ۰.۰۱ مولار پلاتین به ضخامت الف) ۵۰۰nm ب) ۱μm در بزرگنمایی یکسان



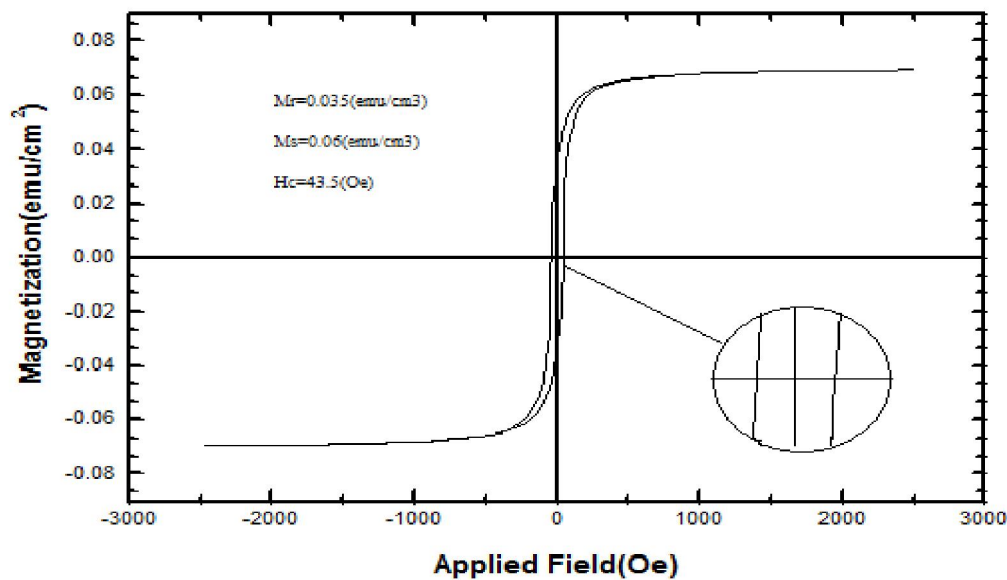
شکل ۵: تصاویر SEM مربوط به لایه نازک آلیاژی FePt روی زیرلایه مس تهیه شده با الکترولیت شامل ۰.۰۶ مولار آهن و ۰.۰۱ مولار پلاتین به ضخامت الف) ۵۰۰nm ب) ۱μm در بزرگنمایی یکسان



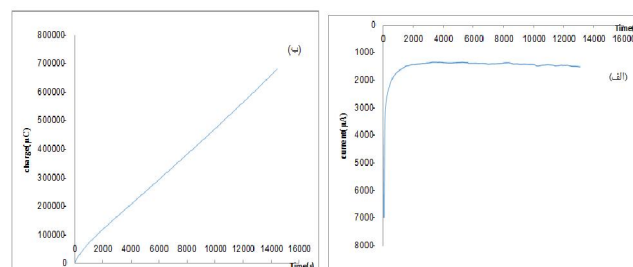
شکل ۶: آنالیزهای EDX لایه نازک آلیاژی FePt بر روی زیرلایه طلا با ضخامت $1\mu\text{m}$ از الکترولیت‌های شامل الف) 0.001 مولار آهن و 0.001 مولار پلاتین، ب) 0.04 مولار آهن و 0.001 مولار پلاتین، ج) 0.06 مولار آهن و 0.001 مولار پلاتین



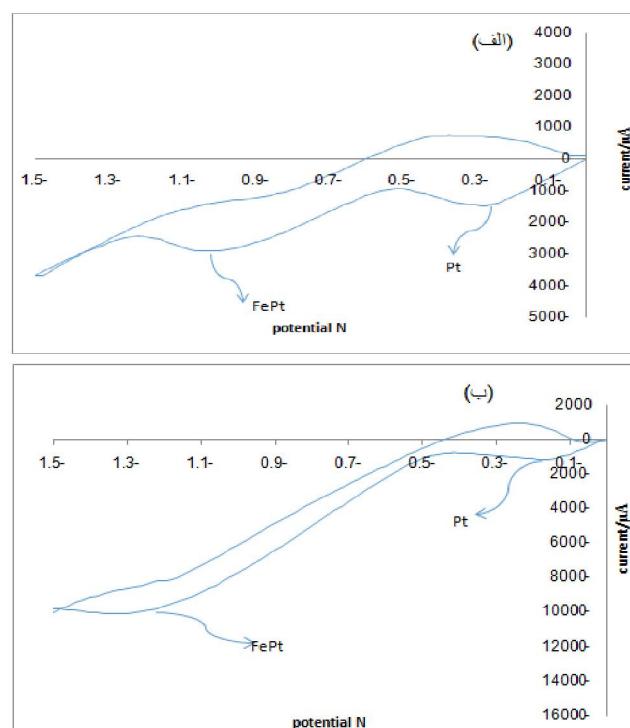
شکل ۷: آنالیز AGFM لایه آلیاژی FePt با ضخامت $1\mu\text{m}$ تهیه شده با الکترولیت شامل 0.002 مولار Fe و 0.001 مولار پلاتین



شکل ۸: آنالیز AGFM لایه آلیاژی FePt با ضخامت $1\mu\text{m}$ تهیه شده با الکترولیت شامل 0.06 مولار Fe و 0.01 مولار پلاتین



نمودار ۱: منحنی‌های الف. جریان-زمان و ب. بار-زمان مربوط به انباشت آلیاژ آهن-پلاتین در ولتاژ -1.45



نمودار ۲: نمودارهای جریان-ولتاژ آلیاژ آهن-پلاتین روی دو زیرلایه (الف). مس و (ب). طلا