

## 中文摘要

本论文采用双脉冲控电位技术,在  $p$  型单晶硅 (111) 面上电沉积了不同调制波长 ( $\lambda$ ) 的 Cu/Co 纳米多层膜。扫描电镜 (SEM) 测试表明多层膜的层状结构清晰连续,各子层厚度均匀。采用 X-射线衍射 (XRD) 分析了不同调制波长的多层膜的结构。研究表明调制波长为 20~160nm 时,镀层属外延生长,随调制波长的减小,外延生长的影响越来越明显。调制波长小于 20nm 时, XRD 谱图主峰两侧出现卫星峰,表明多层膜形成超晶格结构。Cu、Co 的沉积电位 ( $\varphi_{\text{Cu}}$ 、 $\varphi_{\text{Co}}$ ) 对多层膜生长取向有明显影响:随着  $\varphi_{\text{Cu}}$  负移,多层膜 (111) 面的取向系数 ( $T_c$ ) 逐渐减小;随着  $\varphi_{\text{Co}}$  的负移,多层膜 (111) 面的  $T_c$  逐渐增大。当 Co 的沉积电位为 -1.2V,铜的沉积电位为 -0.50V,多层膜 (111) 面的  $T_c$  达到 2.86,择优取向非常明显。

采用四探针法测试了 Cu/Co 多层膜的巨磁阻 (GMR) 性能,考察了 Cu 层厚度 ( $\delta_{\text{Cu}}$ )、Co 层厚度 ( $\delta_{\text{Co}}$ )、周期数及沉积电位对 GMR 性能的影响。研究表明,当  $\lambda < 30\text{nm}$  时 GMR 随  $\lambda$  减小而增大,至  $\lambda < 8\text{nm}$  时 GMR 不再随  $\lambda$  规则变化。此时,多层膜的 GMR 值随  $\delta_{\text{Cu}}$  的增加而周期性振荡,并在 1.3nm、2.8nm、3.5nm 处出现极值;控制  $\delta_{\text{Cu}}$  为 3.5nm, GMR 值随 Co 层厚度的减小而增大,当其厚度小于 0.8nm 时则无明显的 GMR 效应。此外,随周期数的增大和铜、钴沉积电位的负移,多层膜 GMR 值增大。当  $\varphi_{\text{Cu}} = -0.6\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Co}} = -1.1\text{V}$ ,  $\delta_{\text{Cu}} = 3.5\text{nm}$ ,  $\delta_{\text{Co}} = 2\text{nm}$ ,  $N = 300$  时,多层膜 GMR 高达 14%。

采用双电流模型解释了多层膜出现 GMR 效应的原因,并结合磁滞回线结果对这一理论进行了初步的证明。

**关键词:** 控电位沉积    Cu/Co 纳米多层膜    结构    巨磁阻性能

## Abstract

Cu/Co nanomultilayers with different wavelength ( $\lambda$ ) were electrodeposited on *p*-type Si by double pulse methods under potential control. The results of SEM shows that the sublayer of the multilayer is distinct and continuous, and the thickness of each sublayer is almost the same. The structure of the multilayer with different wavelength was characterized by XRD: when  $\lambda$  is in the range of 20~160nm, the multilayer grows epitaxially, and with the decrease of  $\lambda$ , the effect of epitaxy growth is more and more prominent. While when  $\lambda$  is smaller than 20nm, satellite peaks appear in the XRD pattern which proved that the multilayer has formed superlattice. The potential under which Cu, Co is deposited ( $\varphi_{Cu}$ ,  $\varphi_{Co}$ ) has great effect on orientation of crystal in Cu/Co multilayer: as  $\varphi_{Cu}$  growing more negative, the predominant orientation of (111) crystal plane is decreasing, while as  $\varphi_{Co}$  growing more negative, the predominant orientation of (111) crystal plane is growing. When  $\varphi_{Co}$  is -1.2V, and  $\varphi_{Cu}$  is -0.5v the orientation factor of (111) crystal plane in multilayers reaches 2.86, shows apparent predominant orientation.

Giant magnetoresistance (GMR) of Cu/Co multilayers was measured by four-point probe technique. The effect of wavelength, Cu layer thickness( $\delta_{Cu}$ ), Co layer thickness( $\delta_{Co}$ ),  $\varphi_{Cu}$ ,  $\varphi_{Co}$  and number of periods(N) on GMR was studied. When  $\lambda$  is smaller than 30nm, GMR decreases with the decrease of  $\lambda$ , but when  $\lambda$  is smaller than 8nm, GMR doesn't change regularly with the change of  $\lambda$ . At this time it changes periodically with the change of  $\delta_{Cu}$  and shows three peaks at 1.3nm, 2.8nm and 3.5nm. When  $\delta_{Cu}$  is fixed at 3.5nm and  $\delta_{Co}$  is bigger than 0.8nm, GMR increases with the decrease of  $\delta_{Co}$ , but when  $\delta_{Co}$  is smaller than 0.8nm, no apparent GMR effect was observed. Besides, GMR value increased with the increase of N, and increased with the negative moving of  $\varphi_{Cu}$ , and  $\varphi_{Co}$ .

The GMR effect was explained by Double Current Model, which was proved by the result of hysteresis curve of the multilayers.

**Keywords:** Electrodeposition    Cu/Co nanomultilayers    Structure    GMR

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：赵瑾 签字日期：2003年 1月 5日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

学位论文作者签名：赵瑾

导师签名：姚素薇

签字日期：2003年 1月 5日

签字日期： 年 月 日

## 第一章 绪论

### 1.1 纳米材料概述

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸范围或由它们作为基本单元构成的材料。如果按照维度数，纳米材料的基本单元可分为三类：(i) 零维，指在空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺寸颗粒、原子簇等；(ii) 一维，指在空间有两维处于纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；(iii) 二维，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等<sup>[1]</sup>。自从1984年原联邦德国萨尔蓝大学 Gleiter 教授首次采用纳米微粒原位制备纳米块体，并获得优良特性以来，纳米材料与技术成为世界科技界与产业界广泛关注的热点。1990年7月第一届国际纳米科学技术会议（Nano Science and Technology, 简称 NST）在美国巴尔的摩召开，一门崭新的科学技术——纳米科技诞生了。从此正式将纳米材料科学作为材料科学的一个新的分支公布于世，从这时起，全世界掀起了一股研究纳米技术的热潮。一系列与纳米材料相关的学科如纳米机械学、纳米电子学、纳米加工和纳米测试技术等也得到迅速的发展，这使纳米材料的研究如虎添翼，被誉为“21世纪最有前途的材料”<sup>[2]</sup>。

### 1.2 纳米金属多层膜概述

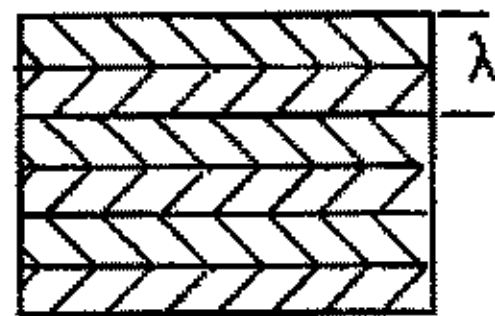


图 1-1 金属多层膜的组分调制层状结构

Fig 1-1 Schematic drawing for multilayers

纳米金属多层膜属于纳米结构材料，是一种金属或合金沉积在另一种金属或合金上，形成组分或结构周期性变化的金属。多层膜中相邻两种金属或合金的厚度之和称为多层膜的调制波长( $\lambda$ )（如图 1-1 所示）。

当 $\lambda$ 为纳米尺度（1~100nm）时称为纳米多层膜。纳米多层膜具有一般冶炼合金不具备的特性，如特殊的光学、机械、力学、化学、电磁学、耐磨、巨弹性模量等性能，在磁性材料、电子材料、光学材料、高致密度材料等方面有着广阔的应用前景。

### 1.3 纳米多层膜的制备方法

纳米多层膜的制备方法主要分为物理和化学两种方法。

#### 1.3.1 物理方法

制备纳米多层膜的物理方法主要有真空沉积、离子溅射、物理蒸镀、分子束外延成型等。物理方法已经有成熟的制备工艺，它的优点在于制备多层膜时，可以精确地控制多层膜调制波长( $\lambda$ )的大小，但是这种以高真空乃至超高真空技术和高温、高压技术为基础的方法，设备要求高，工艺过程复杂，制作时间长，成本高，很难进行大面积工件的镀覆。而且高温高压下，多层膜容易发生扩散，使层间分隔不清晰。因而，近年来出现了采用化学方法制备纳米多层膜的技术。

#### 1.3.2 电化学方法

电化学方法就是通过控电位/电流法电沉积纳米多层膜。采用电化学制备方法可以克服物理方法的局限。电化学方法具有以下优势：

- (1) 所采用的设备简单，易于操作，通常在常温、常压下进行，因而生产成本低。
- (2) 电沉积可在大面积和复杂形状的零件上（单晶基底上）获得良好的外延生长层。
- (3) 在常温下进行电沉积，可以避免层间的热扩散，获得组成一定的单一组分。



(4) 金属的电沉积速度快, 可以明显地缩短制作时间。

(5) 电沉积过程的主要推动力是阴极过电位, 因而可以自由的控制膜层的厚度, 从几个原子层到几万个原子层厚度, 整个电沉积过程易于计算机控制。

由于大多数过渡金属均可在水溶液中电还原, 而 Al、Ga 等则可在非水溶液中电沉积出来。因此, 采用电化学方法制备纳米多层膜的使用范围较广。采用电化学方法制备的纳米多层膜有 Cu/Ni、Cu/Bi、Cd/Ag、Ag/Pd、Ni/Mo、Cr/Mo、Co/Ni、Co/W、Ni/Fe、Au/Ag、Cu/Mo、Ni/NiO、Ag/Cu、Cu/Zn、Cd/Zn、Nb/Ge、Cu/Co、Ni/Ni-P、Ni-P(x)/Ni-P(y)、Fe/Cu、Ni/Zn、Co/Ni-P、Co/Pt、Co/Pd 等几十种。

## 1.4 电沉积法制备纳米多层膜

### 1.4.1 单槽法

单槽法是将两种不同活性的金属离子, 按一定的比例加入到同一电镀槽中, 控制电极电位/电流在一定的范围内周期变化, 从而得到组分或结构周期性变化的纳米多层膜。

单槽法按照外加脉冲的不同, 又可分为控电位和控电流电沉积两种。控电位电沉积是控制脉冲电位在两个值之间周期变化, 而在基体上交替沉积纯金属 A (沉积电位较正) 和含痕量 A 的金属 B (沉积电位较负), 得到多层膜。这种方法, 在精确的控制 A、B 离子浓度条件下, 可以很好的控制镀层组成。但由于沉积电流的漂移和滞后性, 难以精确控制子层厚度。控电流电沉积是控制脉冲电流在两个值之间周期变化, 在基体上交替沉积含痕量 A 的金属 B (沉积电位较正) 和含痕量 B 的金属 A (沉积电位较负), 获得 A/B 多层膜。这种方法易于控制膜层的厚度, 但是由于电极表面状态的变化会导致电极电位的波动, 导致子层中成分发生变化, 造成镀层不均匀。

单槽法制备纳米多层膜的电化学原理如图 1-2(a)、(b)所示<sup>[3]</sup>。图中 (a) 为恒电位双脉冲沉积, (b) 为恒电流双脉冲沉积, 在图中 A 点处沉积电位较正的金属离子得电子还原成为金属原子, B 点处两种离子发生共沉积。

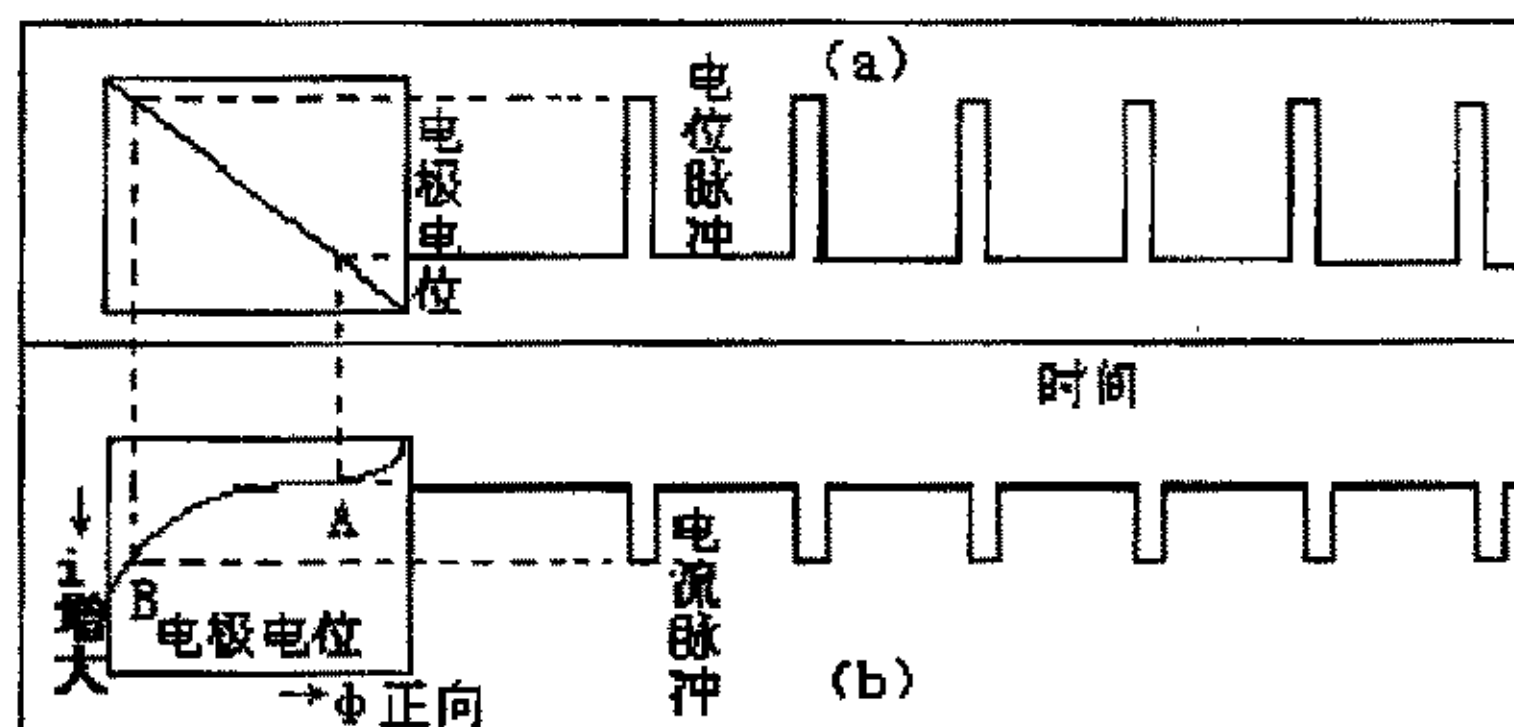


图 1-2 单槽法制备多层膜设计示意图

(a) 控电位双脉冲电沉积 (b) 控电流双脉冲电沉积

Fig 1-2 Schematic drawing for preparing multilayers

(a) Potential static double-pulse electrodeposition (b) Current static double-pulse electrodeposition

由于镀槽中 A 离子的浓度较低, 在电沉积过程中容易出现浓度极化。文献[4]指出, 采用旋转圆盘电极电沉积多层膜时, 电极的旋转可消除浓度极化的影响, 控电位和控电流电沉积均成功地制备出 Cu/Ni 纳米多层膜。

### 1.4.2 双槽法

双槽法是指基体在含有金属离子 A 和 B 的两个电镀槽中交替进行电沉积, 从而得到组分调制的多层膜。图 1-3 为双槽法示意图<sup>[3]</sup>。将待镀基体在两个电镀槽间交替沉积金属 A 和金属 B, 形成组分调制的 A/B 多层膜。在基体转换过程中, 要用去离子水充分洗净镀层表面, 防止镀液间的交叉污染和镀层的表面反应。

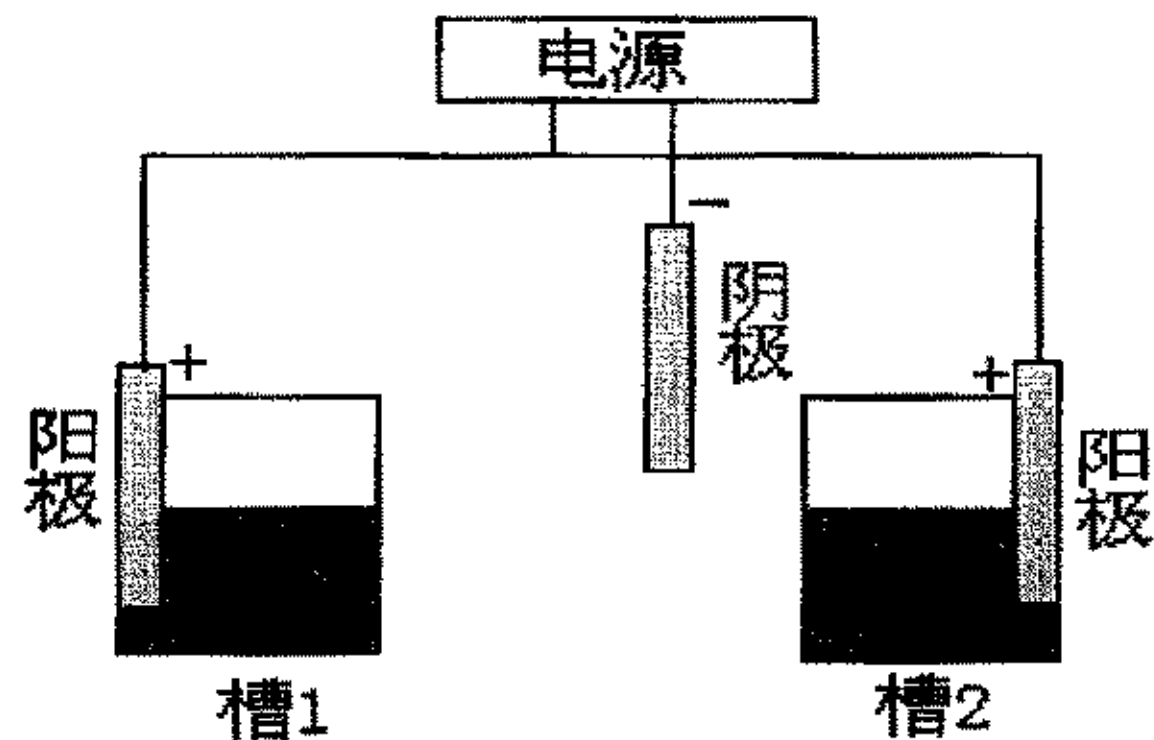


图 1-3 双槽法制备多层膜实验装置图

Fig 1-3 Schematic drawing for preparing multilayers by double bath technology

也有人用液流法来避免因待镀基体在空气中暴露而发生氧化反应。这种方法是使分别含有两种金属离子的电镀液周期性的交替流过基体表面，电沉积多层膜。该法在交换电解液时，须用大量清水对基体表面进行清洗，其结果导致须要进行处理的溶液的量过大，不利于大规模生产。

## 1.5 纳米金属多层膜的性质

### 1.5.1 纳米金属多层膜的电化学性能

U. Cohen 等人的研究表明<sup>[5]</sup>，同构成多层膜的组分材料相比，组分调制合金（CMA）的耐蚀性、耐磨性都有一定的改善。文献[6]研究了调制波长 $\lambda$ 分别为 6nm 和 200nm 多层膜的阳极溶解曲线，发现纳米超晶格多层膜材料具有比亚纳米多层膜更好的耐蚀性。Celis 等人的研究结果表明 NiP/Sn 多层膜（非晶态/晶态多层膜）的阳极溶解电流低于 NiP 合金和金属 Sn，原因是由于隧道效应，层间化合物  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$  起了主要的作用<sup>[7]</sup>。

纳米多层膜材料还具有电催化性能。J. M. Feliu 等人<sup>[8]</sup>在完整的 Pt (111)、(100)、(110) 单晶电极上制成了 Pd-Pt 多层膜，并用循环伏安法和电荷交换实验研究了该材料的性质，发现这种材料对离子的氧化和还原具有选择性，并具有电催化特性。



### 1.5.2 纳米金属多层膜的机械性能

纳米金属多层膜所特有的界面强度和体积百分比使得金属多层膜表现出明显不同于块体金属的机械性能。Menezes 等人研究发现, 多层膜的最大抗拉强度 UTS (Ultimate Tensile Strength) 与调制波长有很大的关系<sup>[9]</sup>。Ogden 等人<sup>[10]</sup>发现, 随着多层膜的调制波长在 100nm 到 200nm 之间变化, 会出现最大抗拉强度 (UTS) 的最大值。Lashmore 等人<sup>[11]</sup>发现, Cu/Ni 多层膜的耐磨性能要明显大于 Cu 或 Ni, 而且耐磨临界负载随多层膜的厚度变化呈规律性的变化。

多层膜的性质依赖于其组分的性质, 却又表现出明显不同于组分的特殊性。Koehler 等人研究了多层膜剪切模量与其组分单金属的剪切模量 (Shear modulus) 之间的半定量关系<sup>[11]</sup>。

据 Bunshah 等报道, Cu/Ni 纳米多层膜在 600-800°C 条件下退火, 其机械强度发生了戏剧性的丢失, 认为这可能是高温下子层间扩散加剧, 导致多层膜组分分布趋于均匀。Lashmore 和 Bennett 已经用磁学标记技术找到了子层界面扩散的证据, 也有人利用有限元技术模拟了这种扩散现象<sup>[11]</sup>。

### 1.5.3 纳米金属多层膜的电学性能

纳米金属多层膜的电阻率与调制波长具有某种关系, 文献[7]报道在低温 (0°C 以下) 时, Au/Co 和 Ag/Co 纳米多层膜的电阻随调制波长的减小而增加, 即随子层厚度的减小而增加。其原因是低温下纳米多层膜的磁性对电阻的作用很小, 电子的自由通道和子层厚度是同一个数量级。减小子层厚度就会减小子层对自由电子的散射, 纳米多层膜电阻率也随着减小。

### 1.5.4 纳米金属多层膜的垂直磁各向异性

多层膜具有很强的垂直磁各向异性, 在磁光记录领域具有良好的应用前景。研究发现 Pd/Co 多层膜的 Pd 层厚度为 1nm 时, 其剩磁比 (即垂直于膜面和平行于膜面方向的剩磁比率) 随 Co 层厚度的降低而增大, 当 Co 层厚度为 0.4nm 时, 剩磁比超过 1, 说明多层膜的易磁化轴由平行于膜面的方向变为垂直膜面方

向<sup>[12]</sup>。Pd/Co 多层膜的研究进展很快, 已有人着手采用 Pt/Co 多层膜制作磁光盘, 它是目前较为合适的短波长磁光材料<sup>[13]</sup>。

### 1.5.5 纳米金属多层膜的巨磁阻效应

1988年, 法国的 Albert Fert 等人研制出具有巨磁阻效应的超晶格 Fe/Cu 纳米多层膜<sup>[14]</sup>。1990年 S.S.P.Parkin 等人制备的 Cu/Co 纳米多层膜, 在室温下磁阻比达 65%, 4.7K 时达 115%<sup>[15]</sup>。各种磁性与非磁性金属组合的磁性超晶格多层膜, 如 Fe (Co、Ni) /Cu (Cr、Ag、Au、Pt、Ru) 等都表现出巨磁电阻效应, 被称为巨磁电阻多层膜。这种材料可应用于检测微弱外部磁场的高灵敏度磁阻传感器, 还可以在计算机上用作巨磁阻磁盘和巨磁阻磁头产品。由此可见, 纳米多层膜在自动测量, 信息记录等领域有着巨大的诱惑力和广阔的应用前景。

## 1.6 磁电阻效应

### 1.6.1 各向异性磁电阻效应<sup>[16]</sup>

金属或合金中各向异性磁电阻效应是最早被发现和应用的磁电阻效应 (MR)。各向异性 MR 效应就是磁性薄膜面内的磁化强度  $M_s$  的方向和电流  $I$  的方向呈夹角  $\theta$  时, 薄膜的电阻值会随  $\theta$  值的变化而变化。 $\theta=0$  时, 薄膜电阻最大, 此值是磁矩  $M_s$  平行于电流  $I$  时的薄膜电阻率, 有时用  $\rho_{//}$  表示;  $\theta=90^\circ$  时, 薄膜电阻最小, 为  $\rho_0 - \Delta\rho$  值, 有时也用  $\rho_{\perp}$  表示。 $\theta$  在  $0-90^\circ$  之间变化时, 薄膜电阻值在  $\rho_0$  至  $(\rho_0 - \Delta\rho)$  之间变化,  $MR = \Delta\rho / \rho_0$ 。图 1-4 是磁场方向相对于电流改变  $\theta$  角时, 薄膜电阻值的变化情况。

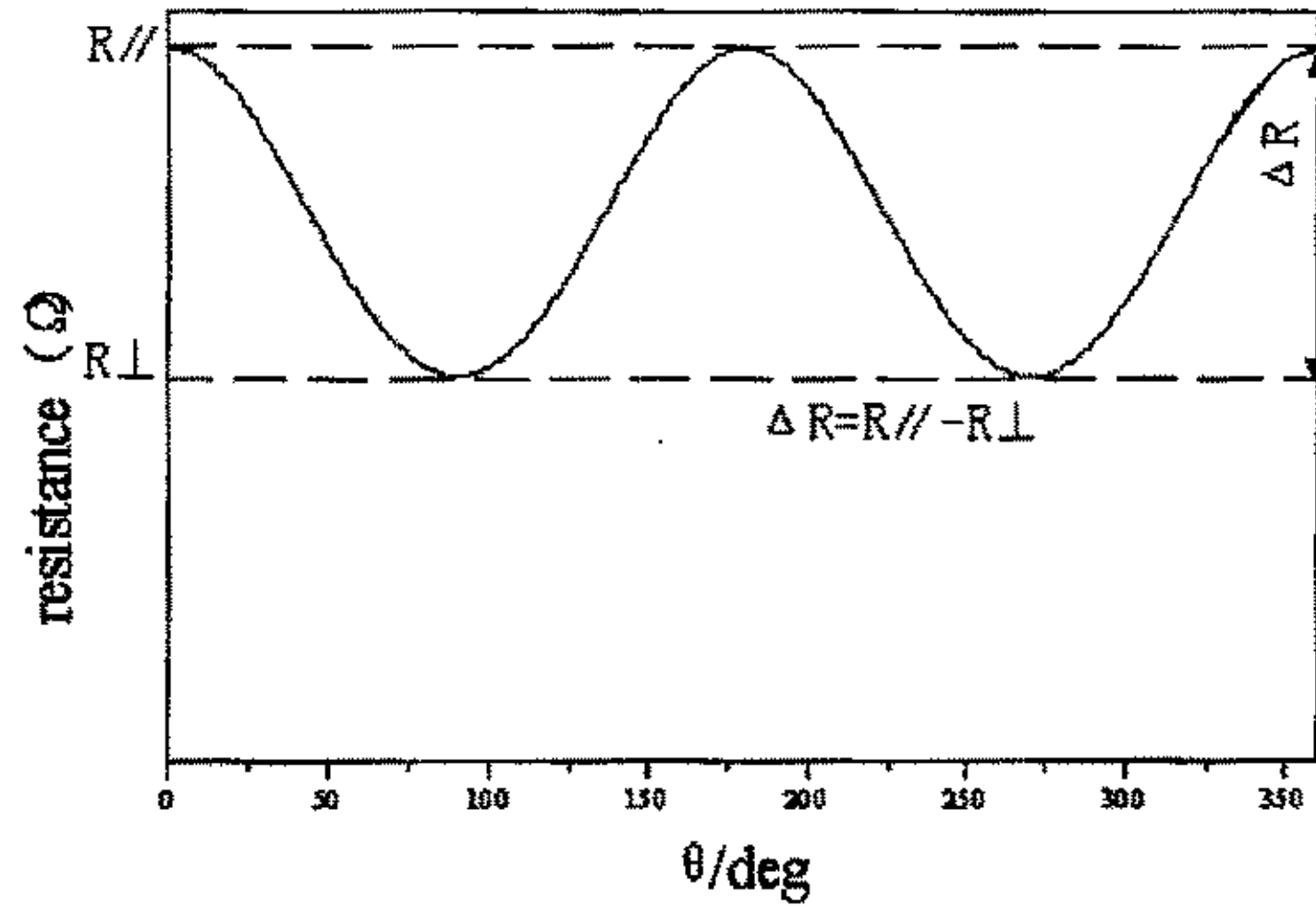


图 1-4 铁磁薄膜的磁电阻特性

Fig 1-4 MR effect of ferromagnetic thin film

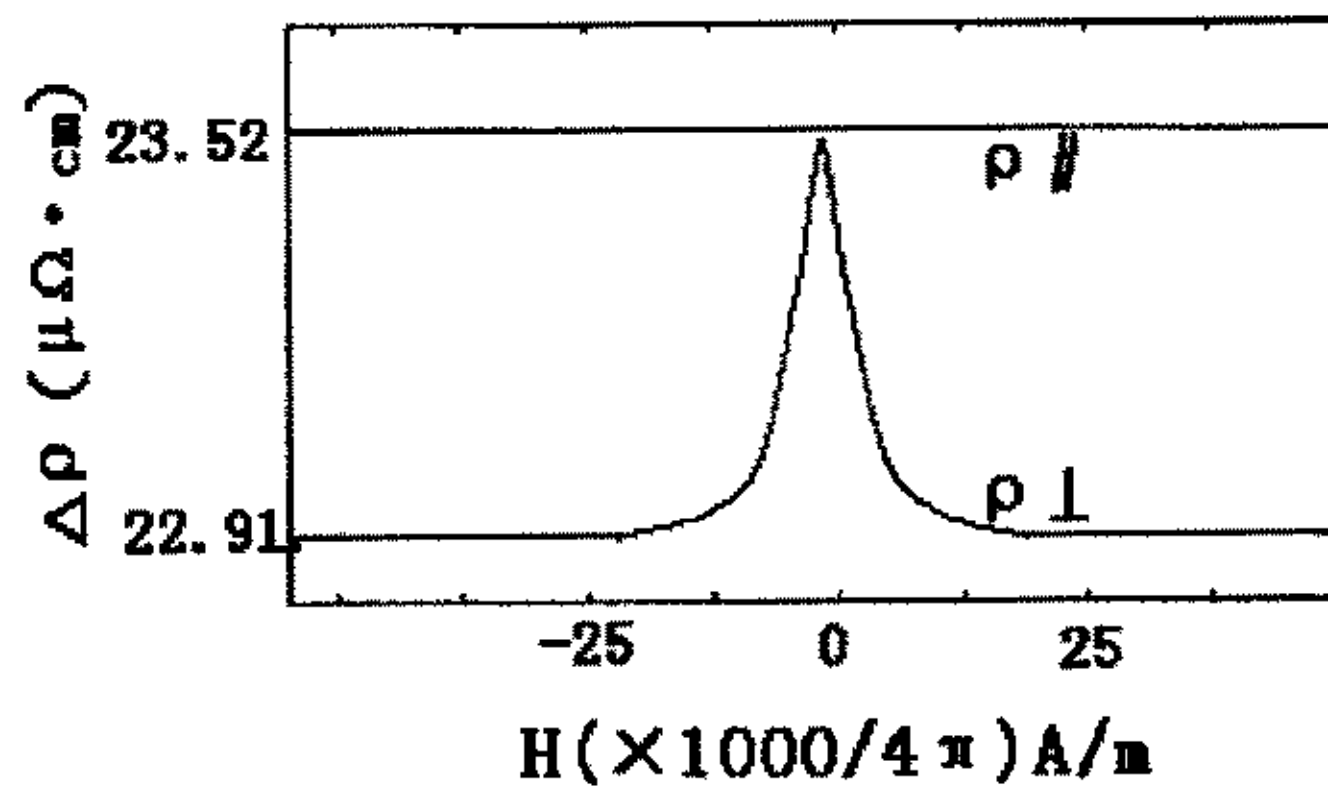
### 1.6.2 巨磁电阻效应

1988 年，法国学者 M.N.Baibich 等人首次报道用分子束外延的方法在 (001) GaAs 基片上制作的 Fe/Cr 超晶格，在 4.2K 温度下，施加  $20 \left( \times \frac{10^3}{4\pi} \right)$  kA/m 的强磁场，获得了 (45-100) % 的磁电阻变化率（在常温下为 13%）的巨大 MR 效应。之后，美国、欧洲、日本的学者们对此开展了深入的研究。从实用的角度来看，若在常温弱磁场下能获得约 10% 的 MR 效应都是非常有意义的。在 M.N.Baibich 发表巨磁阻效应后一年多，日本东京大学研究人员采用 Fe-Ni/Cu/Co 多层膜结构，在低于  $1 \left( \times \frac{10^3}{4\pi} \right)$  kA/m 的磁场下，在常温下获得了 8% 的 MR 效应。这种在多层膜结构中获得的 MR 效应比各向异性 MR 效应要大得多，故被称为巨磁阻效应（GMR）。GMR 是由于多层膜的相邻磁性层的磁化矢量反平行排列而使磁阻效应增大。但实现这种磁化矢量的反平行状态的机构不同，如 Fe/Cr 和 Fe-Ni/Cu/Co 就有本质上的差别。在 Fe/Cr 多层膜中，隔离两个磁性层的非磁

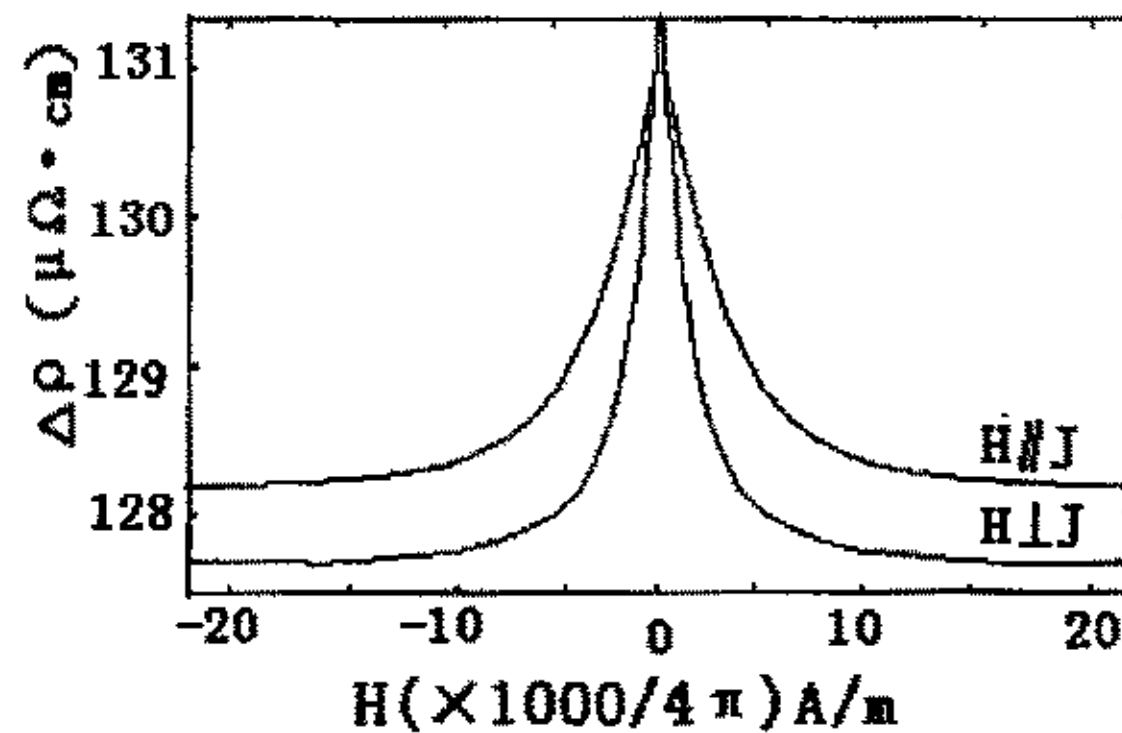
性层为约 10Å 厚的非常薄的膜，由于磁性层间负的相互作用而使反平行状态成为稳定状态，而 Fe-Ni/Cu/Co 多层膜中，Cu 层的厚度较厚，约 50-90 Å，而且夹在 Cu 层两边的磁性层的矫顽力不同，在磁化过程中，三个磁性层的磁化方向反平行显示出大的磁阻效应。

### 1.6.3 各向异性磁电阻效应和巨磁阻效应的比较

图 1-5 的 a 和 b 分别为各向异性 MR, GMR 曲线。从图可见，对于 a 情况，在非常小的磁场下  $\rho$  值即饱和。在沿电流方向施加磁场时的  $\rho_{//}$  和垂直于电流方向施加磁场的  $\rho_{\perp}$  之差  $\Delta\rho$  只有  $0.6\mu\text{T}\cdot\text{cm}$ 。对于多层膜 b 情况，施加  $10(\times \frac{10^3}{4\pi})$  kA/m 以上的强磁场，电阻值饱和，且磁场方向不论是平行电流方向 ( $H//J$ ) 还是垂直于电流方向 ( $H\perp J$ )， $\rho$  随  $H$  变化曲线的形状几乎不变，但饱和值有所不同。这种饱和值的差异相当于各向异性 MR 效应，磁场从零增加，电阻减小相当于 GMR 效应。



a.



b.

图 1-5 磁阻曲线 (a. 各向异性 MR 曲线, b. GMR 曲线)

Fig 1-5 MR curves( a AMR , b GMR)

## 1.7 GMR 效应的应用<sup>[17]</sup>

长期以来, 巨磁电阻之所以受到全世界学者的高度重视, 是和它的重要应用分不开的。实际上在 GMR 出现之前, 数值不大的 AMR 已得到应用。因此 GMR 一经发现, 人们立即意识到会发展出比 AMR 器件更为灵敏的 GMR 器件。GMR 的基础研究和应用开发研究几乎是齐头并进的。GMR 的研究不仅在学术界受到重视, 在工业界也受到重视, 这使得多层膜 GMR 的基础研究成果能够迅速转化为实际应用。GMR 的应用已处于开发及实用化阶段的主要有三个方面。

### 1.7.1 传感器

目前市场上的磁电阻器件有半导体及磁性合金两种, 半导体磁电阻元件具有磁电阻比值大及线性度好的优点, 如 0.3Tesla 下 MR 达 200%, 但所需磁场较高, 灵敏度并不高, 且温度稳定性不够好。磁性薄膜如 FeNi 及 CoNi 单层合金膜的磁阻比有饱和值, 虽数值不高, 仅 2-5%, 但饱和场低, 可低到 1mT, 故低场



下的灵敏度高，此外还有温度系数小、稳定性好、价廉等优点。与磁电阻材料相比，巨磁电阻材料表现出更强的竞争能力。磁电阻传感器可以传感磁场，特别是对微弱磁场的传感，因而可用于伪钞识别器等。更广泛的应用是各类运动传感器，如对位置、速度、加速度、角度、转速等的传感，在机电控制、汽车工业和航天工业等方面都有广泛的应用。

### 1.7.2 磁记录读出磁头

读出磁头属于磁场传感器中最为突出的应用。计算机、多媒体及信息高速公路的发展要求高密度大容量及小型化的外存系统。超高密度磁盘的发展使每记录单元的尺寸减小到亚微米尺寸，因而其产生的待测散磁场很微弱，为 mT 量级；另一方面，磁盘的小型化使其线速度减低，以至于传统的感应式磁头无法得到足够的信噪比。因此，磁电阻及巨磁电阻读出磁头就成为新型超高密度记录的关键技术及目前唯一有效途径。九十年代以来，利用 AMR 读出磁头使磁盘记录面密度达到每平方英寸 1 千兆位 ( $1\text{Gb/in}^2$ )。用 GMR 多层膜实现  $10\text{Gb/in}^2$  的读出磁头亦已报道。

### 1.7.3 巨磁电阻随机存储器 MRAM

最近在巨磁电阻用于计算机内存的主要组成部分——随机存储器方面获得较大进展。五、六十年代的 RAM 由微型铁氧体磁芯组成，七十年代后被半导体代替。目前 RAM 多采用 Si 集成电路组成的动态及静态随机存储器 (DRAM 及 SRAM)。DRAM 存储量大，价格低，为 RAM 的主流，但速度稍慢，约为  $10^2\text{ns}$  量级。SRAM 的速度可达纳秒量级，但存储速度稍低而且价格较高。二者均为易丢失性。近几年来，不丢失性的磁电阻和巨磁电阻随机存储器在迅速发展。

除了以上三方面的主要应用外，巨磁电阻在磁电子学中有更广泛的应用，如各种无接触磁控元件，以及自旋晶体管等，正在探索中。

## 1.8 电沉积法制备多层膜的研究现状

### 1.8.1 理论模型的建立

不少学者为多层膜的电化学制备提出了数学模型。Chun-Chen Yang<sup>[18]</sup>等提出了单槽法恒电流制备 Cu/Ni 多层膜的数学模型，在理论分析的基础上导出了计算 Ni 层中 Cu 含量的数学公式。在实际过程中，上述公式的假设并不是总成立的，由于双电层充电和放电电流的影响，响应信号并不是完整的方波，因此在电压和电流发生阶跃时会出现组分和结构的过渡层。Despic<sup>[19]</sup>等建立了同时含有两种金属离子电解液的 RC 等效电路，用计算机分别模拟了恒电位法和恒电流法的响应信号，导出了用于计算过渡层厚度和组分分布的数学表达式，并用计算机进行了模拟。由于 Cu 与 Ni 活泼性的差异，在高电流脉冲阶跃到低电流脉冲时发生铜与镍的置换反应，而引起镍层的腐蚀，Sudipta Roy 和 D Landolt<sup>[20]</sup>考虑到这一因素，结合电化学动力学、扩散传质和固相扩散等因素建立了数学模型。Verbrugge<sup>[21]</sup>提出的数学模型全面考虑了暂态浓差极化、对流传质、电化学极化和各组分的热力学稳定性，这个模型可用来计算电流-电位关系式，离子的浓度分布和镀层组分分布。

### 1.8.2 基体的选择

电沉积纳米金属多层膜首先遇到的难题是导电的基体对多层膜的导通作用，严重干扰了巨磁电阻性能的测定。为解决这一问题，日本的 Yukimi 在铜上电沉积多层膜，再利用基体与多层膜溶解性质的不同将基体溶掉，只保留多层膜，之后再测试多层膜的巨磁电阻性能<sup>[22]</sup>。但是，这种方法比较烦琐，不利于实际应用。也有文献报道在玻璃（溅射一薄层金属）和半导体上电沉积多层膜<sup>[23-25]</sup>，所得多层膜可直接应用。

### 1.8.3 生长机制的研究

L. Wang<sup>[26]</sup>等人采用计时电流法结合透射电镜研究了单槽法电沉积 Cu/Ni 多层膜的生长机制。研究表明，当调制波长小于 10nm 时，多层膜以〈110〉、〈111〉择优方向外延生长；而当调制波长大于这一值时，取向生长逐步被以成核-长大为基础的生长机制所取代。

#### 1.8.4 GMR 性能的研究

L.Seligman<sup>[27]</sup>等人通过在两层软磁 Co 层之间夹若干层硬磁 Cu/Co 多层膜, 制备了磁场灵敏度非常高的自旋阀结构, 在 14-40Oe, 磁场灵敏度可达 0.10Oe%.

G.Nabiyouni<sup>[28]</sup>等人研究了退火对电沉积法得到的 Co-Ni-Cu/Cu 多层膜的 GMR 性能的影响。随退火时间和温度的增高, 多层膜的 GMR 效应转化为各向异性 AMR 效应。然而经长时间退火, GMR 效应又重新出现。

#### 1.9 本论文的工作

国内对电沉积法制备多层膜的研究较少, 且只局限于在紫铜片上沉积, 国内还没有采用电化学法得到的多层膜的清晰的断面照片, 也未见有采用电化学法制备出具有 GMR 性能的多层膜的报道。

针对目前研究中存在的问题, 本论文决定采用单槽法在半导体硅上电沉积 Cu/Co 纳米多层膜, 并研究其巨磁电阻性能。具体研究工作包括以下几个方面。

##### 1.9.1 Cu/Co 纳米多层膜的制备

根据阴极极化曲线选择沉积电位, 在半导体硅上电沉积 Cu/Co 纳米多层膜。改变沉积时间, 得到不同厚度的多层膜。

##### 1.9.2 Cu/Co 纳米多层膜的表征及结构分析

采用扫描电镜 (SEM) 观察多层膜断面形貌。

改变铜、钴的沉积电位, 采用 X-射线衍射研究其生长取向, 进而研究多层膜的生长取向与其 GMR 性能之间的联系。并根据 X-射线衍射谱图的卫星峰计算多层膜的调制波长。

##### 1.9.3 研究 Cu/Co 多层膜的沉积机理

采用循环伏安法研究 Cu/Co 多层膜的沉积机理

#### **1.9.4 Cu/Co 纳米多层膜 GMR 性能及 GMR 效应的理论解释**

考察调制波长、铜层厚度、钴层厚度、周期数、沉积电位等条件对多层膜 GMR 性能的影响，以获得尽可能大的 GMR 值。同时探讨 Cu/Co 纳米多层膜出现 GMR 效应的原因。

#### **1.9.5 Cu/Co 纳米多层膜的磁性能研究**

测试多层膜的磁滞回线，研究其作为磁头材料的应用前景。

## 第二章 实验方法

### 2.1 多层膜的制备

#### 2.1.1 实验仪器

实验体系选择经典三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为镀铂钛网，工作电极为单晶硅。使用天津大学研制的“联机电化学测试系统”控制 TD3690 恒电位仪进行控电位沉积，多层膜子层厚度由相应的脉冲时间确定。

#### 2.1.2 实验装置图

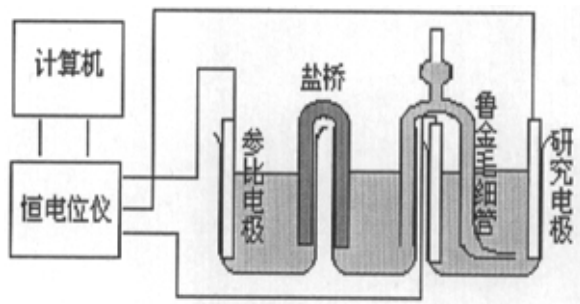


图 2-1 单槽法制备多层膜实验装置图

Fig 2-1 Schematic drawing for experiment apparatus

#### 2.1.3 电镀工艺



镀液组成为：

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1~5g/l
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30~70g/l
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50~100g/l
NaCl	5~10g/l
pH	5~6

试剂均为分析纯。

### 2.1.4 工艺流程

工艺流程为：

单晶硅→丙酮清洗→酒精清洗→超声波清洗→1:1（体积比）HF 酸刻蚀→电沉积→水洗→吹干

### 2.1.5 实验方法

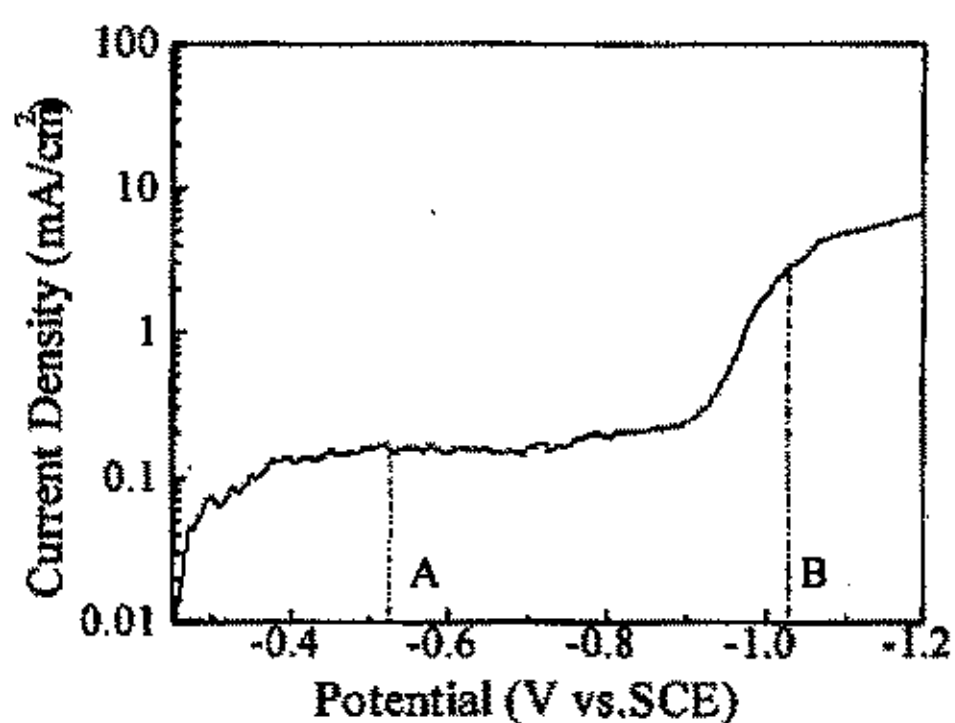


图 2-2 阴极极化曲线

Fig 2-2 Cathedral polarization curve

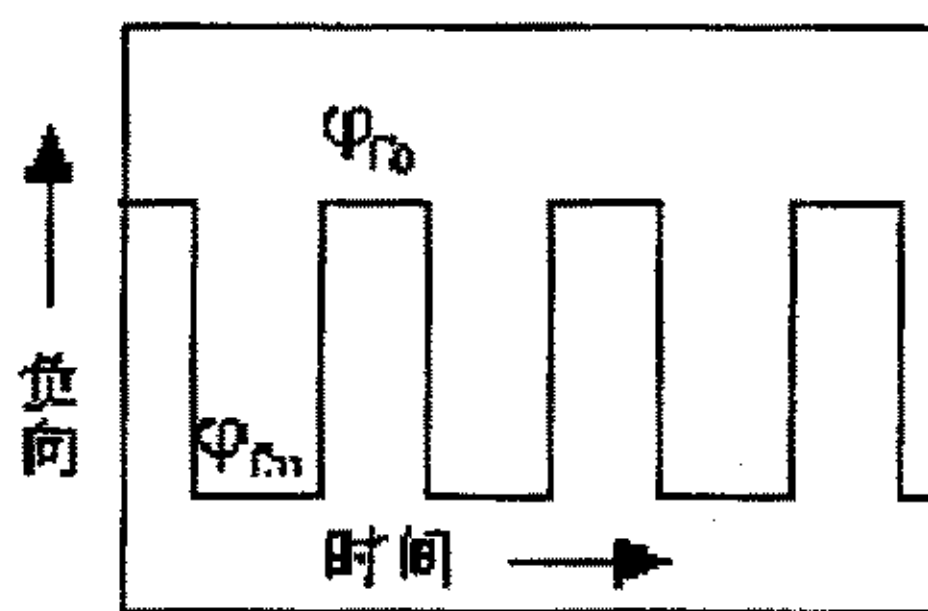


图 2-3 电沉积脉冲示意图

Fig 2-3 Schematic drawing for electrodeposition pulse

在室温下，测试工作电极在镀液里的阴极极化曲线，扫速为 2mV/S。在阴极极化曲线图上，选择铜和钴的沉积电位分别为 A、B 两点所对应的电位 $\varphi_A$ 、 $\varphi_B$ 。通过“联机电化学测试系统”，控制恒电位仪输出电位阶跃信号 $\varphi_A$ 、 $\varphi_B$ 即 $\varphi_{\text{Cu}}$ 、 $\varphi_{\text{Co}}$ 。沉积厚度可根据各子层沉积时间计算得到。计算公式为

$$d = \frac{t \cdot i_K \cdot \eta_K \cdot K}{\rho \times 3600} \times 10^4$$

d: 子层厚度, nm

t: 电镀时间, s

K: 电化当量, g/Ah

$\rho$ : 密度, g/cm<sup>3</sup>

$i_K$ : 电流密度, mA/cm<sup>2</sup>

$\eta_K$ : 电流效率

( $K_{Cu}=1.188$  g/Ah,  $K_{Co}=1.100$  g/Ah,  $\rho_{Cu}=8.99$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{Co}=8.59$  g/cm<sup>3</sup>)

## 2.2 多层膜结构及组成的表征

### 2.2.1 扫描电镜 (SEM) 分析

扫描电子显微镜简称扫描电镜, 它是利用聚集得到的非常细的高能电子束在试样表面扫描, 激发出各种物理信号, 包括二次电子、背散射电子、透射电子、吸收电子、可见光和 X-射线等。通过对这些信息的接受、放大和显示成像, 对试样进行分析, 可以得到关于样品的各种信息。

本实验采用 ESEM-XL30 电子扫描显微镜, 观察 Cu/Co 多层膜的断面形貌。

### 2.2.2 X-射线衍射分析

本文 XRD 分析所使用的是日本理学 DMAX-RC 型 X 射线衍射仪, 主要实验参数及操作条件为:

辐射 CuK $\alpha$

$\lambda = 1.5415 \text{ \AA}$

发散狭缝 1°

接收狭缝 0.3mm

角度 1°

管压 45kv

电流 180mA

观察多层膜调制结构时，为使卫星峰与主峰充分分离，采用了较为精确的步进式扫描，每步为  $0.05^\circ$ ，每步停留两秒钟。观察镀层的生长取向时采用连续式扫描，扫速为  $4^\circ/\text{min}$ 。

### 2.3 循环伏安曲线的测量

实验中使用天津大学自制的电化学测量系统测量循环伏安曲线，采用三电极体系，工作电极为紫铜，辅助电极为钉钛合金，参比电极为饱和甘汞电极，扫描速度的范围为  $50\text{mV/s}$ – $300\text{mV/s}$ 。

### 2.4 巨磁电阻性能测试

将多层膜平行地放入磁场当中，使磁场强度方向平行于膜面并与电流方向平行，如图2-4所示。逐渐加大磁场，测试多层膜在磁场中的电阻率变化来计算GMR值： $GMR = (R_H - R_0) / R_0 \times 100\%$ 。其中  $R_0$  是磁场强度为零时多层膜的电阻值， $R_H$  是磁场强度为  $H$  时的电阻值。

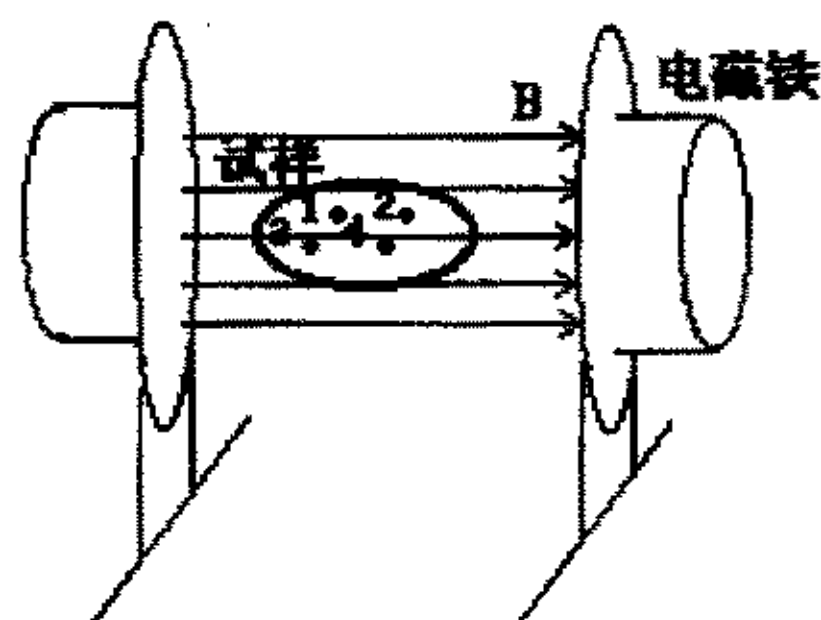


图 2-4 巨磁电阻测试体系示意图

Fig 2-4 Schematic drawing of the GMR measurement apparatus

$$GMR = \frac{(R_H - R_0)}{R_H} \times 100\% = \frac{V_{12h} - V_{120}}{V_{120}} \times 100\%$$

## 2.5 磁滞回线测试

镀层磁性能的测试采用 LDJ 型振动样品磁强计 (VSM)，测量平行于膜面的磁滞回线，测量精度为  $1 \times 10^{-6} \text{emu}$ 。

VSM 的测试原理如图 2-6 所示，把薄膜样品放入磁场中央就可以对样品进行测量，得到相应的磁滞回线。由磁滞回线上可以读出矫顽力  $H_c$ ，饱和磁场强度  $M_s$ ，饱和磁感应强度  $B_s$ ，等有关参数。

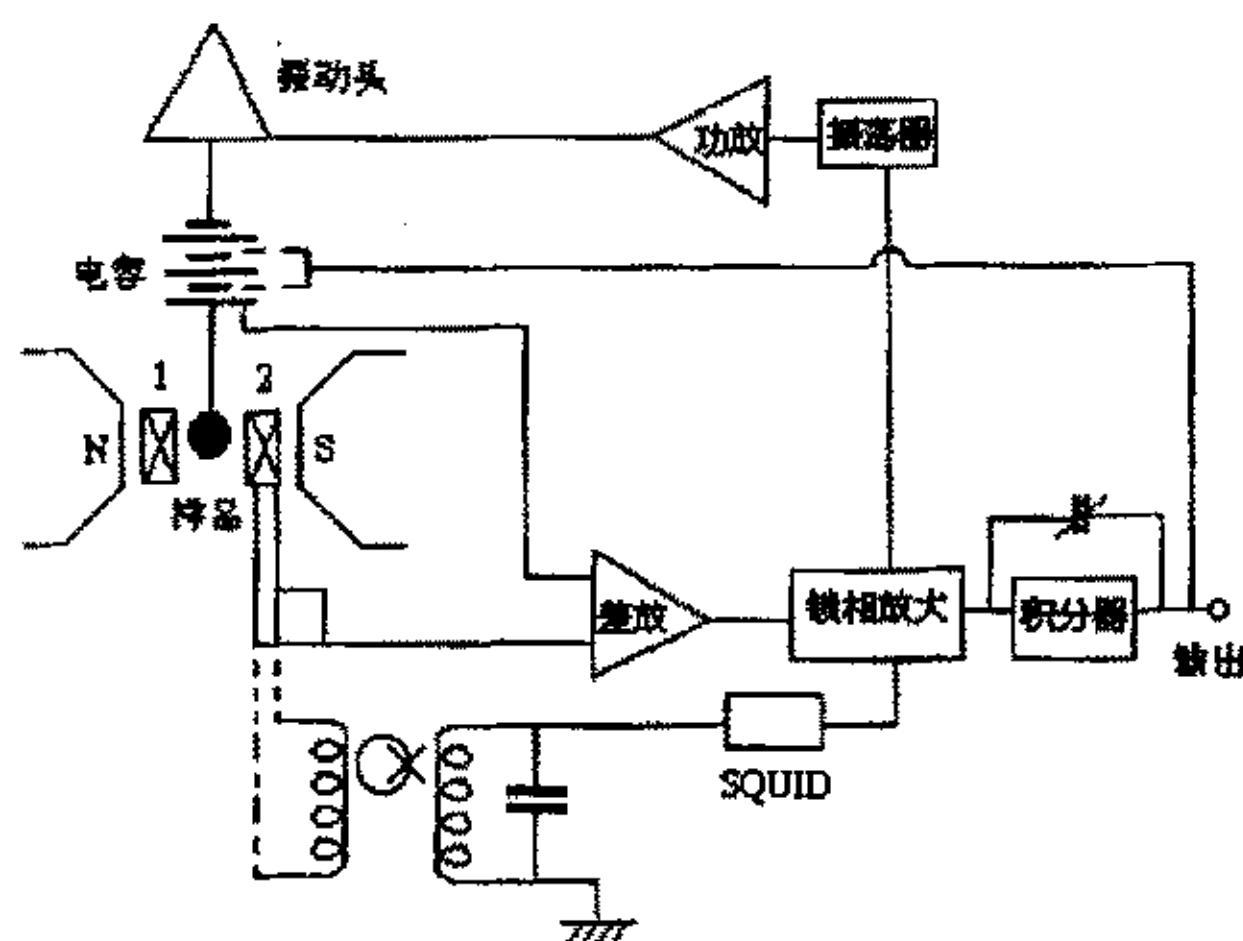


图 2-6 振动样品磁强计测量原理图

Fig2-6 Schematic drawing of vibration sample magnet

以图 2-7 铁磁性物质的磁滞回线为例来说明。铁磁材料原来处于中性状态，随磁场  $H$  由零逐渐增加到饱和  $H$  值，磁矩随线  $oa$  变化；当达到  $a$  点后，随着  $H$  逐渐减小到 0，磁矩沿着  $ab$  线变化；若在  $b$  点使  $H$  反向增大直到磁矩为 0，磁矩沿着  $bc$  线变化；如果在  $c$  点继续反向直至  $H$  的饱和值，磁矩随  $cd$  线变化；在  $d$  点反向减小  $H$  值直到  $H=0$ ，磁矩沿  $de$  线变化；此后，随着  $H$  值由正向增大到饱和值，磁矩沿  $ea$  线变化。因此，整个过程形成一个  $abcdefa$  闭合曲线，故称为“回线”。由于磁矩滞后与于  $H$ （例如在  $b$  点， $H=0$ ，而磁矩大于

0; 在 c 点,  $H < 0$ , 而磁矩等于 0) 故称为“磁滞”, 图中 ob 为“剩余磁矩”, oc 值为“矫顽力”, ga 为“饱和磁矩”。

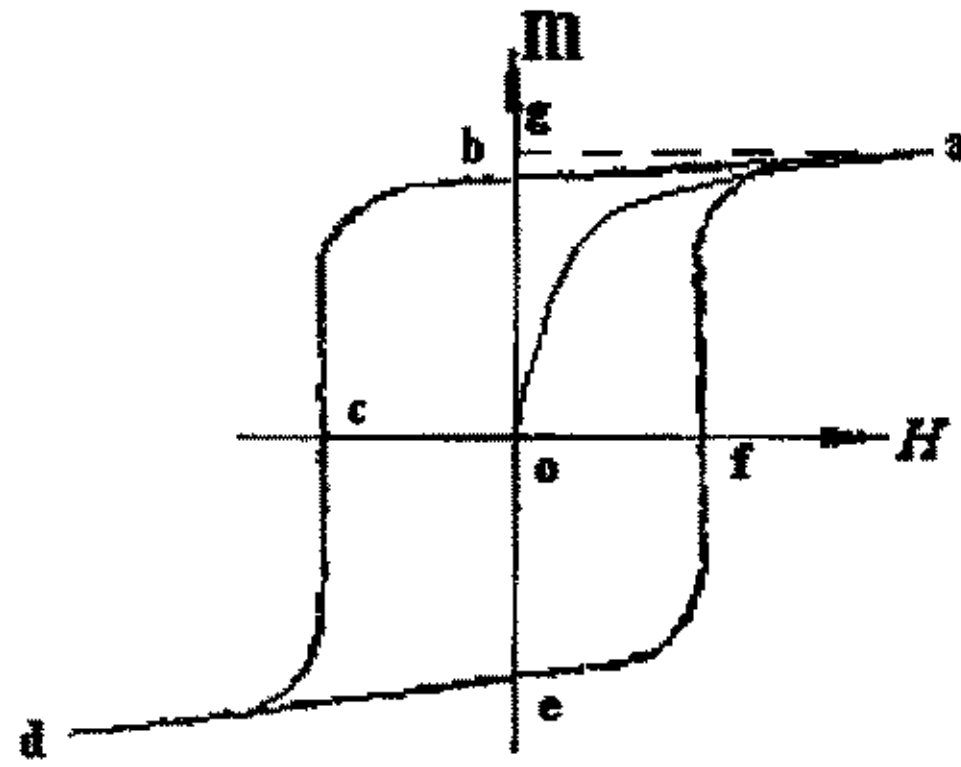


图 2-7 铁磁性物质的磁滞回线  
Fig2-7 Magnetization curve of ferroma



## 第三章 结果与讨论

## 3.1 电沉积 Cu/Co 纳米多层膜

与双槽法相比,采用单槽法制备纳米金属多层膜具有设备简单、容易操作、能比较精确地控制子层厚度等优点。本文采用控电位双脉冲技术,以单槽法制备 Cu/Co 纳米多层膜。为减小导电的基体对多层膜 GMR 性能的影响,采用半导体 Si 为基体,电阻率为:  $0.03\sim 0.05\ \Omega\ \text{cm}$

## 3.1.1 沉积电位的确定

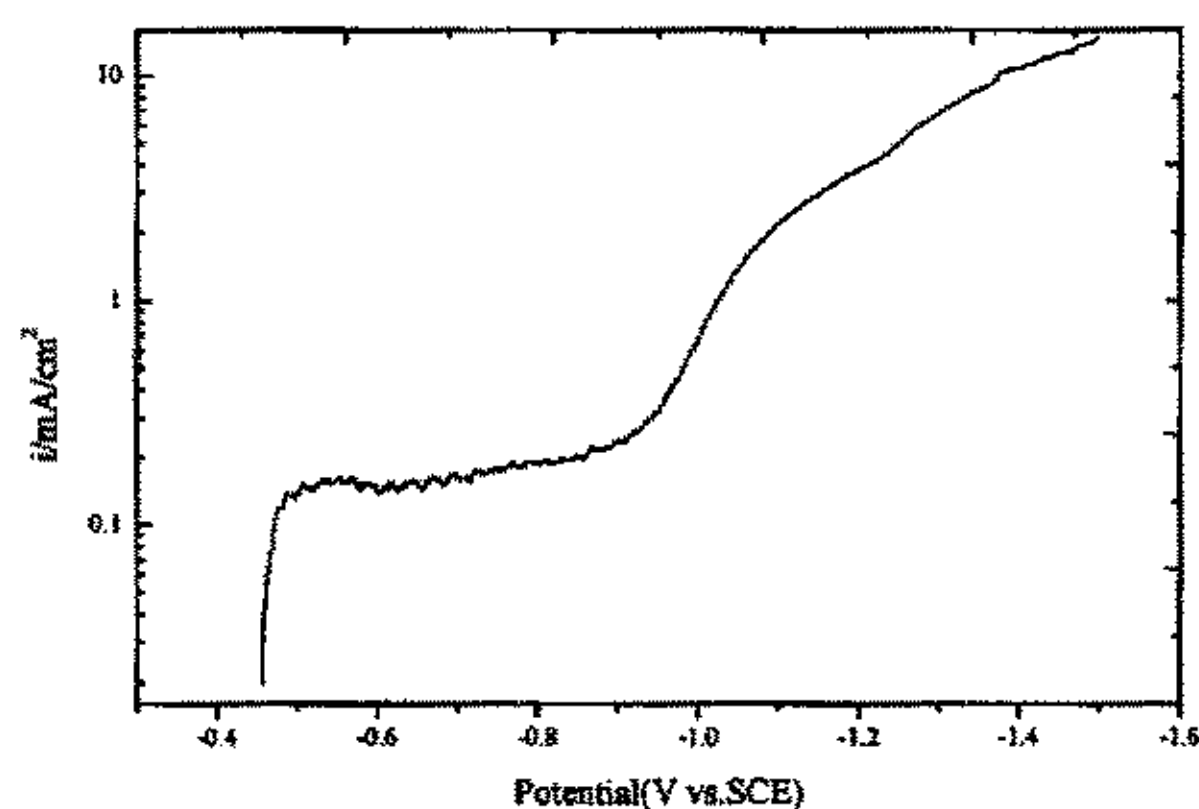


图 3-1 单晶硅上电沉积 Cu/Co 纳米多层膜的阴极极化曲线

**Fig 3-1 Cathodic Polarization curve of electrochemical deposition Cu/Co multilayers on the single crystal Si**

实验采用恒电位双脉冲法制备 Cu/Co 纳米多层膜,通过不同电位下对应的电流密度,来估算镀层的厚度。为了选择合适的沉积电位区间,实验中采用联

机电化学测试系统，测试了 *P* 型单晶硅 (111) 面上电沉积 Cu/Co 多层膜的阴极极化曲线，实验结果如图 3-1 所示。

由阴极极化曲线可以看出，电位为-0.5V 时，电流密度出现平台。为了避免溶液中的 Cu 离子发生浓度极化，选择 Cu 的沉积电位为-0.5V。当电位负移至-0.9V 以上时，电流密度开始迅速增长，这说明 Co 开始在电极上析出，并随着沉积电位的负移，Co 的沉积速度逐渐增大。考虑到镀液中同时含有铜离子和钴离子，在电位较负时，两种金属将同时析出，为了尽可能降低 Co 层中 Cu 的含量，同时又保持较高的阴极电流效率，选择钴的沉积电位为-1.1V 左右。

### 3.1.2 电流时间曲线

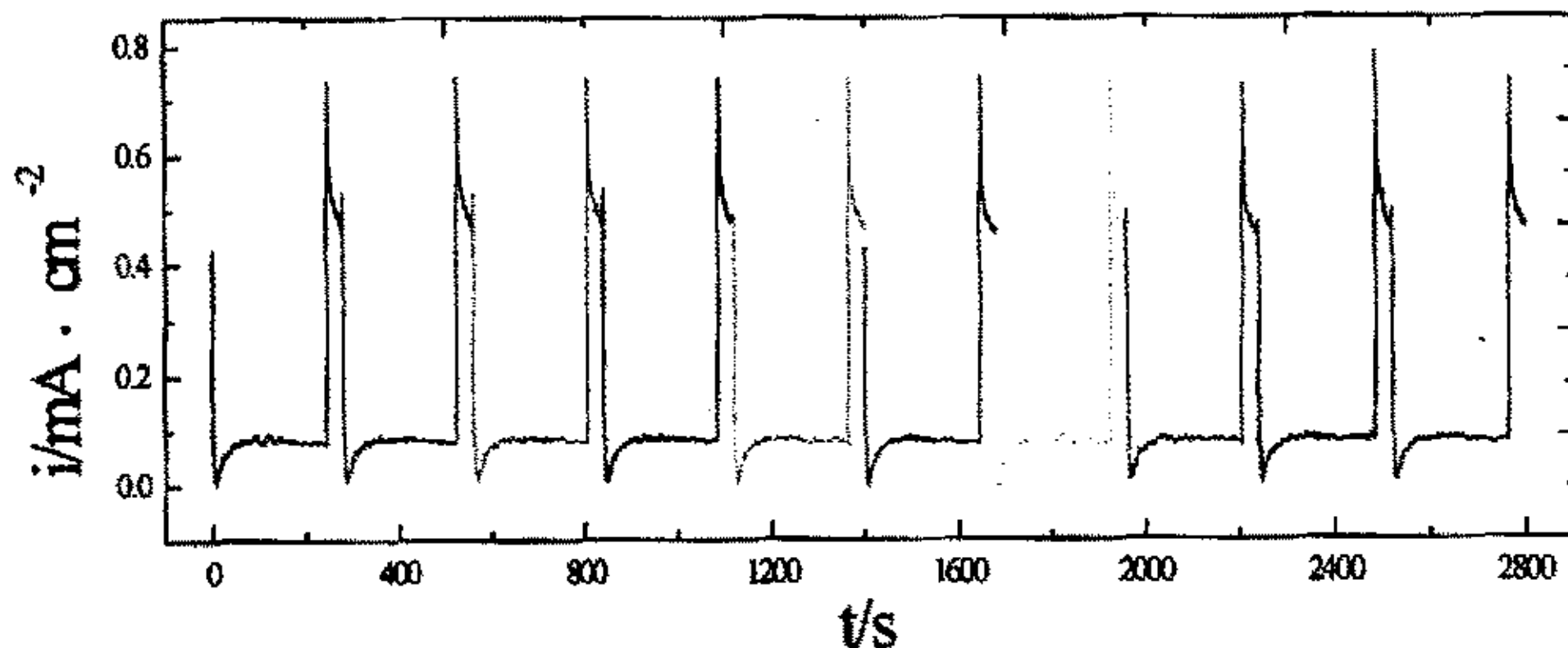


图 3-2 电沉积过程中电流密度随时间变化

Fig 3-2 Variation of the current density with time

实验中选择 Cu 的沉积电位为-0.5V，Co 的沉积电位为-1.1V，记录电沉积过程中电流随时间的变化，如图 3-2 所示。将每个周期的电流-时间响应曲线重叠在一起，得到图 3-3。从图中可以看出，各个周期的电流曲线重合得较好，说明各周期通过电极的电量相等，各子层厚度均匀。通过控制各电位阶跃的持续时间，根据法拉第定律可计算出多层膜中各子层的厚度，进而制备出具有不同调制波长的多层膜。

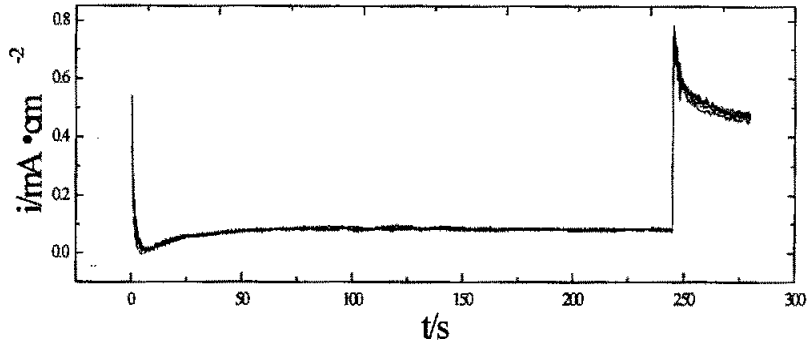


图 3-3 各周期电流密度-时间曲线

Fig 3-3 Variation of the current density with the time of different cycle

### 3.2 Cu/Co 纳米多层膜的表征

#### 3.2.1 制样

将试样用天津延安化学试剂厂生产的 HY-914 型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，喷金后使用扫描电镜（SEM）观察镀层断面形貌。试样封装结构见图 3-4。

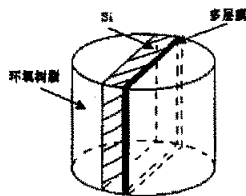


图 3-4 试样封装示意图

Fig 3-4 Schematic drawing of preparing the sample

扫描电镜只能区分断面的高低不平，不能区分不同的元素。为了观察铜和钴在多层膜中的分布情况，采用刻蚀液对多层膜进行刻蚀。在刻蚀液中铜溶解速度慢，钴溶解速度快，刻蚀后在扫描电镜下观察，铜所在区域亮，钴所在区域暗。镀层断面腐蚀溶液配方及工艺为

$K_2CrO_4$	1.5~2.0g
$H_2O$	15~20mL
温度	室温
pH	1~2
刻蚀时间	60S

### 3.2.2 多层膜断面形貌

采用上述制样及观察方法，获得调制波长为 200nm 的 Cu/Co 多层膜的断面形貌电镜照片如图 3-5 所示。图中白色带状为 Cu 层，黑色带状为 Co 层。从图中可以看出，虽然铜层和钴层都比较连续，但厚度不十分均匀，在图的左半部分尤其严重。这是因为多层膜与硅基体结合力不够好造成的，试样的断面在研磨过程中多层膜因受力从硅表面脱离或发生扭曲，产生如图 3-5 左侧的扭曲现象。

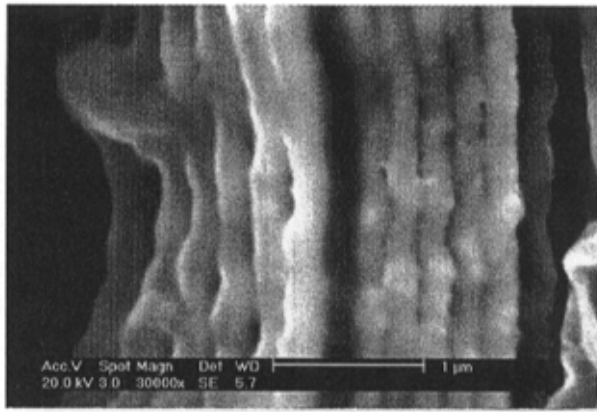
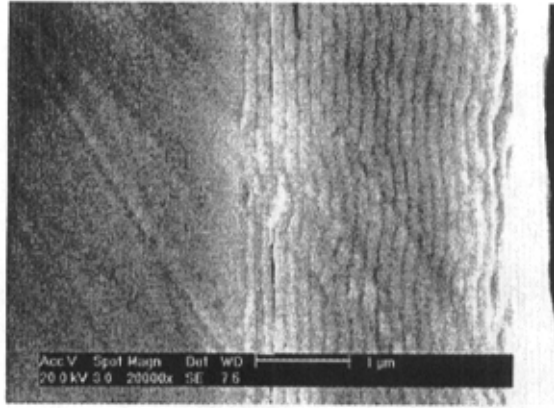


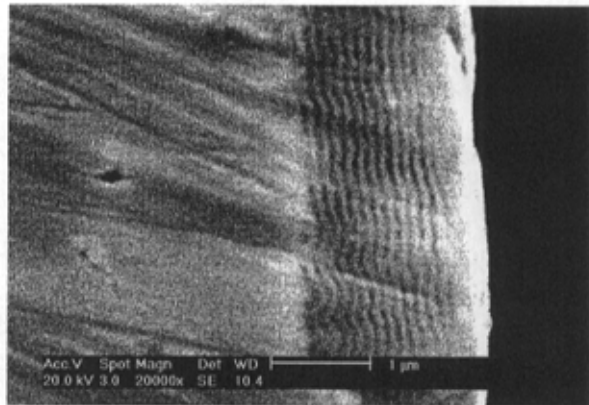
图 3-5 多层膜断面 SEM 照片 (以 Si 为基体)

Fig 3-5 SEM of the deposit cross section (Si as substrate)

为获得铜层、钴层厚度均匀交替排列的断面形貌，在铜基体上电沉积 Cu/Co 多层膜，然后再制样并观察其断面形貌，实验结果见图 3-6。图 3-6a、b 分别为调制波长为 160nm 和 80nm 的多层膜的断面照片。从图中可以看出，多层膜层状结构清晰连续，各子层厚度均匀。



a( $\lambda=160\text{nm}$ )



b( $\lambda=80\text{nm}$ )

图 3-6 多层膜断面 SEM 照片(以 Cu 为基体)  
Fig 3-6 SEM of the deposit cross section (Cu as substrate)



### 3.3 Cu/Co 纳米多层膜的调制结构

#### 3.3.1 多层膜的生长模式

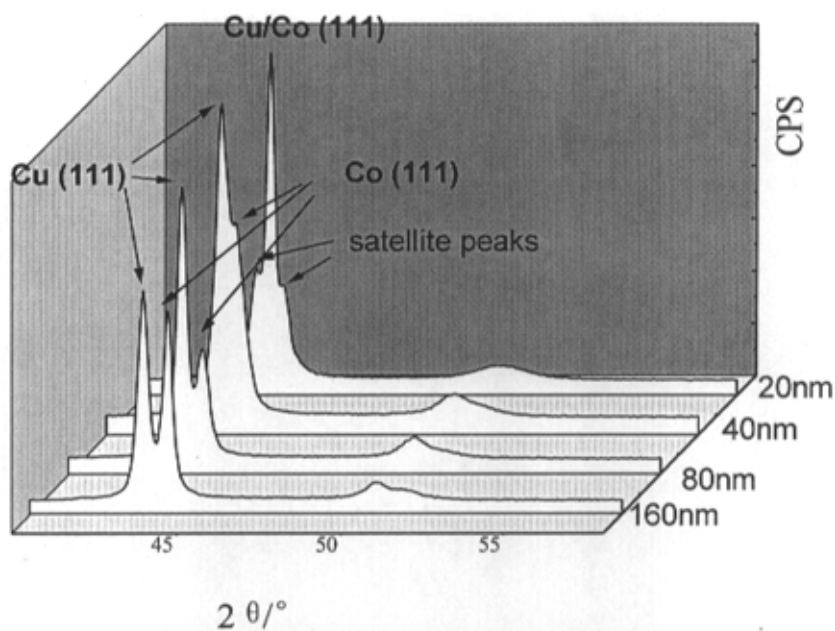


图 3-7 不同调制波长的 Cu/Co 多层膜 XRD 谱图

Fig 3-7 XRD figure of the Cu/Co nanomultilayers with different wavelength

改变沉积时间，获得调制波长分别为 160nm，80nm，40nm，20nm 的 Cu/Co 纳米多层膜，并对其进行 X 射线衍射，实验结果见图 3-7。由图可知，

调制波长为 160nm 时, Cu 和 Co 的 (111) 衍射峰是完全分离的。随多层膜的调制波长减小, Cu, Co 的 (111) 衍射峰逐渐靠近, 调制波长为 20nm 时, 两峰完全合并, 并在 (111) 衍射峰两侧出现了卫星峰。根据 Brag 方程, 计算图 3-7 中各衍射峰所对应的晶面间距和晶格常数, 结果列于表 3-1。

由表 3-1 可以看出, 多层膜调制波长为 160nm 时, Cu, Co 的晶格常数与标准卡片比较接近, 随调制波长的减小, Cu、Co 的晶格差别逐渐减弱, 调制波长为 20nm 时, Cu、Co 的晶格差别完全消失, 晶格常数界于 Cu 和 Co 之间。

表 3-1 不同调制波长的 Cu/Co 多层膜的晶面间距、晶格常数

Fig 3-1 lattice factor, interplanar distance of the Cu/Co multilayers with different wavelengyh

	标准值	调制波长/nm			
		160	80	40	20
$2\theta_{Cu}/^\circ$	43.31	43.40	43.40	43.45	43.75
$2\theta_{Co}/^\circ$	44.22	44.15	44.05	43.85	
$d_{Cu(111)}/\text{Å}$	2.0873	2.0833	2.0833	2.0812	2.801
$d_{Co(111)}/\text{Å}$	2.0467	2.0496	2.0538	2.0631	
铜的晶格常数/ Å	3.6153	3.6083	3.6083	3.6046	3.6043
钴的晶格常数/ Å	3.5447	3.5499	3.5572	3.5733	

当金属离子沉积在异种金属的基体上时, 在沉积的初期阶段可观察到沉积层沿袭基体的晶格进行生长的情况, 即表现出明显的外延关系<sup>[29]</sup>。根据经验, 当沉积金属和基体金属的晶格参数相差不超过 15% 时, 可能发生外延生长。基体对沉积层的外延影响又是有限度的。金属不断生长过程中, 晶格常数不断向其自身的晶格常数转化, 随位错的积累, 基体对沉积层的影响逐渐消失。Finch 和 Sun<sup>[30]</sup> 研究了许多金属电沉积层的结晶取向, 发现金属对沉积层的外延影响约可伸展至 100nm 的厚度。Menzies 和 Ng 也指出, 在晶粒尺寸为 100nm 的多晶基体上外延范围约为 200nm; 在单晶上则可达 4 $\mu$ m 以上<sup>[31]</sup>。

面心立方结构的 Cu 和 Co 的晶格常数分别为 3.6153Å 和 3.5447Å, 相差 2%, 完全满足外延生长的条件。多层膜沉积过程中在每一个电位阶跃的初期,

铜（或钴）先是沿着已沉积的钴（或铜）的晶格生长。随沉积层的加厚，晶格逐渐向自身的晶格变化。多层膜调制波长越小，层间的外延生长对晶面间距的影响越大，铜和钴的晶格差别越小，直至最后铜和钴的晶面间距完全相同。所以会观察到铜和钴的衍射峰逐渐接近直至合并。

### 3.3.2 多层膜的超晶格结构

由于分辨率的限制，很难用 SEM 表征调制波长小于 80nm 的多层膜。此时可采用 TEM 表征。但是由于制样非常困难，成本也比较高，很少被采用。比较常用的是利用调制结构所产生的小角度衍射峰及高角度衍射的卫星峰测定纳米多层膜的调制周期<sup>[32]</sup>。多层膜调制波长比较小时，可形成超晶格结构。所谓超晶格结构材料是一种人工生长的周期性材料，即在原来自然晶体晶格的周期结构上叠加一个人工周期，这个周期结构的势阱区厚度小于电子的平均自由程，势垒区足够窄，以至相邻势阱中的电子波函数能够互相耦合，这种材料称为超晶格材料<sup>[33]</sup>。同一般晶体结构一样，超晶格也能对 X 射线产生衍射，形成卫星峰，其位置符合 Bragg 公式，如式 3-1。根据正负两卫星峰位置可计算超晶格结构的晶格常数，也即多层膜的调制波长，如式 3-2<sup>[34]</sup>。

$$2\lambda \sin \theta_{\pm} = (n \pm 1)\Lambda \quad 3-1$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\sin(\theta_{+}) - \sin(\theta_{-})}{\Lambda} \quad 3-2$$

其中

- $\theta_{+}$ : 高角卫星峰衍射角
- $\theta_{-}$ : 低角卫星峰衍射角
- $\Lambda$ : 入射光波长
- $\lambda$ : 多层膜调制波长

对调制波长分别为 20nm、13nm、6nm、2.5nm 的多层膜进行 X 射线衍射，所得 XRD 谱图如图 3-8 所示。由图 3-8 可以看出各图均在  $2\theta$  为  $43.6^{\circ}$  出现了很强的衍射峰，位于 Cu 和 Co (111) 衍射峰之间，说明此时多层膜 Cu 层和 Co 层之间为外延生长，Cu、Co 的晶格差别已经消失。

表 3-2 样品 XRD 衍射强度统计结果

Table 3-2 statistical result of intensity of XRD

样品编号	调制波长/nm	主峰强度 I	卫星峰强度 I'	I'/I
1	20	30969	10176	0.33
2	13	89277	6146	0.06
3	5.8	21197	500	0.02
4	2.5	71690		

对图 3-8 中各衍射角的衍射强度进行统计, 结果见表 3-2。从图 3-8 和表 3-2 可以看出, 对于调制波长为 20nm、13nm 的多层膜, 在 (111) 面所对应的峰的两侧出现了明显的对称的卫星峰。这是由于多层膜中铜层、钴层有规则地周期性排列, 形成了超晶格结构, 对 X 射线产生干涉所造成的。当调制波长为 6nm 时, 多层膜的卫星峰强度相对较弱。这是因为多层膜调制波长较小时, 厚度的微小波动相对其子层厚度来说都是很大的扰动, 因此干涉作用减弱, 形成的卫星峰的衍射强度比较弱。调制波长减小至 2.5nm 时多层膜 XRD 图谱中未出现卫星峰。这可能是因为多层膜的厚度波动更大, 也可能是因为沉积时间太短, 铜层或钴层没能形成连续的层状结构所造成的。

根据公式 3.2 计算各样品的调制波长, 所得多层膜的实际调制波长 $\lambda'$ 及由法拉第定律计算的理论调制波长 $\lambda$ 列于表 3-3。由表 3-3 可以看出实际调制波与理论调制波长相差不多, 说明可以根据法拉第定律设计不同调制波长的多层膜。

表 3-3 样品调制波长理论值与计算值对比

Table 3-3 the contrast between theoretical and calculated value of the wavelength

样品编号	$\lambda$ /nm (理论值)	$\lambda'$ /nm (实际值)	$(\lambda' - \lambda) / \lambda'$
1#	20	22.5	12.5%
2#	13	12.3	5.4%
3#	5.8	6.8	17%

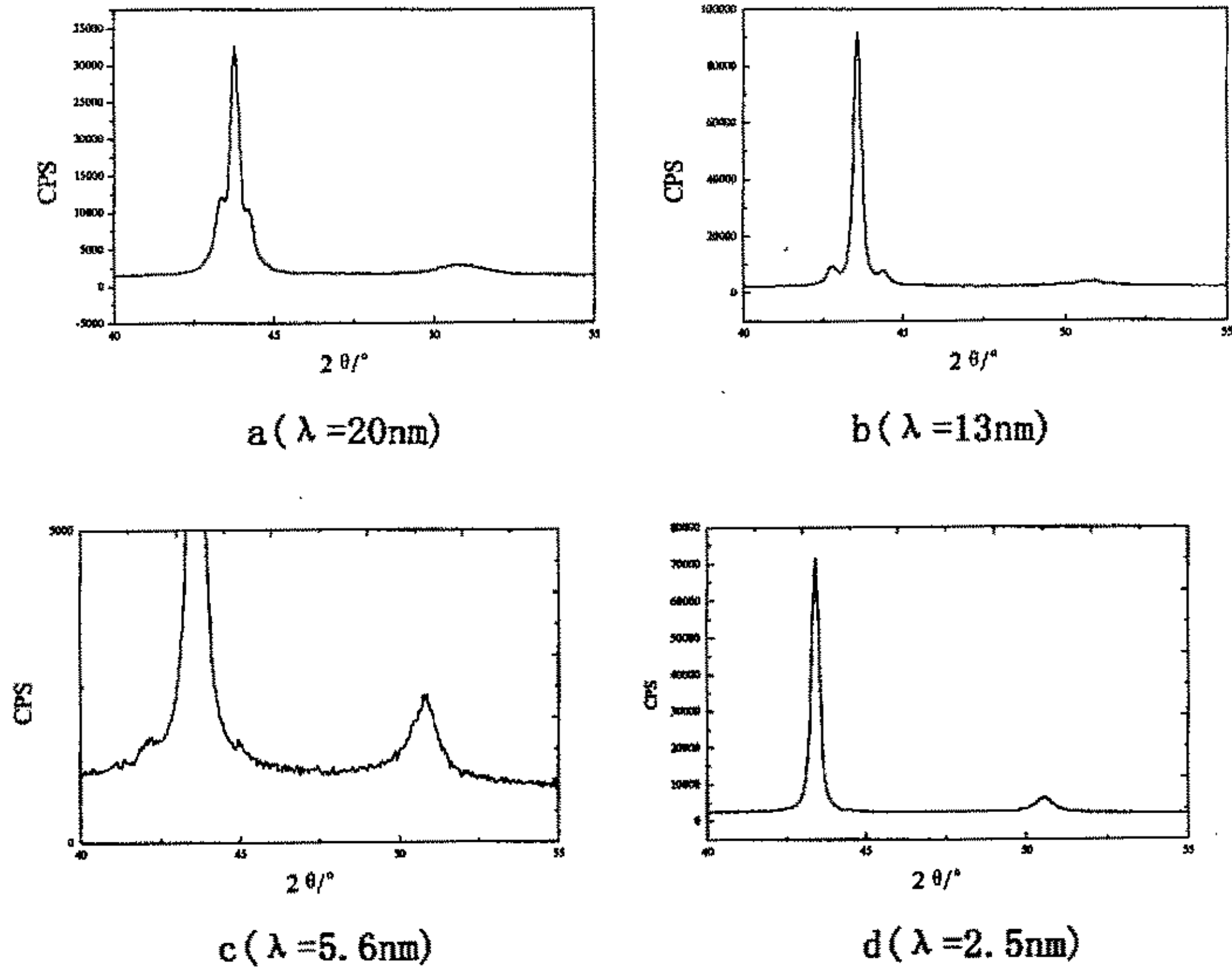


图 3-8 Cu/Co 多层膜的 XRD 谱图  
Fig 3-8 XRD of the multilayer

### 3.4 Cu/Co 纳米多层膜生长取向

多层膜的生长取向对其巨磁电阻性能影响很大,文献[35]报道多层膜的较强的(111)面取向有利于获得更大的巨磁阻效应。而沉积电位对镀层的生长取向影响较大,因此实验中研究了 Cu、Co 的沉积电位对多层膜生长取向的影响。

#### 3.4.1 Co 的沉积电位对多层膜生长取向的影响

控制铜的沉积电位为-0.5V,改变钴的沉积电位分别为-0.9V, -1.0V, -1.1V, -1.2V,得到一系列 $\lambda$ 为4nm的多层膜,采用X-射线衍射实验研究其生长取向,结果如图3-9所示。测试结果表明,多层膜中铜层和钴层均为面心立方结构,并且铜和钴的晶格差别已经消失,形成的衍射峰位于铜钴之间。由于采用的是连续式扫描,扫速较快,所以没有观察到卫星峰。

研究沉积层的织构,以晶面(hkl)的取向系数 $T_c$ 来表征晶面的择优取向程度。

$$T_c = \frac{I_i(hkl)/I_{i0}(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [I_i(hkl)/I_{i0}(hkl)]} \quad 3-3$$

式中:

$I_i(hkl)$ 为样品在(hkl)晶面的相对积累衍射强度;

$I_{i0}(hkl)$ 为标准试样在(hkl)晶面的相对积累衍射强度;

$n$ 为所取衍射峰的个数。

本文取 $n$ 值为5,即取(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面进行计算。当各衍射面的 $T_c$ 值相同时,晶面取向是无序的,如果某个晶面的 $T_c$ 值大于平均值25%,则该晶面发生择优取向。 $T_c$ 值越大,说明择优取向的程度越大。根据图3-9中XRD数据及公式3-3计算各样品的取向系数列于表3-4。

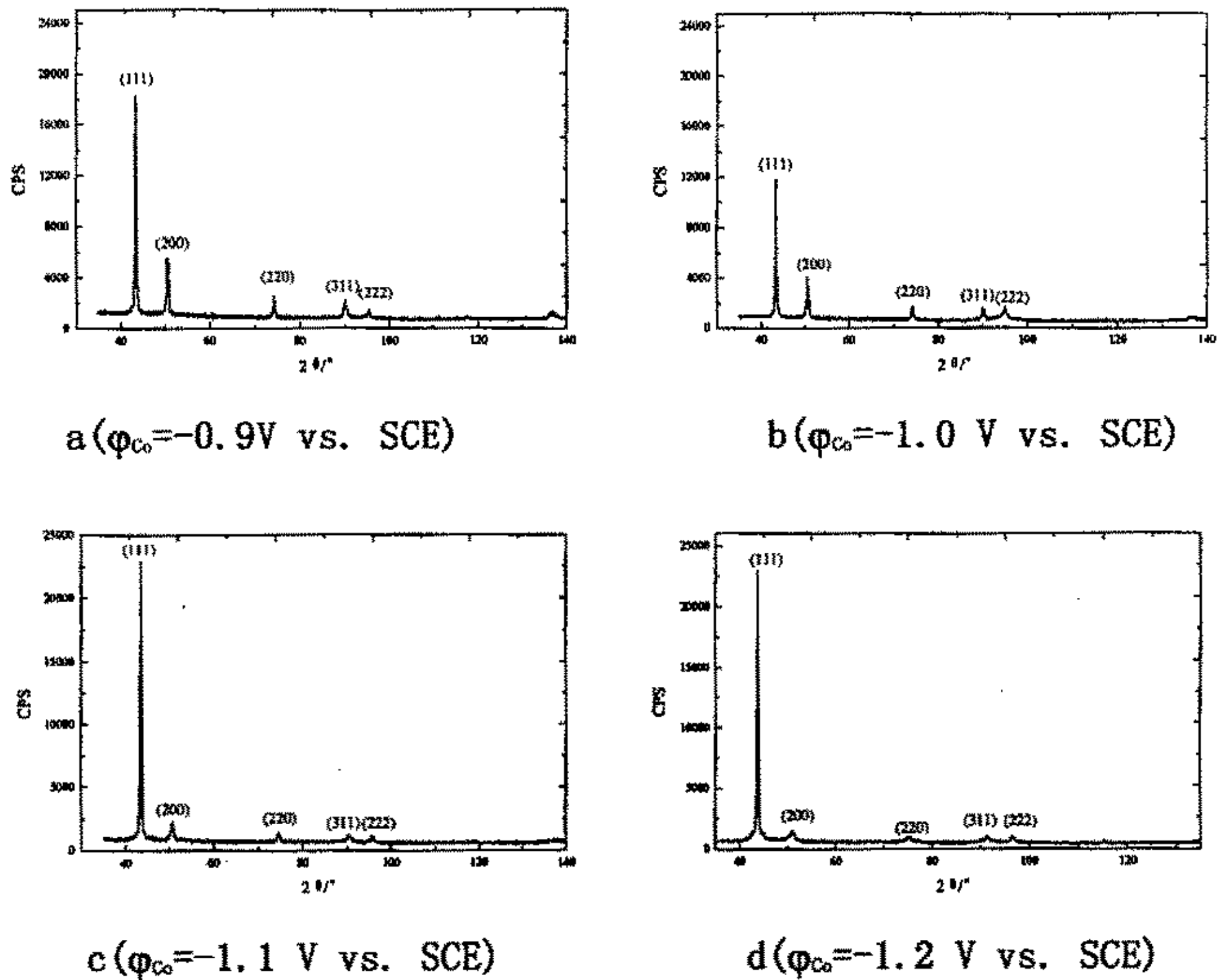


图 3-9 Cu/Co 多层膜的 XRD 谱图  
Fig 3-9 XRD patterns of Cu/Co multilayers

表 3-4 样品取向系数  
Table 3-4 Tc of different deposits

样品 编号	$\varphi_{Co}$ (V vs. SCE)	衍射晶面的择优系数 Tc				
		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
a	-0.9	1.47	1.114	0.833	0.601	0.982
b	-1.0	1.22	1.05	0.727	0.533	1.44
c	-1.1	2.39	0.592	0.564	0.437	1.016
d	-1.2	2.96	0.486	0.503	0.429	0.77



图 3-9 和表 3-4 结果清楚表明, 随着钴的沉积电位负移, 在 XRD 谱图中 (111) 面衍射强度增大, 而其它各晶面衍射强度逐渐减弱, 当钴的沉积电位为 -1.2V 时, 镀层 (111) 面择优取向非常明显。

#### 4.4.2 Cu 的沉积电位对多层膜生长取向的影响

控制 Co 的沉积电位为 -1.1V, 改变铜的沉积电位分别为 -0.45V, -0.50V, -0.55V, -0.60V, 得到一系列  $\lambda$  为 4nm 的多层膜, 采用 X 射线衍射研究其生长取向, 结果如图 3-10 所示。

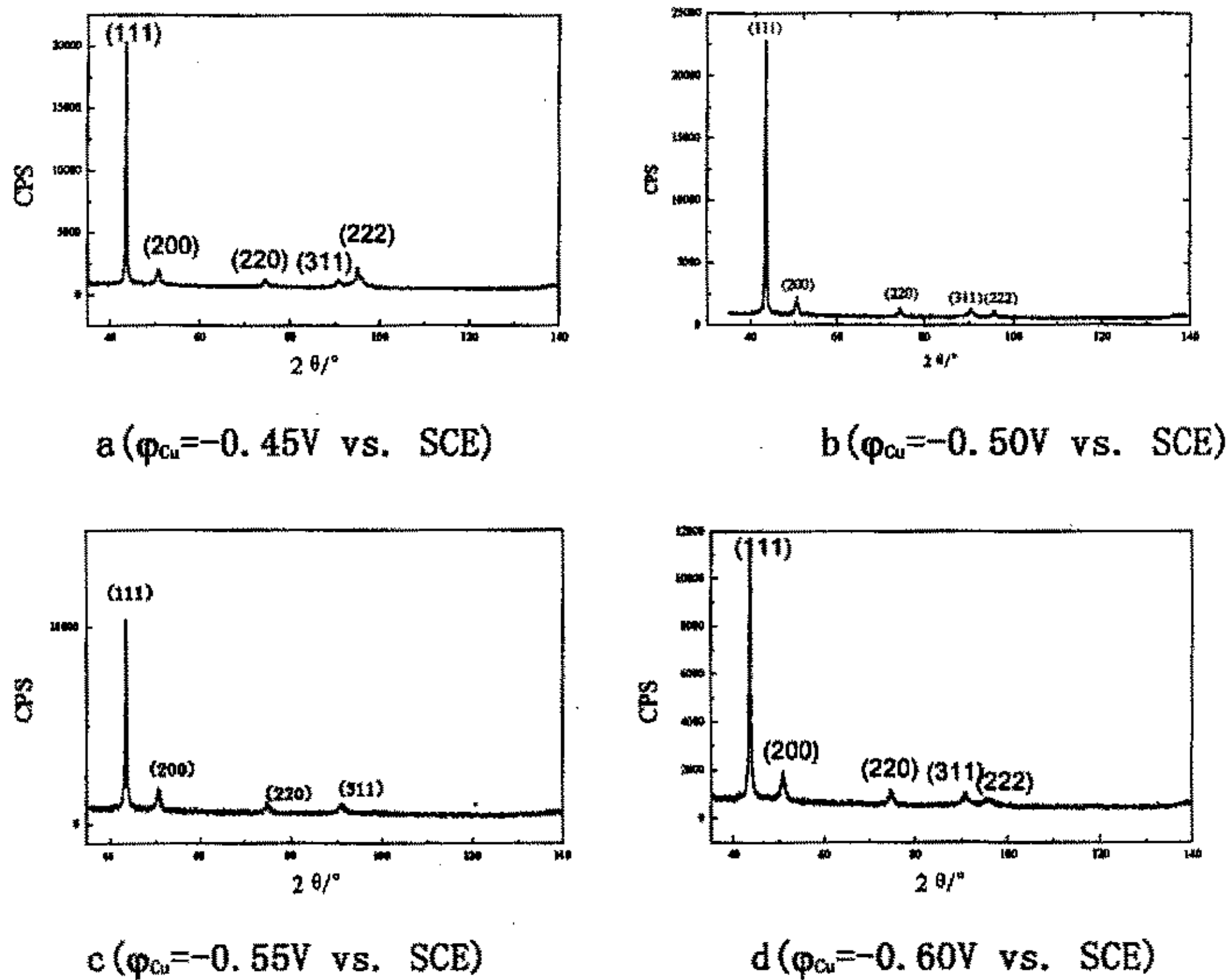


图 3-10 Cu/Co 多层膜的 XRD 谱图

Fig 3-10 XRD patterns of Cu/Co multilayers

根据公式 3-3 计算各样品的取向系数  $T_c$ , 并列于表 3-5 中。

表 3.5 样品取向系数

Fig 3.5 Tc of different deposits

样品 编号	$\varphi_{Cu}$ (V vs. SCE)	衍射晶面的择优系数 Tc			
		(111)	(200)	(220)	(311)
a	-0.45	2.33	0.593	0.595	0.488
b	-0.50	2.39	0.592	0.564	0.437
c	-0.55	1.87	0.791	0.771	0.567
d	-0.60	1.82	0.818	0.8	0.6

图 3-10 和表 3-5 结果清楚表明, 随着铜的沉积电位负移, 在 XRD 谱图中 (111) 面衍射强度减弱, 而其它各晶面衍射强度逐渐增强。对比表 3-4, 3-5 可以看出铜的沉积电位对多层膜生长取向的影响远没有钴的沉积电位影响强。

### 3.5 Cu/Co 纳米多层膜沉积机理的研究

#### 3.5.1 铜的沉积机理

为了研究  $\text{Cu}^{2+}$  电沉积的电极过程，配制了含有支持电解质柠檬酸三钠和氯化钠以及  $\text{Cu}^{2+}$  的溶液，溶液的 pH 值调至 5~6，测试其循环伏安曲线，结果如图 3-11 所示。

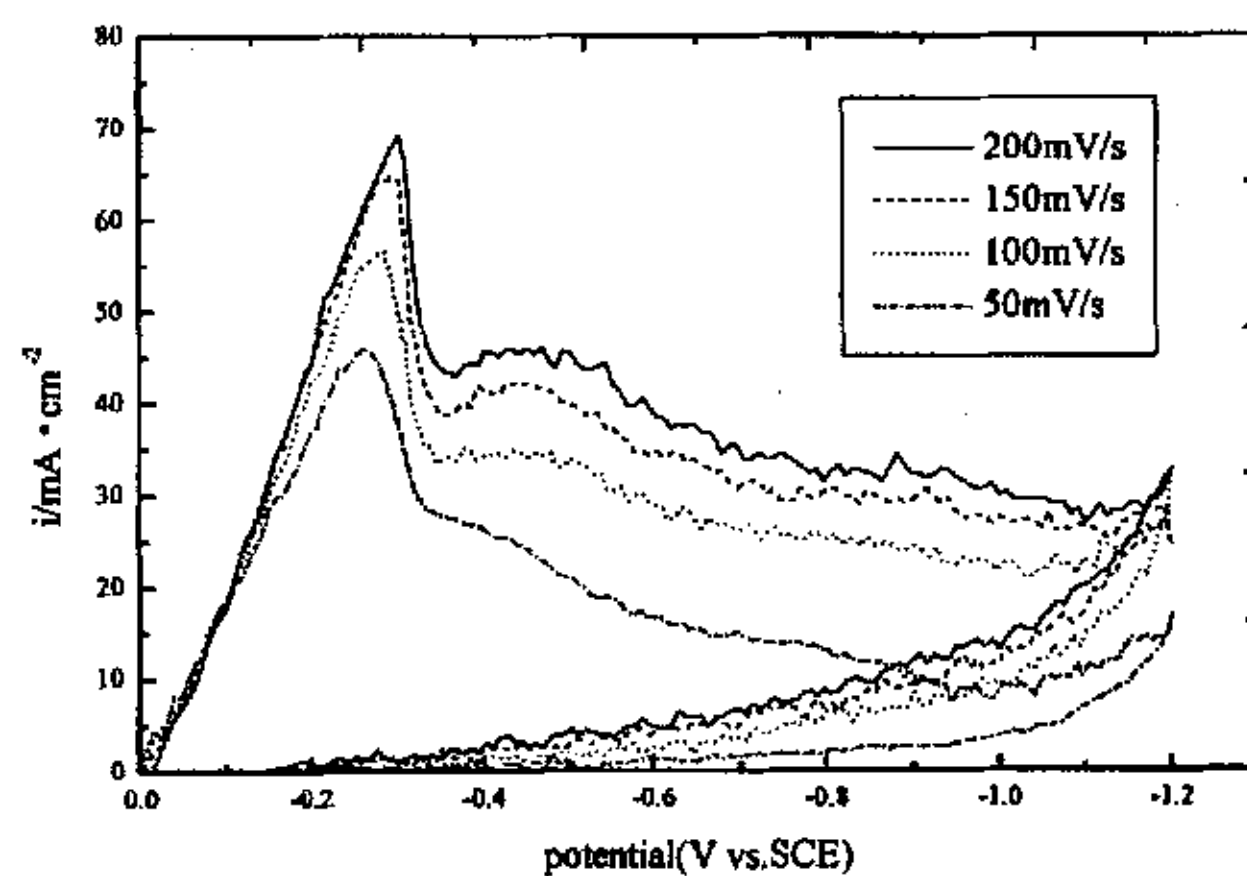
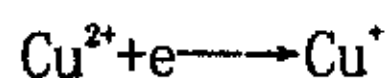
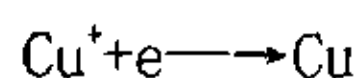


图 3-11 不同扫描速度下铜的循环伏安曲线  
(实验溶液:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Fig 3-11 CV curve of the solution  
( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

从图 3-11 可知，在单独的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中，当阴极扫描至  $\phi = -0.27\text{V}$  左右时，开始出现了铜的还原峰。随着扫描速度的增大，逐渐出现了分离的双峰，表明电极过程中存在着不同价态的铜离子还原，而且随着扫描速度的增大，还原峰峰电位变化很小，表明其电极过程接近可逆反应。根据循环伏安曲线测量结果并结合文献[36]，可以推断在镀液中， $\text{Cu}^{2+}$  的还原分两步进行：





### 3.5.2 钴的沉积机理

为研究  $\text{Co}^{2+}$  电沉积的电极过程，配制了含有支持电解质柠檬酸三钠和氯化钠以及  $\text{Co}^{2+}$  的溶液，溶液的 pH 值调至 5~6，测试其循环伏安曲线，结果如图 3-12 所示。

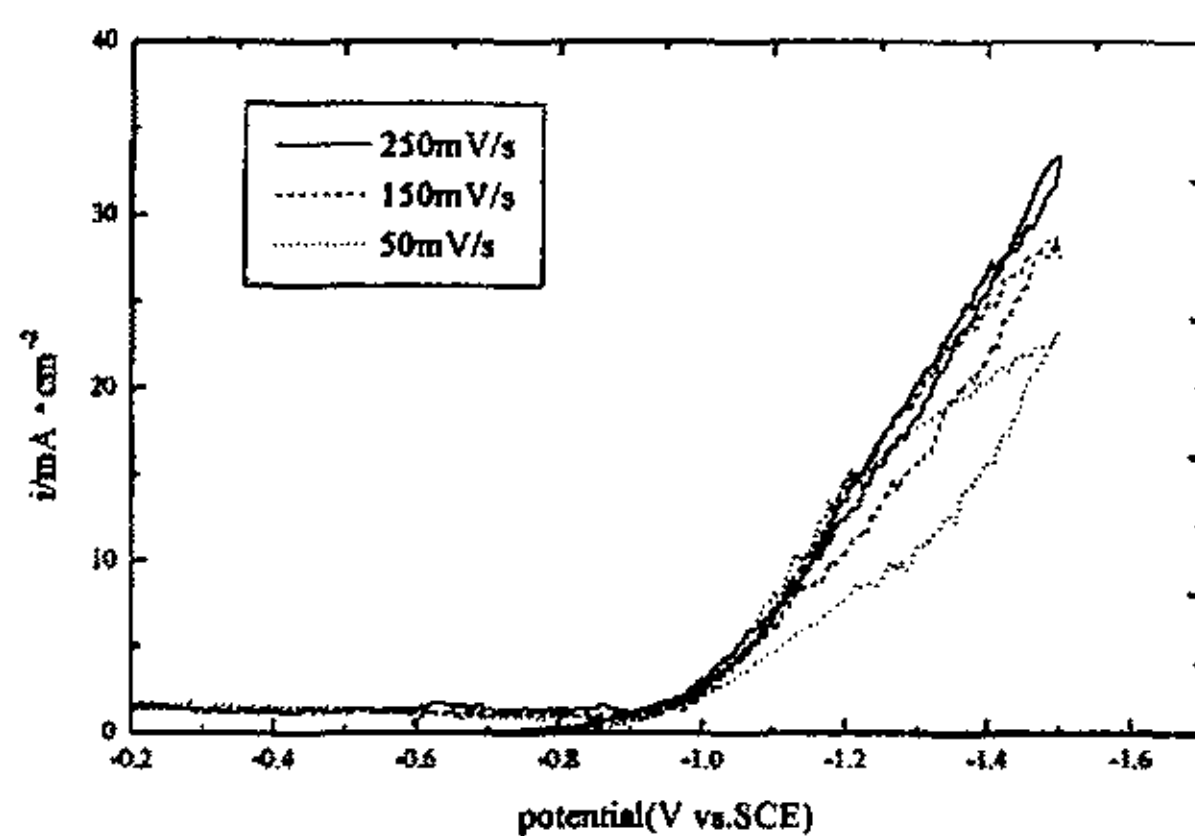


图 3-12 不同扫描速度下钴的循环伏安曲线  
 (实验溶液:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  )  
**Fig 3-12 CV curve of the solution**  
 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  )

图 3-12 中，在电极电位  $\phi = -1.0\text{V}$  左右电流密度急剧增加，但由于氢的还原也在此电位附近，不能判断是  $\text{Co}^{2+}$  还是  $\text{H}^+$  的还原。因此配制了仅含有支持电解质柠檬酸三钠和氯化钠的空白溶液，将其 pH 值调至 5~6，测试其循环伏安曲线，结果如图 3-13 所示。

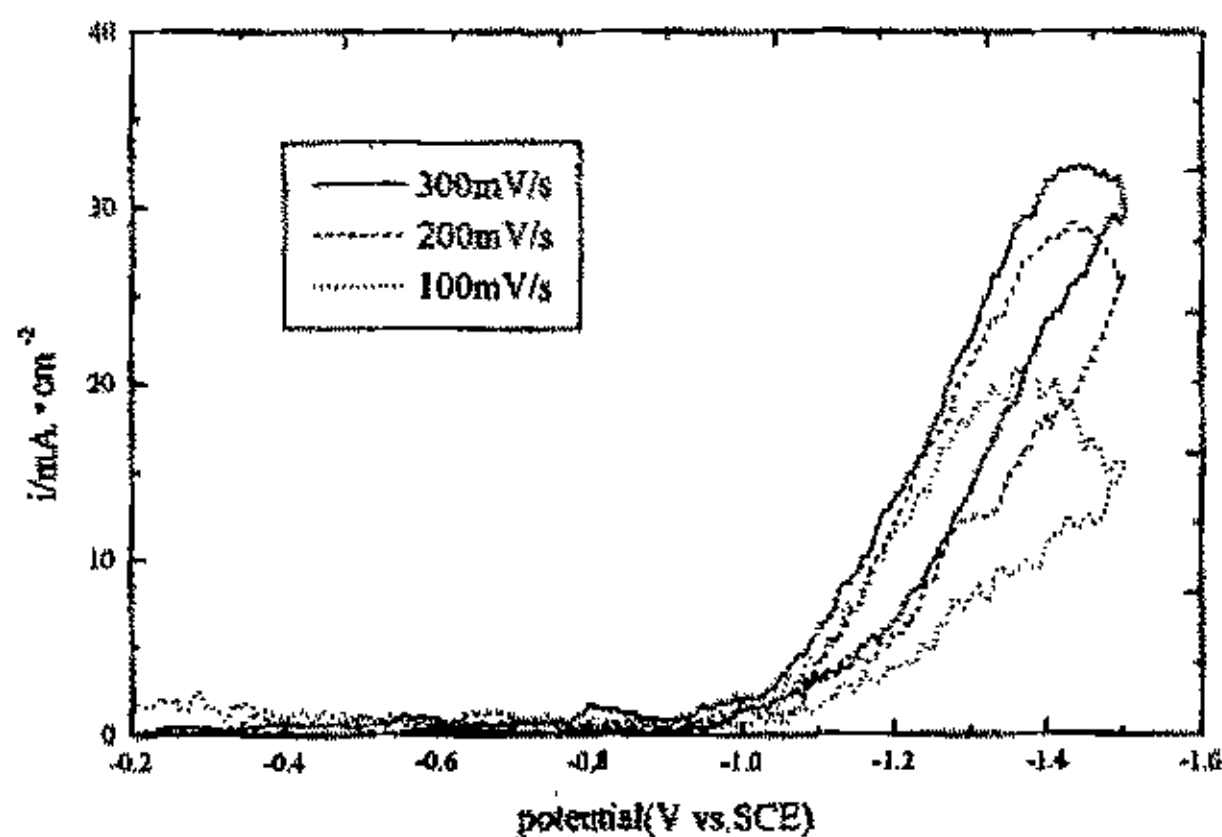
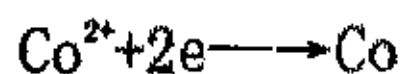


图 3-13 不同扫描速度下空白溶液的循环伏安曲线  
(实验溶液:  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O + NaCl$ )  
Fig 3-13 CV curve of the solution  
( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O + NaCl$ )

从图 3-13 中可以看出, 当阴极扫描至  $\varphi = -1.0V$  左右时, 开始出现氢的还原。将图 3-12 与图 3-13 对比发现两图的电流密度急剧增加的位置基本相同。由于钴的沉积电位在  $-1.1V$  左右, 和  $H^+$  沉积电位比较接近, 以致未能在图 3-12 中观察到明显的钴的还原峰。

参考文献[36]并结合本实验结果, 可推断  $Co^{2+}$  的还原为一步反应:



配制含有支持电解质柠檬酸三钠和氯化钠以及  $Cu^{2+}$  和  $Co^{2+}$  的混合溶液, 测试其循环伏安曲线, 结果如图 3-14 所示。

测试结果表明, 在混合溶液中, 随着扫描向阴极方向的进行, 在  $\varphi = -0.27V$  和  $\varphi = -0.5V$  左右出现了两个还原峰, 分别为  $Cu^{2+}$  和  $Cu^+$  的还原峰,  $\varphi = -1.0V$  以后电流密度急剧增加是氢的还原和钴的还原共同作用造成的。

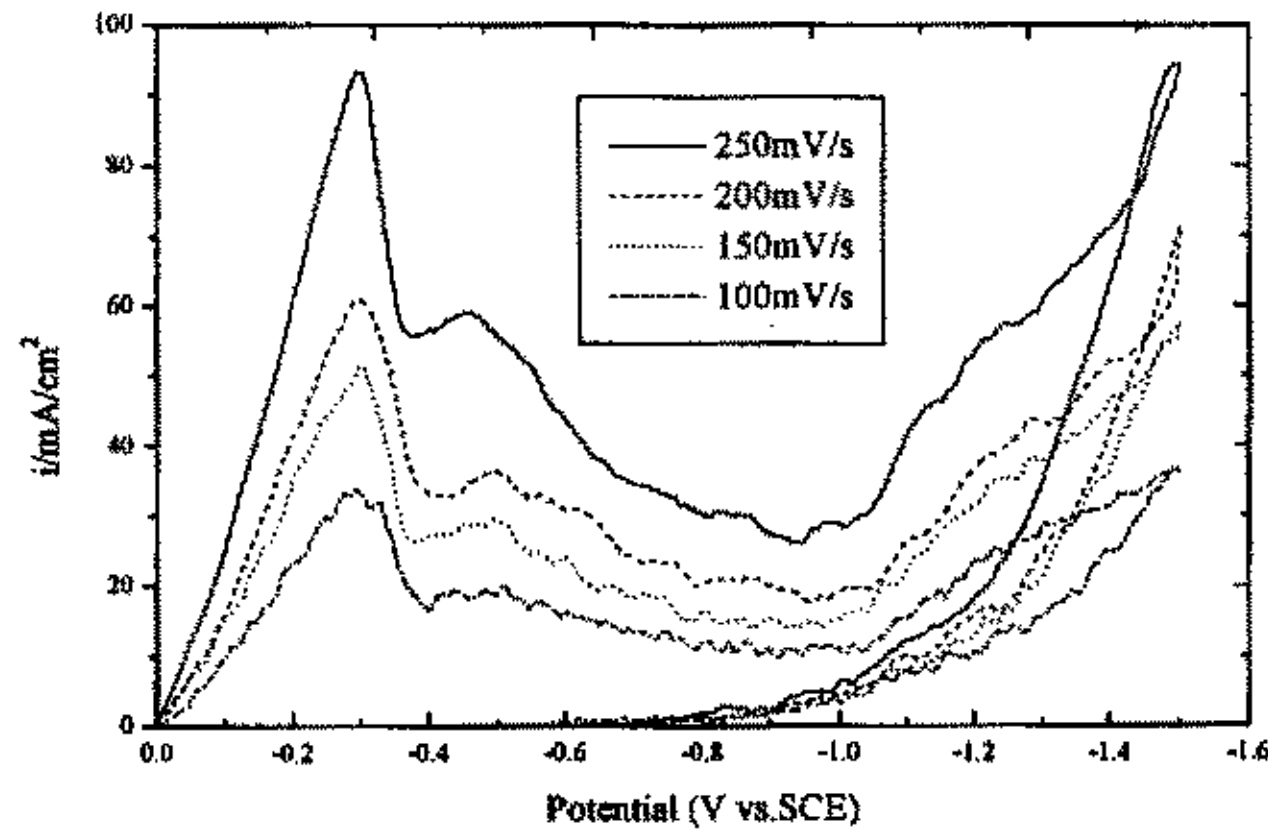


图 3-14 不同扫描速度下混合溶液中的循环伏安曲线

(实验溶液:  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O + NaCl + CuSO_4 \cdot 5H_2O + CoSO_4 \cdot 7H_2O$  )

Fig 3-14 CV curve of the solution ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O + NaCl + CuSO_4 \cdot 5H_2O + CoSO_4 \cdot 7H_2O$ )



### 3.6 Cu/Co 纳米多层膜的 GMR 性能

#### 3.6.1 GMR 性能

采用双脉冲控电位法沉积 Cu/Co 纳米多层膜，采用四探针法测试其 GMR 性能。图 3-15 为在室温下 Cu(3.5nm)/Co(1.4nm) 多层膜磁阻值随磁场强度的变化曲线。从图中可以看出，Cu/Co 多层膜的电阻随着磁场强度的增大而减小，且在低场下的变化较显著。当磁场在 2000Gs 以上时曲线变化趋于平缓，这表明当磁场增加到一定的强度时，磁阻减小的速度会逐渐减缓，即磁阻趋于饱和。下文中 GMR 值均指磁场达饱和时的磁阻变化率。

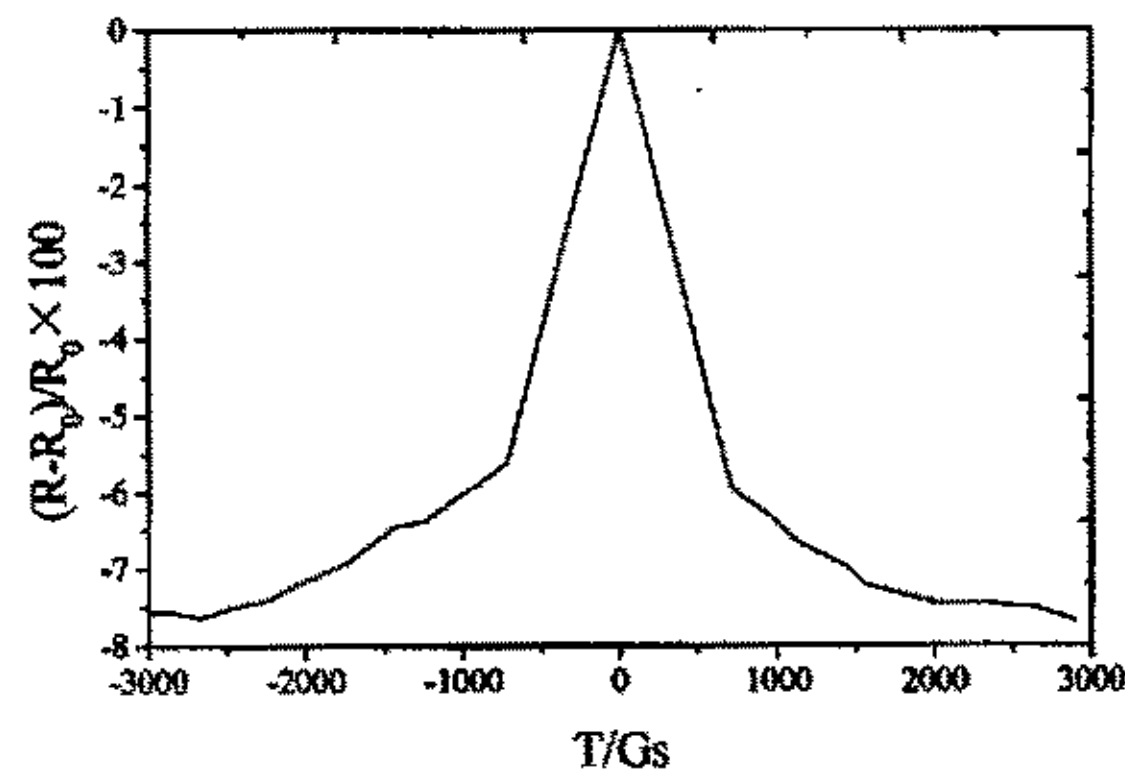


图 3-15 室温下 Cu(3.5nm)/Co(1.4nm) 多层膜磁电阻值随磁场强度的变化曲线

Fig 3-15 Room temperature magnetoresistance vs. in-plane field curves for Cu(3.5nm)/Co(1.4nm) multilayer

#### 3.6.2 调制波长对 GMR 的影响

为考察  $\lambda$  对多层膜 GMR 性能的影响，控制多层膜中 Cu 层和 Co 层的厚度比为 2:1，改变每个周期的沉积时间，得到了一系列不同调制波长 ( $\lambda$ ) 的 Cu/Co 多层膜，测试各多层膜的 GMR，实验结果见图 3-16。

图 3-16 给出了多层膜的 GMR 值随调制波长的变化情况。由图可知,  $\lambda$  值较大时, 没有观察到明显的 GMR 效应。当  $\lambda < 30\text{nm}$  时, GMR 随  $\lambda$  减小而增大, 而当  $\lambda < 8\text{nm}$  时, GMR 不再随  $\lambda$  规则地变化。这是因为, 多层膜的巨磁电阻性能主要与多层膜中相邻铁磁层不平行或反平行有关, 当  $\lambda$  较大时, 这种效应很不明显; 随着  $\lambda$  减小, 这种效应越来越显著, GMR 值也越来越大; 当  $\lambda < 8\text{nm}$  时, 受多层膜中铁磁层和反铁磁层交换耦合的影响, GMR 不再随  $\lambda$  的变化而规律地变化。

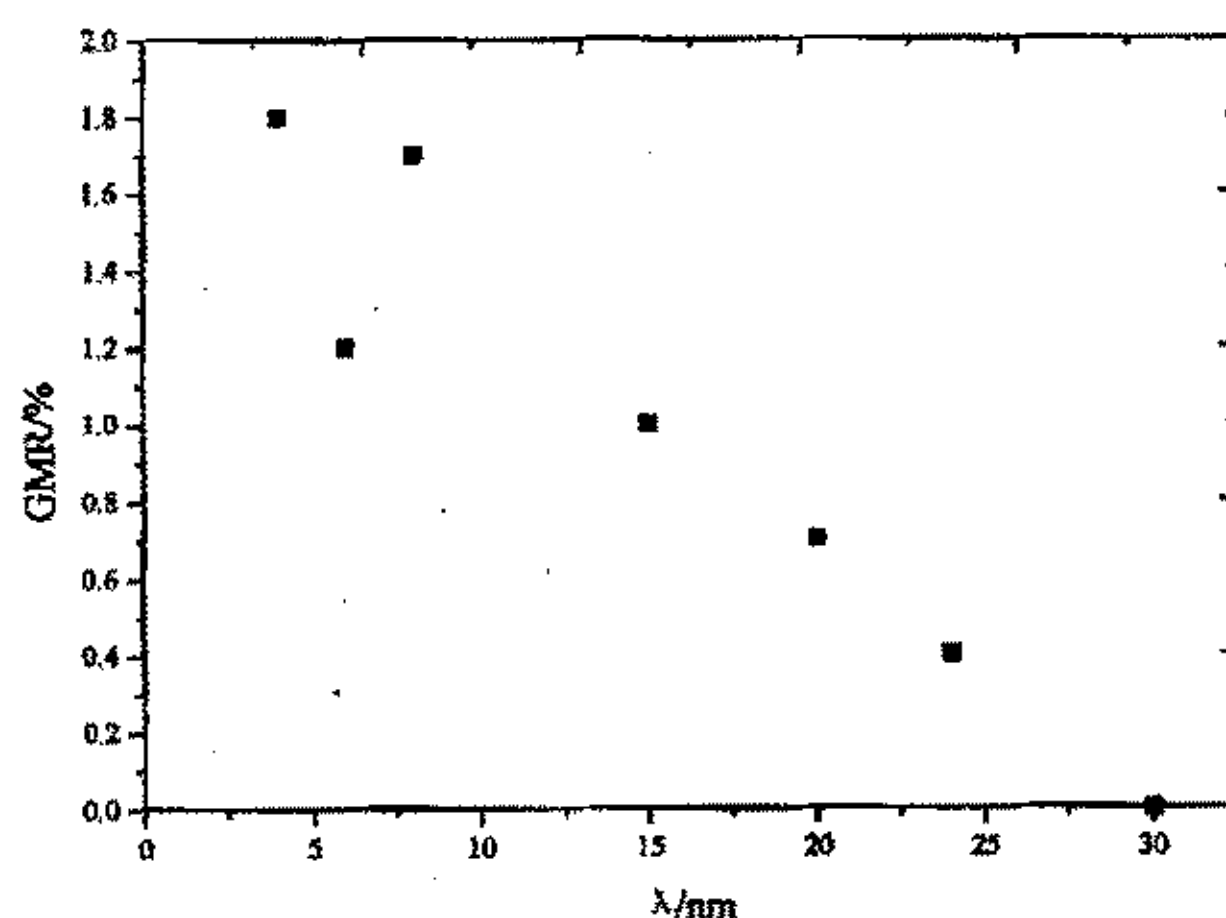


图 3-16 多层膜 GMR 值随调制波长的变化

Fig 3-16 Variation of GMR of the deposits with difference wavelength

### 3.6.3 铜层厚度对多层膜 GMR 的影响

控制钴层厚度为  $1.4\text{nm}$ , 改变铜的沉积时间, 使铜层厚度从  $1\text{nm}$  增大  $5\text{nm}$  ( $\lambda$  均小于  $8\text{nm}$ ), 采用四探针法测量各多层膜的 GMR 值, 实验结果见图 3-17。测试结果表明, 随铜层厚度增加, 多层膜的 GMR 值发生周期性振荡。这是因为多层膜的调制波长较小时, 铁磁和反铁磁交换耦合, 其性质随非磁性层的厚度周期振荡, GMR 值亦随之振荡。

图 3-18 中曲线 1, 2 分别为铜层厚度为 2.8nm, 3.5nm 的多层膜（即周期性振荡的第二、三峰处）磁阻随磁场强度的变化关系。从图中可以看出，在相同的磁场强度下铜层厚度为 3.5nm 时，GMR 值比铜层厚度为 2.8nm 时的要大，这说明在较低的磁场中铜层厚度为 3.5nm 的多层膜就有明显的磁阻变化，具有很好的应用前景。

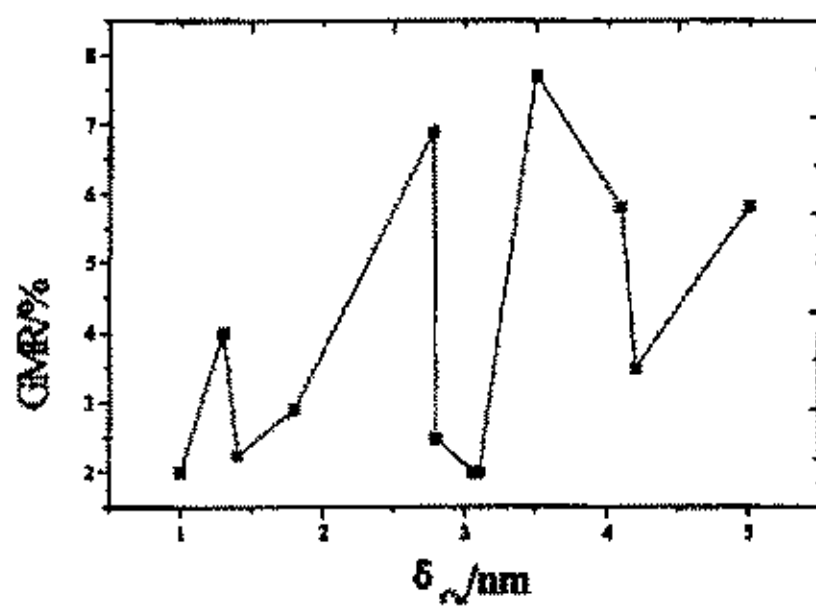


图 3-17 多层膜 GMR 值随铜层厚度变化曲线

Fig3-17 Variation of GMR of the deposits with  $\delta_{Cu}$

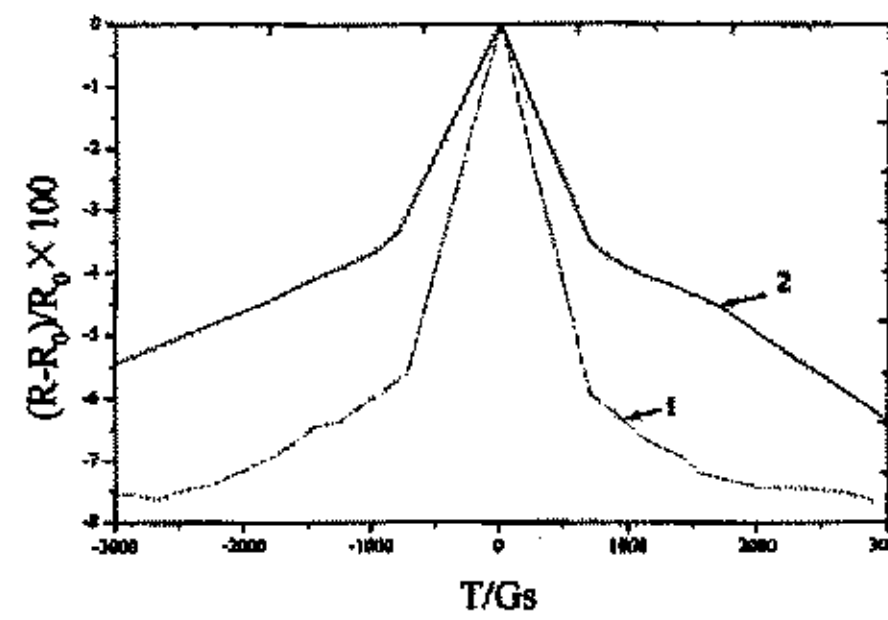


图 3-18 多层膜磁电阻值随磁场强度的变化曲线（曲线 1、2  $\delta_{Cu}$  分别为 2.8nm、3.5nm）

Fig 3-18 magnetoresistance vs. in-plane field curves ( $\delta_{Cu}$  of curve 1,2 are 2.8nm, 3.5nm separately)

### 3.6.4 钴层厚度对多层膜 GMR 的影响

综上所述，铜层厚度为 3.5nm 的多层膜 GMR 值较大，应用前景好。所以控制铜的沉积时间为 80s 不变，改变钴的沉积时间为 1s 到 10s 不等，得到铜层厚度为 3.5nm，钴层厚度从 0.4nm 至 4.3nm 的一系列多层膜，测试其巨磁电阻性能，实验结果如图 3-19 中曲线所示。

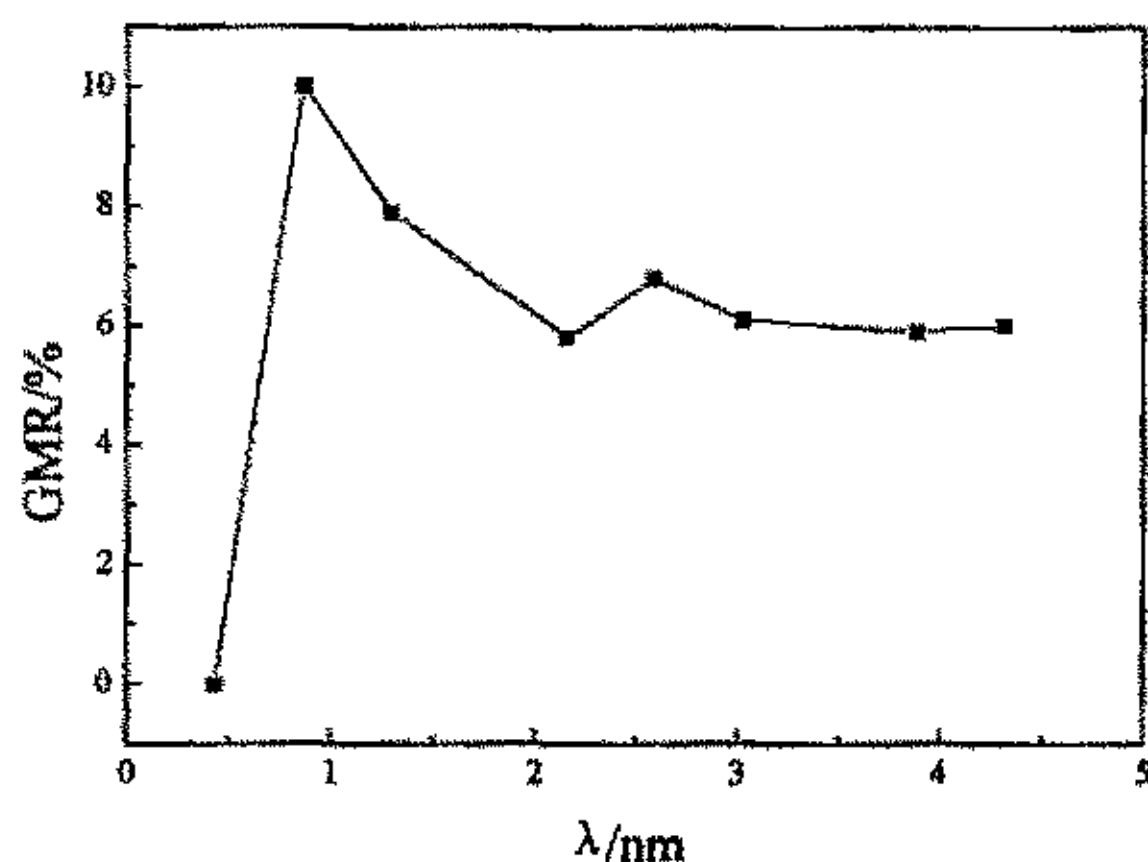


图 3-19 多层膜 GMR 值随钴层厚度变化曲线

Fig 3-19 Variation of GMR of the deposits with  $\delta_{Co}$

由图 3-19 可以看出, 钴层较薄时, 没有明显的磁电阻现象, 可能是由于 Co 层的连续性消失。当钴层厚度为 0.8nm 时, 磁电阻值高达 10%, 之后磁电阻值随钴层厚度的增大而减小。当钴层厚度在 3nm 以上时磁电阻值不再随钴层厚度变化。

### 3.6.5 沉积电位对多层膜 GMR 的影响

#### (1) 钴的沉积电位对多层膜 GMR 性能的影响

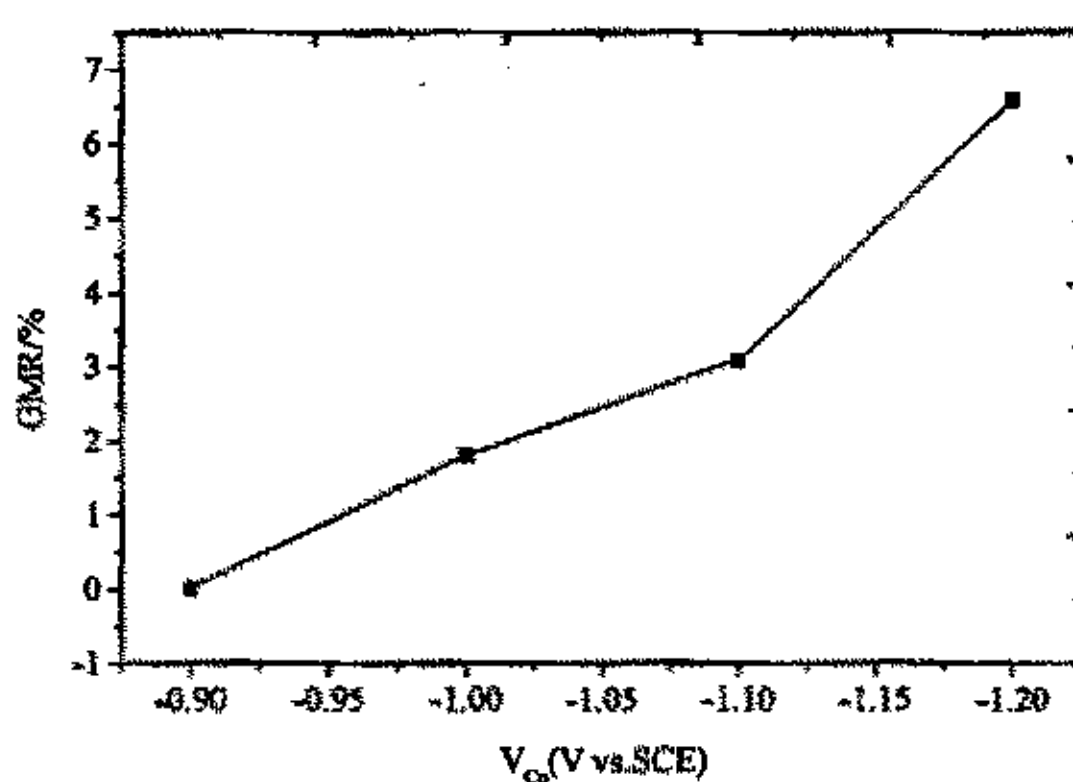


图 3-20 钴的沉积电位对多层膜 GMR 的影响

Fig 3-20 Variation of GMR of the deposits with  $\phi_{Co}$

测试在不同钴的沉积电位下得到的四个样品（见 3.4.1）的 GMR 值，结果如图 3-20 所示。从图中可以看出，随钴的沉积电位负移，多层膜 GMR 值增大。一方面是因为较负的沉积电位有利于获得较强（111）面取向的多层膜；另一方面，钴的沉积电位越负，所得多层膜中钴层的铜含量越低，GMR 效应越显著。

### (2) 铜的沉积电位对多层膜 GMR 性能的影响

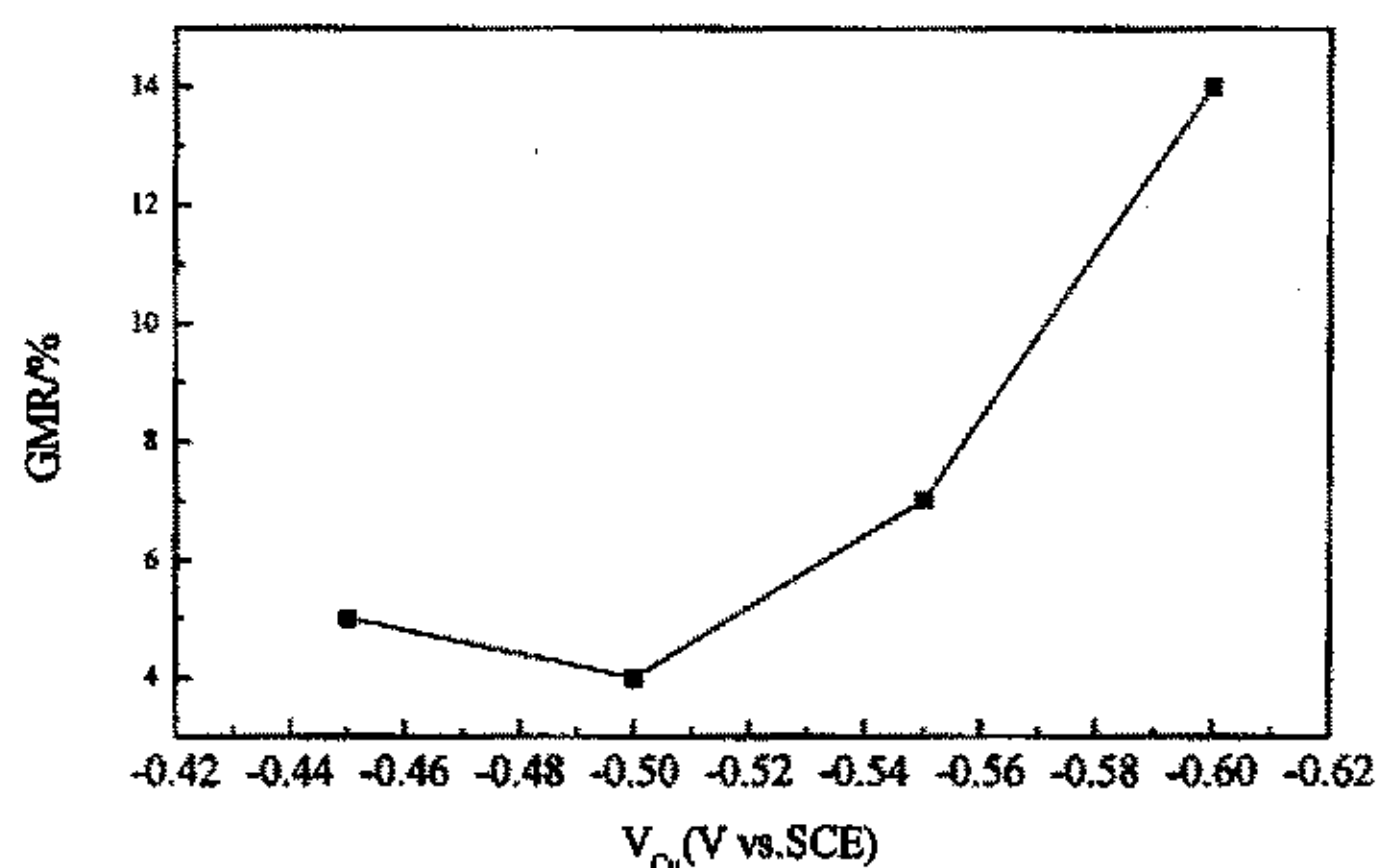


图 3-21 铜的沉积电位对多层膜 GMR 的影响

Fig 3-21 Variation of GMR of the deposits with  $\phi_{Cu}$

测试在不同铜的沉积电位下得到的四个样品（见 3.4.2）的 GMR 值，结果如图 3-21 所示，由图中可以看出随 Cu 的沉积电位负移，多层膜的 GMR 值逐渐增大。

### 3.6.6 周期数对多层膜 GMR 性能的影响

控制沉积时间，得到铜层、钴层厚度分别为 3.5nm 和 1.4nm 的多层膜。在此基础上逐渐增大脉冲电位信号的周期数，可以得到一系列子层厚度相同而周期数不等（30~340）的多层膜。测试其 GMR 值随周期数 n 的变化，结果如图 3-22 所示。从图中可以看出，随周期数 n 的增大，多层膜 GMR 值显著增大，周期数为 270 时，多层膜的 GMR 值高达 11%。这是因为虽然半导体

Si 基体的电阻率 ( $\rho = 0.03 \sim 0.05 \Omega \text{ cm}$ ) 相对于多层膜的电阻率 ( $\rho = 15 \sim 25 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ) 要大得多, 但当多层膜周期数少、总厚度较薄时, 基体 Si 对多层膜电阻的导通作用仍然是十分显著的。随着周期数的增大, 多层膜变厚, 导电基体的影响才逐渐减弱。

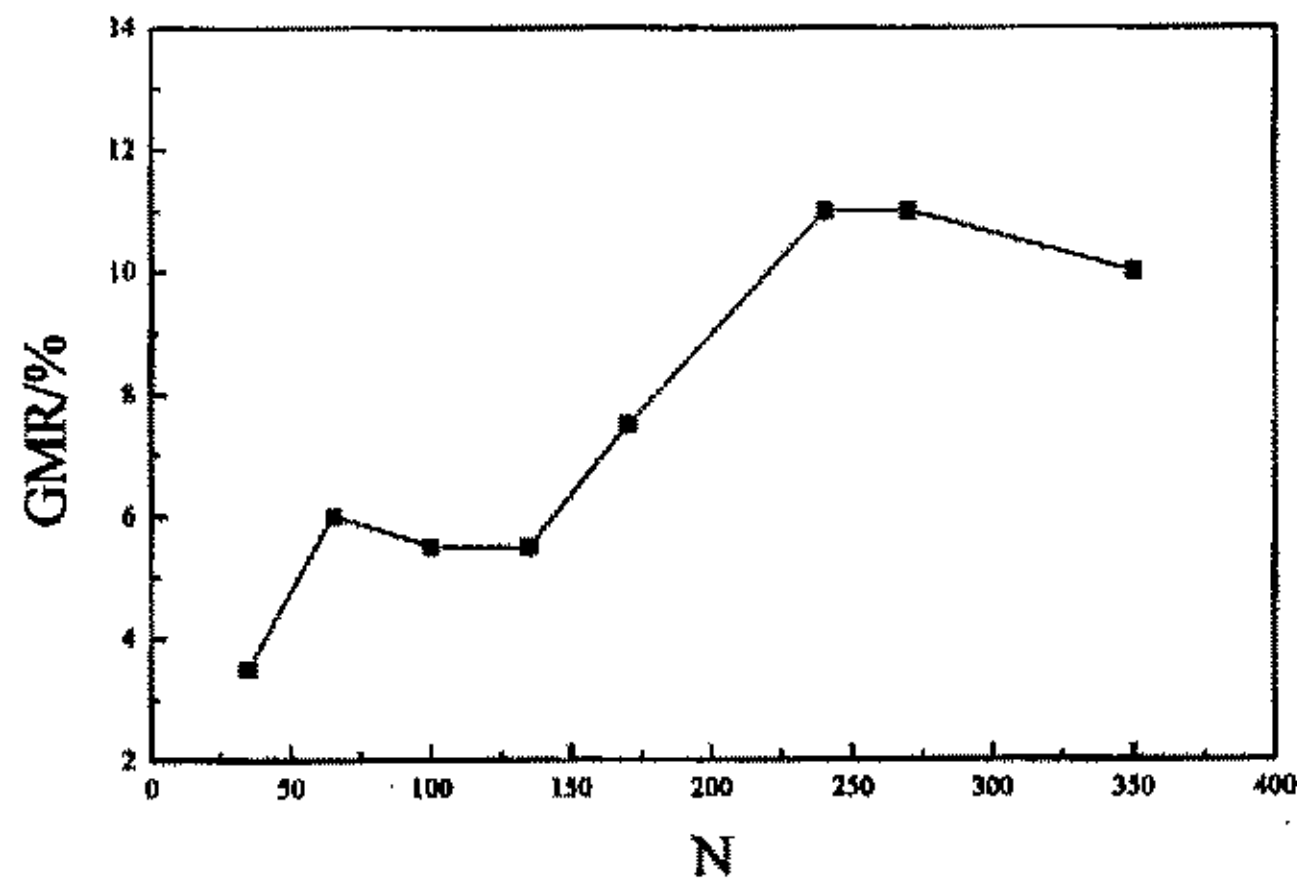


图 3-22 多层膜周期数对其 GMR 值影响

Fig 3-22 Variation of GMR of the deposits with number of periods

### 3.7 多层膜 GMR 效应的理论解释

#### 3.7.1 自旋相关的散射和双电流模型<sup>[17]</sup>

传统金属导电理论基于电子电荷转移及电子所受的散射，与电子自旋无关。不同自旋方向的电子的导电性能没有差别。自旋相关散射的双电流模型最早是为解释铁磁金属电导提出的，发现 GMR 以来得到很大发展。

根据这一理论，金属的导电分解为自旋向上的电子和自旋向下的电子两个导电的通道，互相并联，各自的电阻分别为  $\rho \uparrow$  及  $\rho \downarrow$ ，总电阻为  $\rho = \rho \downarrow \rho \uparrow / (\rho \uparrow + \rho \downarrow)$ 。

正常金属对两种电子的阻力是一样的， $\rho \downarrow = \rho \uparrow$ ， $\rho = \rho \downarrow / 2$ ，双电流模型是没有必要的，没有与自旋相关的散射， $\rho$  来自于与自旋无关的散射。

而对于铁磁金属，在  $T_c$  以下，有与自旋相关的散射， $\rho \downarrow \neq \rho \uparrow$ 。自旋方向与总磁化强度方向相反的电子受到的阻力大，相应的电阻率大；与总磁化强度方向一致的电子受到的阻力小，相应的电阻率小，对通道起导通作用，使总电阻率在  $T_c$  以下陡降。

#### 3.7.2 多层膜巨磁电阻现象的理论解释

多层膜 GMR 现象的出现是因为其相邻磁层由零磁场时的反平行排列转化为磁场饱和时的平行排列。

在磁场达饱和时，多层膜中各磁层平行排列，与磁化方向平行，如图 3-23b 所示。此时与一般的铁磁金属一样， $\rho_F \downarrow \neq \rho_F \uparrow$ ，则总电阻率

$$\rho_F = \rho_F \downarrow \rho_F \uparrow / (\rho_F \uparrow + \rho_F \downarrow) \quad 3-4$$

没有外加磁场时，多层膜中相邻磁层一般为反平行排列，如图 3-23a 所示。此时，两个通道均存在与自旋相关的散射，电阻率均为低阻和高阻的平均值，

$\rho_{AF} \downarrow = \rho_{AF} \uparrow = (\rho_F \downarrow + \rho_F \uparrow) / 2$ ，则总电阻率

$$\rho_{AF} = \rho_{AF} \downarrow / 2 = (\rho_F \downarrow + \rho_F \uparrow) / 4 \quad 3-5$$



根据多层膜定义：

$$GMR = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\rho_F \uparrow - \rho_{AF}}{\rho_{AF}} \quad 3-6$$

将 3-4, 3-5 带入 3-6 可得 3-7

$$GMR = -\frac{(\rho_F \uparrow - \rho_F \downarrow)^2}{(\rho_F \uparrow + \rho_F \downarrow)^2} \quad 3-7$$

由公式可以看出，多层膜在外磁场作用下，电阻率降低，即出现巨磁电阻效应。与各向异性磁电阻效应不同，GMR 与电流和磁场的夹角没有关系，并且恒为负值。

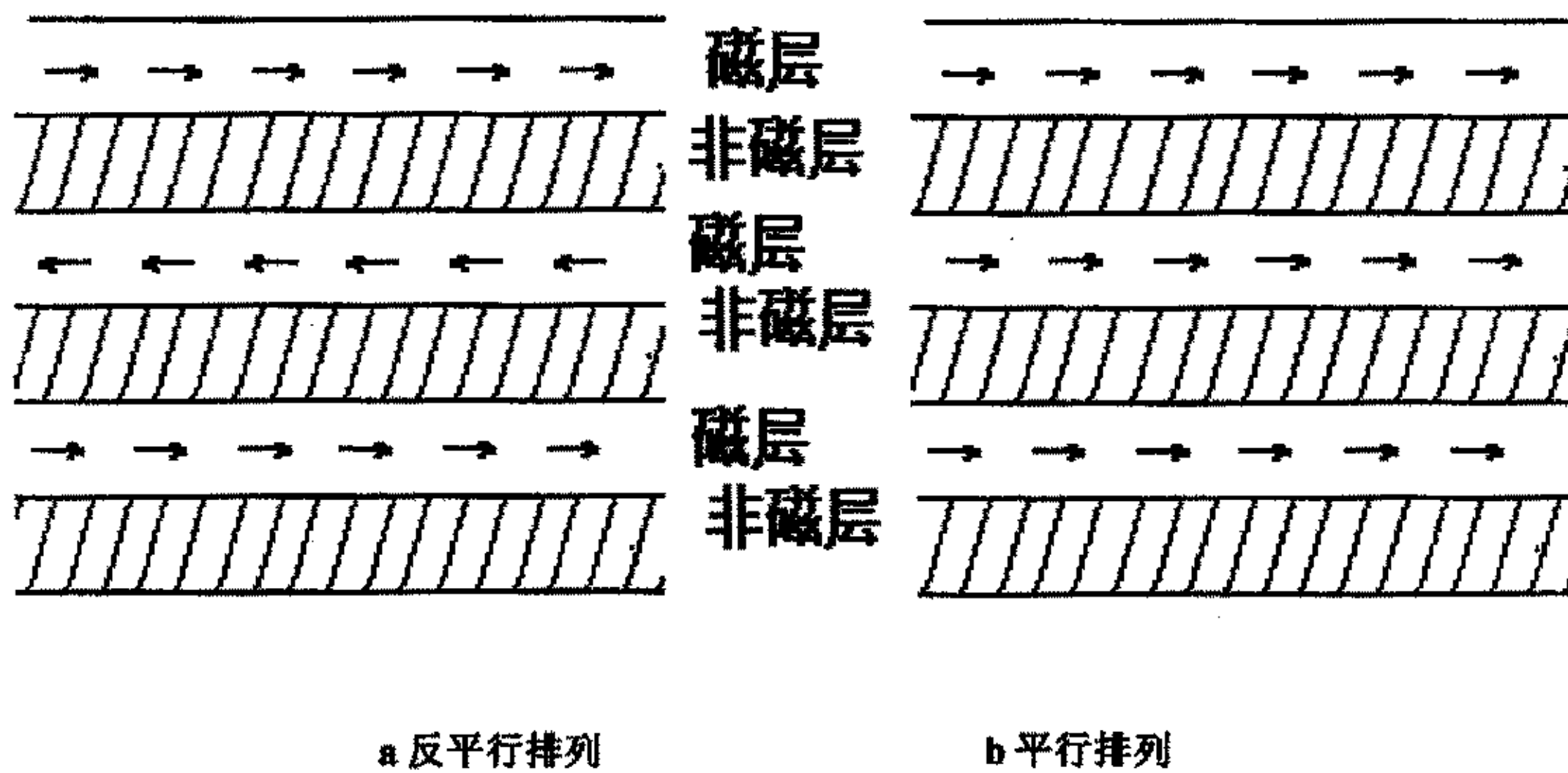
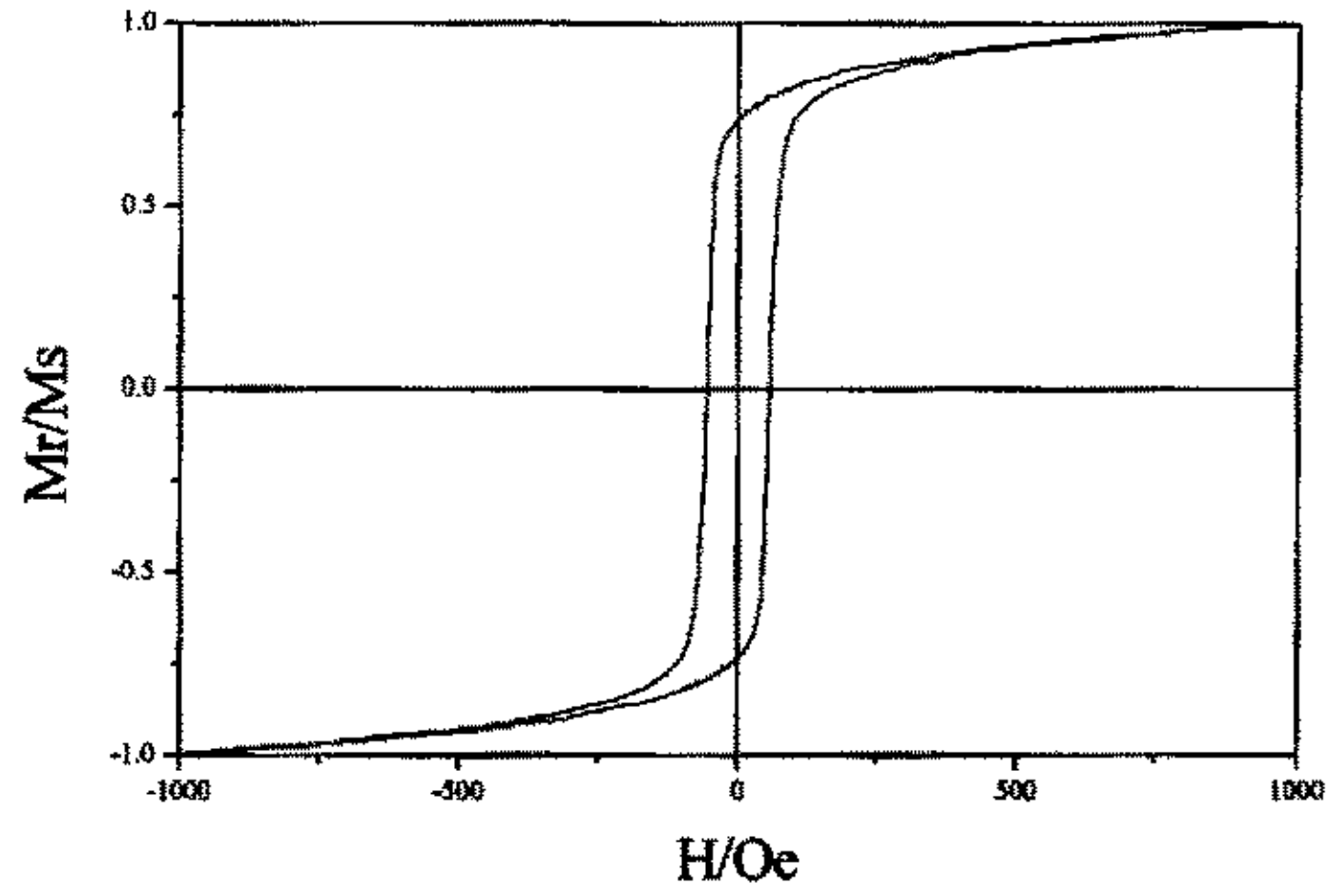


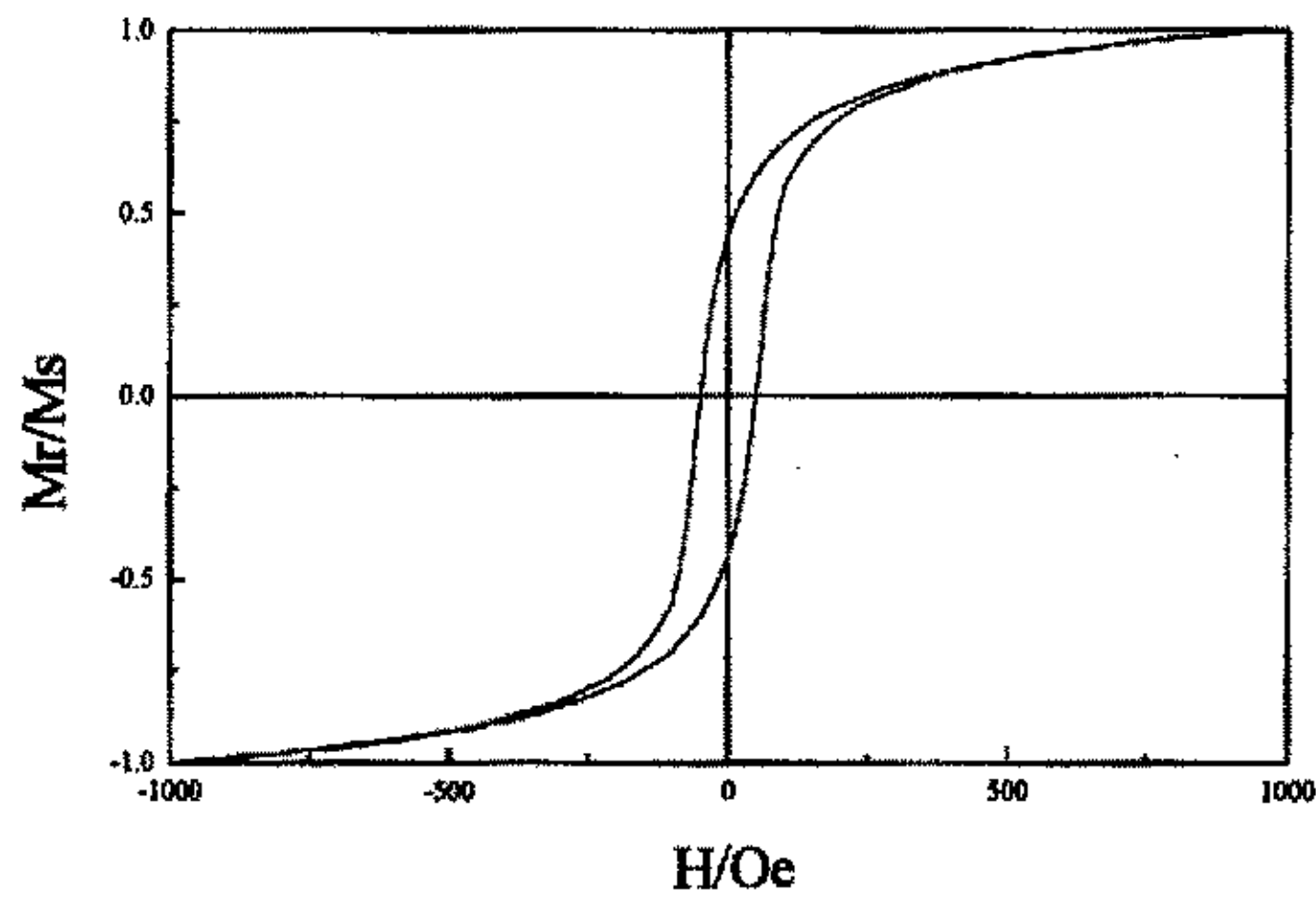
图 3-23 多层膜结构示意图

Fig3-23 Schematic drawing of the multilayer structure

### 3.7.3 巨磁电阻理论的证明



a



b

图 3-24 多层膜的磁滞回线

Fig3-24 Hysteresis curve of Cu/Co multilayers

多层膜中钴层厚度为几个纳米时，相邻磁层在无外加磁场时由于耦合作用随铜层厚度变化交替呈平行、反平行排列是一个普遍现象。根据上述理论，此时多层膜的巨磁电阻值也应随铜层厚度变化周期性变化。

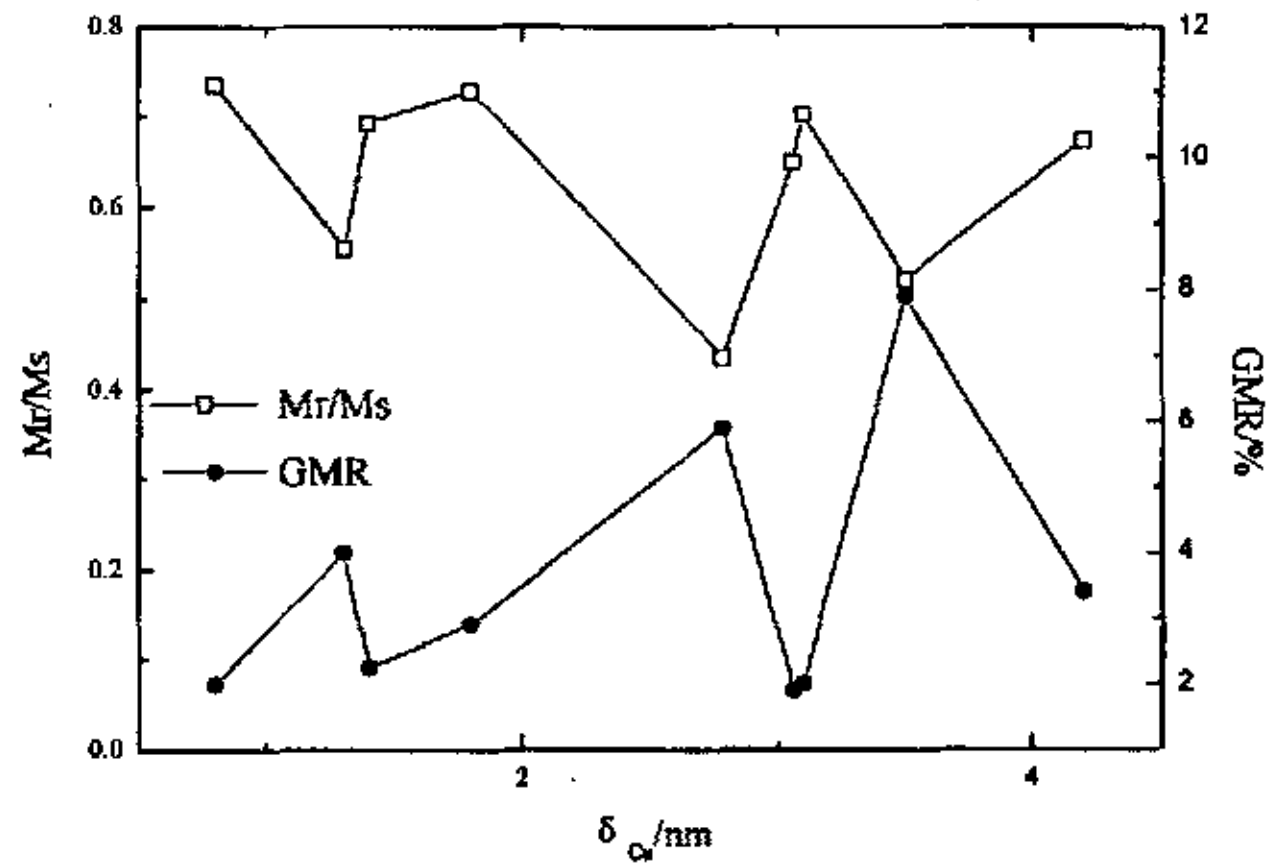


图 3-25 多层膜 Mr/Ms 及 GMR 随  $t_{Cu}$  变化情况

Fig3-25 the changes of Mr/Ms and GMR with  $t_{Cu}$

多层膜中相邻磁层在零磁场时的排列情况可根据多层膜的  $Mr/Ms$  值的大小来判断：如果多层膜无外加磁场时相邻磁层平行排列，则在零磁场时剩磁较大， $Mr/Ms$  较大，相应磁滞回线如图 3-24a 所示；反之，反平行排列时， $Mr/Ms$  较小，相应磁滞回线如图 3-24b 所示。测试钴层厚度为 1.4nm，铜层厚度不同的多层膜（见 3.6.3）的磁滞回线及 GMR 值。图 3-25 为 Cu/Co 多层膜的  $Mr/Ms$  及 GMR 值随铜层厚度  $\delta_{Cu}$  变化曲线，从曲线可以看出，多层膜的  $Mr/Ms$  及 GMR 随  $\delta_{Cu}$  变化的周期相同，位相相反。 $Mr/Ms$  的极大值，也即相邻磁层在零磁场的平行排列恰恰相对于多层膜 GMR 值的极小值；反之， $Mr/Ms$  的极小值，也即相邻磁层在零磁场的反平行排列恰恰相对于多层膜 GMR 值的极大值。这说明 Cu/Co 多层膜中相邻磁层在无外加磁场时的反平行排列确实是其 GMR 效应出现的原因。

### 3.8 多层膜磁性能的研究

多层膜因为具有巨磁电阻效应，因而在传感器、读出磁头、磁记录等领域具有广阔的应用前景。然而决定其应用的条件除了 GMR 性能，还有一个重要的性能就是其磁化性能。

磁记录介质要求能够长期保存信息，所以常常采用永磁材料；磁头材料与磁介质材料不同，它是信息输入输出的转换器，所以常用软磁材料。这两种材料磁性能上的主要差别在于磁滞回线不同，图 3-26 (a) 和 (b) 分别为磁头材料和磁记录材料典型的磁滞回线<sup>[37]</sup>。

对于磁头要求有较高的电磁变换效率，即在写入时磁头要能使微弱的电信号尽可能地产生强的磁场；当信号截止时不应有剩磁；在读出时能拾取微弱磁通，并转换成较大的电信号，即有较高的灵敏度<sup>[38]</sup>。因此，要求磁头材料有图 3-26 (a) 所示的磁滞回线，矫顽力  $H_c$ 、剩磁  $M_r$  以及矩形比  $M_r/M_s$  都要小，曲线几乎通过原点。

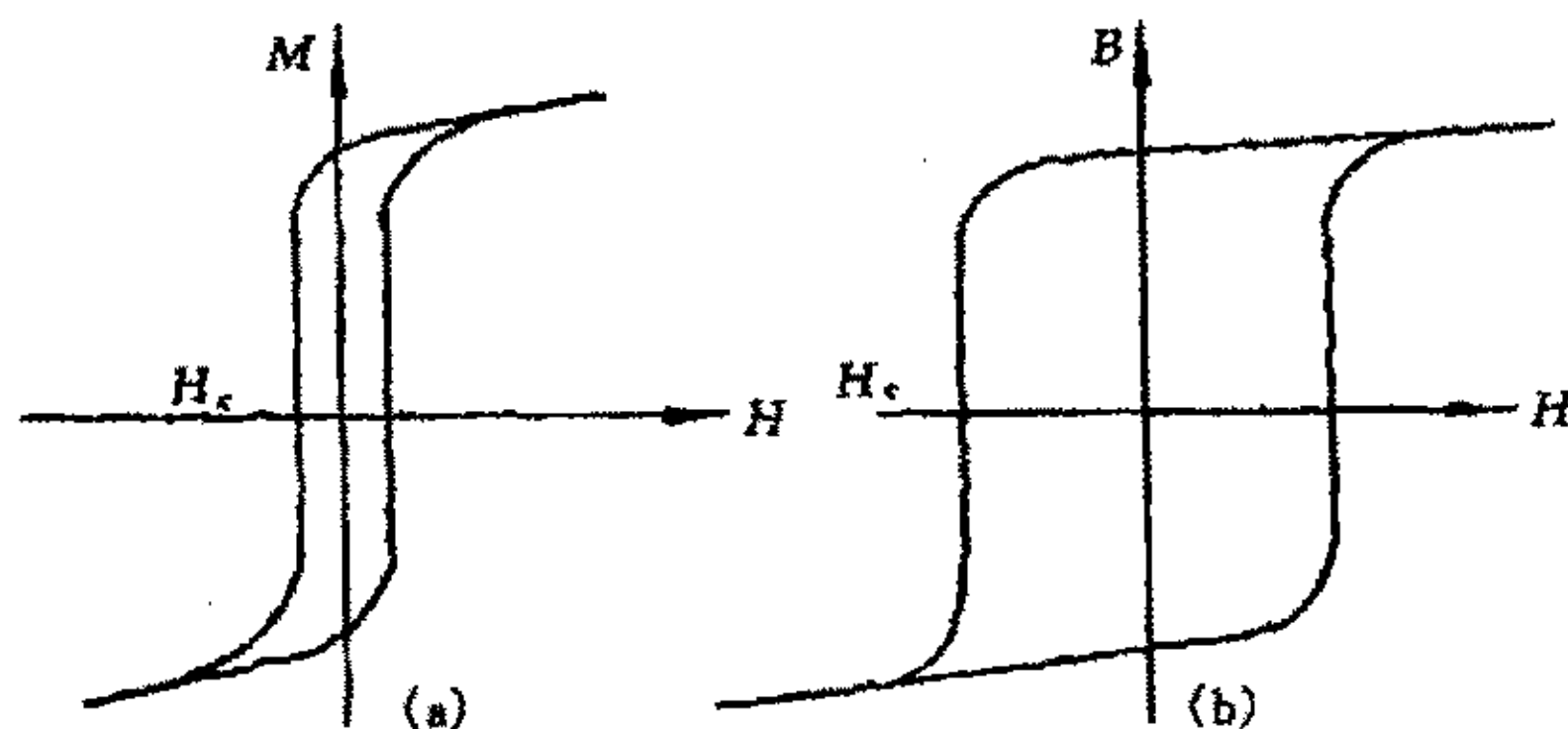


图 3-26 磁头 (a) 和磁记录介质 (b) 材料的磁滞回线<sup>[37]</sup>

Fig3-26 Magnetization curve of magnetic core and magnet-memorized material

#### 3.8.1 Cu/Co 纳米多层膜的磁滞回线

如前所述铜层厚度为几个纳米时，相邻磁层在无外加磁场时由于耦合作用随铜层厚度变化交替呈反平行、平行排列。其磁滞回线分别如图 3-27a, b 所示。从图中可以看出，两样品的矫顽力都非常小，分别为 49.749Oe, 56.216Oe，而样品 a 的剩磁  $M_r$  及矩形比  $M_r/M_s$  都要明显小于样品 b，更适合作为磁头材料。即多层膜相邻磁层在无磁场作用时反平行排列不仅有利于获得更大的 GMR 值，而且使样品的磁性能满足磁头材料的要求。

然而为了能够在实际中应用，还需要进一步降低多层膜的矫顽力、剩磁比。多层膜的 GMR 值可高达 14%，远远大于已经广泛投入应用的各向异性磁电阻材料（一般为 3~4%）。一旦其剩磁比、矫顽力能够满足要求，必将给磁记录领域带来革命性的变化。

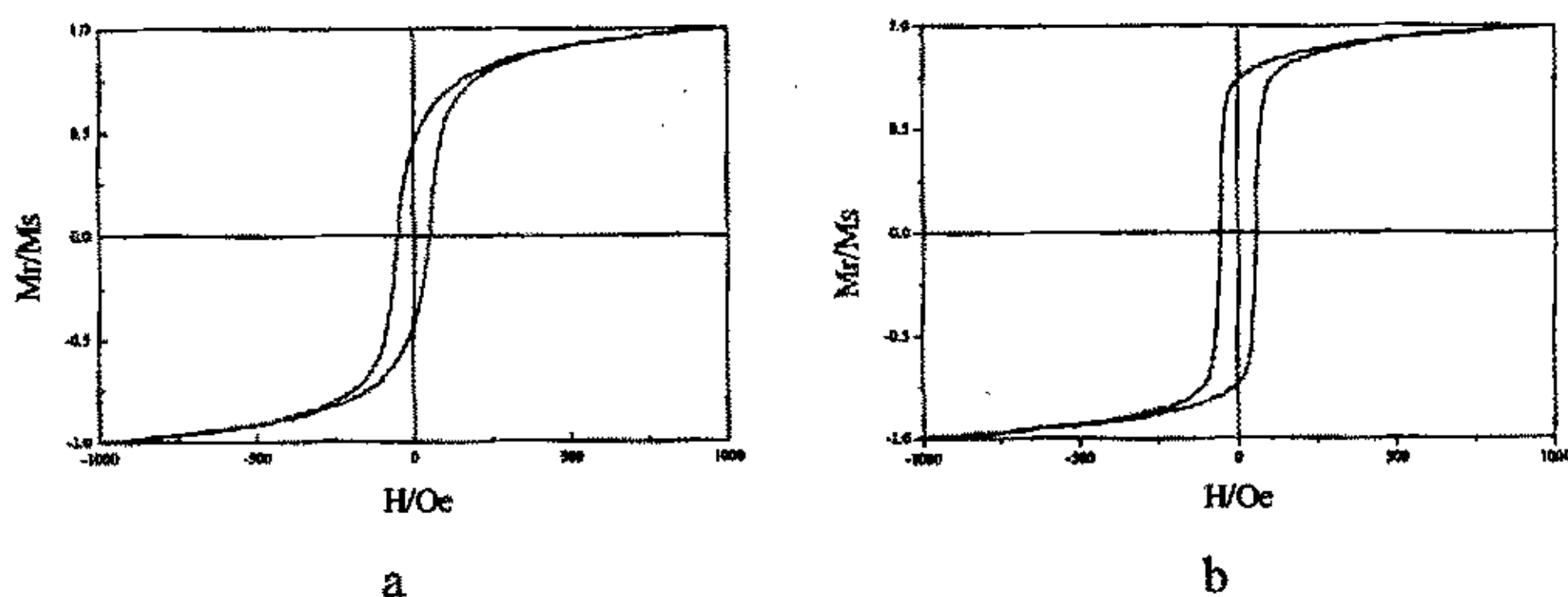


图 3-27 多层膜的磁滞回线

Fig3-27 Hysteresis curve of Cu/Co multilayers

## 第四章 结论

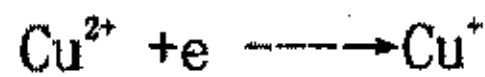
一、采用双脉冲控电位法在  $p$  型单晶硅 (111) 上电沉积出不同调制波长的 Cu/Co 纳米多层膜。

二、SEM 测试表明多层膜断面层状结构清晰连续, 各子层厚度均匀。

三、多层膜调制波长为 20~160nm 时, 镀层呈外延生长, 随调制波长的减小, 外延生长越来越明显。调制波长小于 20nm 时, XRD 谱图出现卫星峰, 表明多层膜形成了超晶格结构。

四、XRD 测试结果表明, 随着 Cu 的沉积电位负移, 多层膜 (111) 面的取向系数逐渐减小; 随着 Co 沉积电位的负移, 多层膜 (111) 面的取向系数逐渐增大。

五、采用循环伏安法研究了 Cu/Co 多层膜的沉积机理, 初步判定在镀液中  $\text{Cu}^{2+}$  的还原分为两步:



$\text{Co}^{2+}$  的还原为一步进行:



六、控制铜层、钴层厚度比为 2: 1, 调制波长小于 30nm 时, 多层膜 GMR 效应随  $\lambda$  减小而增大, 至调制波长小于 8nm 时 GMR 不再随  $\lambda$  规则变化, 而随各子层厚度呈不同的变化趋势: 随铜层厚度的增大, GMR 值呈周期性振荡, 在 1.3nm、2.8nm、3.5nm 处出现极值; 控制铜层厚度为 3.5nm, GMR 值随 Co 层厚度的减小而增大, 至小于 0.8nm 时则无明显的 GMR 效应。

七、随周期数的增大和铜、钴沉积电位的负移, 多层膜 GMR 值逐渐增大。当  $\varphi_{\text{Cu}} = -0.6\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Co}} = -1.1\text{V}$ ,  $\delta_{\text{Cu}} = 3.5\text{nm}$ ,  $\delta_{\text{Co}} = 2\text{nm}$ ,  $N = 300$  时, 多层膜 GMR 高达 14%。

八、采用双电流模型解释了多层膜 GMR 效应出现的原因, 并结合磁滞回线测量结果对这一理论进行了初步的证明。

## 参考文献

- 1.张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构, 北京: 科学出版社, 2001, 6~7
- 2.严东生, 纳米材料的合成与制备, 无机材料学报, 1995, 10(1): 1~6
- 3.九米道之, 三宅猛司, 铜・ニッケル多层膜合金めっきの開発, 镀金の世界, 80
- 4.Yang c.c, Pulsed Electrodeposition of Cu/Ni multilayers on a rotating Disk Fullerton, Phys, Rev. Let, 1992, 68: 809~813
5. Cohen U., Koch F. B., and Sard R., Electroplating of Cultic Multilayered Alloy (CMA) Coatings, J. Electrochem.Soc., 1983, 130(10): 1987~1995
- 6.俞敬贤, 陈永言, 黄清安等, 电化学制备 Ni-Cu/Cu 超晶格多层膜, 武汉大学学报, 1998, 44(6), 700~702
7. J. P. Celis, P. Cavallotti, J.Machado Da Silva, A. Zielonka, The Future for Electroplating Electromagnetic Materials in Microelectronics, Trans. IMF., 1998, 76(5): 163~170
8. Mark W V, Charles W T., A mathematical model for the periodic electrodeposition of multicomponent alloys., J Electrochem Soc, 1985, 132(6): 1298~1302
9. Menezes S, Anhderson D. P, Wavelength-Property Correlation in Electrodeposited Ultrastructured Cu-Ni Multilayers, J. Electrochem.Soc., 1990, 167(2): 440~445
10. Ogden C., Tench D., White J., Rotating Cylinder Method for Precise Tensile Testing of Electrodeposits, Plating and Surface Finishing, 1980, 11(1): 50~53
- 11 Foecke T., Lashmore D. S., Mechanical Behavior of Compositionally Modulated Alloys, Scripta Metallurgica at Meriafia, 1992, 12(3): 651~665
- 12 Koji Kudo, Koichi Kobayakawa, Yuichi Sato, Preparation of multilayered Co/Pd nanostructure films by electroplating and there magnetic properties, Electrochemica Acta, 2001, 47(2): 353~357
- 13 钟智勇, 张怀武, 刘颖力等, 巨磁阻抗效应的研究进展, 功能材料, 2001, 32(1): 16~18



- 14 Falicov L. M., Metallic Magnetic Superlattices, *Physics Today*, 1992, 10 (1) : 46~50
- 15 Flevaris NK., Logothetidis S., Optical Anisotropy in Compositionally Modulated Cu-Ni Films by Spectroscopic Ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 50 (22) : 1544~1550
- 16 过壁军, 冯则如, 邓龙江, 磁性薄膜与磁性粉体, 成都: 电子科技大学出版社, 1994, 86~88
- 17 翟宏如, 鹿牧, 赵宏武等, 多层膜的巨磁电阻, *物理学进展*, 1997, 17 (2) : 159~179
- 18 Yang C C., Pulsed Electrodeposition of Copper/Nickel Multilayers on a rotating Disk Electrode, *J Electrochem Soc*, 1995, 142(9): 3040~3043
- 19 Despic A R, Trisovic T L, Transition Layer Thickness in Microlaminar Deposits, *J Appl Electrochem*, 1993, 23 (3) : 662~668
- 20 Sudipta R, Landolt D., Effect of off-time on the composition of pulse-plated Cu-Ni Alloys, *J Electrochem Soc*, 1995, 142(9): 3021~3025
- 21 Mark W V, Charles W T., A Mathematical Model for the Periodic Electrodeposition of Multicomponent Alloys, *J Electrochem Soc*, 1985, 132(6): 1298~1300
22. Yukimi Jyok, Satoshi Kashiwabara, Yasunori Hayashi, Preparation of Giant Magnetoresistance Co/Cu Multilayers by Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc*, 1997, 44(1): 5~8
23. Gyana R. Pattanaik, Dineshk Pandya, Subhash C. Kashyap, Giant magnetoresistance in Cu-Co films electrodeposited on n-Si, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 234(2): 294~298
24. E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, Electrodeposited cobalt and copper thin films on ITO substrata, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2001, 517(1): 63~68
25. H. El Fany, K. Rahmouni, M. Bouanani, Structural properties of electrodeposited Co/Cu multilayers, *Thin Solid Films*, 1998, 318(2): 227~230
- 26 L. Wang, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, Growth mechanism and structure of electrodeposited Cu/Ni multilayers, *Thin Solid Films*, 1995, 261 (2) : 160~167

- 27 L. Seligman, M.L. Sartorelli, A.A. Pasa, Co/Cu Spin valves electrodeposited on Si, *J of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 226 (1) : 752~753
- 28 G. Nabiyouni, W. Schwarzacher, Disappearance and return of GMR on annealing electrodeposited multilayers, *J of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 198 (1) : 116~118
- 29 周绍民等, 金属电沉积, 上海: 上海科学技术出版社, 1982, 254~255
- 30 Finch G. I. And Sun C. H., *Trans. Faraday Soc*, 1937, 33: 564
- 31 Menzies I.A. and Ng C. S., *Trans. Inst. Metal Finishing* , 1969, 47 : 156
- 32.G. Gladyszewski, S. Labat, p. Gergaud, Structure characterization of metallic multilayers by symmetric and asymmetric X-ray diffraction, *Thin Solid Films*, 1998, 319 (1) : 78~80
- 33.材料大辞典, 师昌绪主编, 北京: 化学工业出版社, 1994, 79~80
- 34.Lashwore D. S., Dariel M. P., Electrodeposited Cu-Ni Textured Superlattices, *J. Electrochem Soc.*, 1998, 135(5): 1218~1221
- 35 Zongzhi Zhang, Wu Zhang, Guoxiang Zhang, Effect of preferred orientation on GMR and saturation field in Co/Cu multilayers, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 198(1): 49~51
- 36 薛江云, 吴继勋, 杨德钧, 电沉积 Cu/Co 纳米多层膜的机理研究, *电化学* 1977, 4 (3) : 401~407
- 37 曾跃, 姚素薇, 电镀磁性镀层, 天津: 天津大学出版社, 1999.22~23

## 作者在攻读硕士学位期间发表的论文

- 1 电化学法制备 Cu/Co 纳米多层膜及其表征, 电镀与涂饰, 2002, 21 (5), 1-3
- 2 在 si(111)上电沉积 Cu/Co 超晶格多层膜及其巨磁电阻效应, 第七届全国电镀与精饰学术年会, 2002, 10, 武汉
- 3 金属纳米多层膜与多层纳米线的电化学制备及其表征, 物理化学学报, 已收录
- 4 单晶 Si 上电沉积 Cu/Co 纳米多层膜及其巨磁电阻效应, 化工学报, (投稿中)

## 致 谢

本论文是在我的导师姚素薇教授的亲切指导下完成的。在硕士生期间，导师从学习、生活、工作各方面给予我无微不至的关怀和帮助。导师严谨的治学态度，诚挚豁达的待人处世态度，实事求是的工作态度都给我留下深刻的印象，在此向导师表示诚挚的谢意。

本实验室的张卫国、王宏智两位老师对本论文的完成倾注了大量的心血。两位老师宽广的知识面，一丝不苟、兢兢业业的工作作风，乐观开朗的生活态度都给我留下深刻的印象。在此，向张老师、王老师表示感谢。实验室的博士生刘恒权、赵洪英、迟广俊，硕士生刘利军、班春梅、赵培忠、谢阳都对作者的实验工作给予了大力支持和力所能及的指导和帮助。另外，98级本科生董大为参加了本论文的部分实验工作，在此一并感谢。

赵瑾

2002年12月