

CARACTERIZACIÓN DE MULTICAPAS Fe/Cu ELABORADAS MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN

J.T. Corredor^{a*}, C.E. Rojas^{a,b}, G.A. Jorge^c

^aLaboratorio de Física de Superficies, Centro de Física Experimental del Sólido.

^b Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Mitsuo Ogura"

^cLaboratorio de Electroquímica, Centro de Equilibrios en Solución.

Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

*Autor de correspondencia, E-mail: jcorredor@fisica.ciens.ucv.ve

Recibido: Octubre 2009. Aprobado: Diciembre 2009.

Publicado: Enero 2010.

RESUMEN

Se elaboraron multicapas Fe/Cu con diferentes espesores de capa, mediante electrodeposición usando la técnica del baño doble bajo control potencioestático. La caracterización de las multicapas se llevó a cabo por Espectroscopía de Electrones Auger e imágenes de electrones secundarios de las huellas de decapado dejadas por el bombardeo iónico. Las huellas de decapado muestran anillos concéntricos alternados, claros y oscuros, cuya composición elemental, de acuerdo al análisis Auger, está constituida por Fe y algo de O en los anillos oscuros y por Cu y Fe en los anillos claros. La aparición de la señal Auger de Fe en los anillos claros correspondientes a las capas de Cu, probablemente ocurre por la difusión de átomos de Fe hacia el interior de las capas de cobre a través de las porosidades presentes en las mismas, en el rango de espesores estudiado.

Palabras claves: electrodeposición, multicapas Fe/Cu, Espectroscopía de Electrones Auger.

CHARACTERIZATION OF Fe/Cu MULTILAYERS PREPARED BY ELECTRODEPOSITION

ABSTRACT

Fe/Cu Multilayers with different thicknesses have been prepared by electrodeposition using the dual bath technique under potentiostatic control. The characterization of the multilayers was carried out using Auger Electron Spectroscopy and secondary electron images of the footprints left on the samples by Ar bombardment. These footprints showed concentric alternating dark and bright rings whose elementary composition, according Auger analysis, consisted of Fe and some O in the dark rings and Cu and Fe in the light ones. The appearance of the Fe Auger signal in the bright rings corresponding to the Cu layers, probably occurs by the diffusion of Fe into the Cu layers through the pores present in the same, present in the range of thicknesses being studied.

Keywords: Electrodeposition, Fe/Cu multilayers, Auger Electron Spectroscopy.

INTRODUCCION

Las multicapas magnéticas formadas por sucesivas capas de metales ferromagnéticos (metales de transición o aleaciones) y metales no magnéticos, son de gran interés para los investigadores por sus aplicaciones como micromagnetos en sistemas microelectromecánicos en el campo del almacenamiento de datos con alta densidad. Estos sistemas se han venido preparando por métodos físicos tales como la deposición térmica (TD), también

conocida como deposición física de vapor (PVD), la deposición por láser pulsado (PLD) y el crecimiento epitaxial por haz molecular (MBE). Sin embargo, la electrodeposición constituye un método alternativo para producir tales sistemas, el cual es especialmente atractivo debido a su bajo costo, condiciones de operación moderadas (presión atmosférica y temperatura cercana a la ambiente), bajos requerimientos de energía, velocidades rápidas de deposición y a su capacidad para

manipular geometrías complejas. Además, las propiedades de los materiales electrodepositados pueden ser ajustadas controlando la composición de la solución y los parámetros de deposición. La electrodeposición de multicapas metálicas de dos componentes se puede llevar a cabo usando tanto la técnica del baño simple (SBT), método en el cual se utiliza una sola celda, con un electrolito contentivo de los iones de los dos metales, como la técnica del baño doble (DBT), en la cual se usan dos celdas, con electrolitos diferentes para cada uno de los dos componentes metálicos deseados. En este último método el sustrato se transfiere secuencialmente entre las dos celdas, depositándose en cada una un solo metal. La DBT requiere cuidadosos enjuagues antes de cada etapa de deposición para evitar la contaminación de los electrolitos y la pasivación de la superficie metálica depositada pero permite la deposición de capas alternadas de metales puros, mientras que en la SBT siempre una de las capas contiene los dos metales.

Hasta ahora no se había usado la DBT para elaborar multicapas Fe/Cu y solamente tres investigaciones [1,2,3] han reportado la electrodeposición de este sistema usando en todos los casos la SBT. Intrater y Halom [1] depositaron multicapas Fe/Cu ensayando con dos electrolitos, uno de sulfato y otro de sulfato-cloruro, aplicando pulsos de potencial. Estos autores mencionan la posible disolución del hierro cuando el potencial variaba para aplicar el pulso de potencial requerido para la electrodeposición del Cu. De acuerdo a ellos, dicha disolución es menor cuando se usa el electrolito sulfato-cloruro. Fedosyuk y colaboradores [2] investigaron las propiedades de las multicapas Fe/Cu electrodepositadas a partir de un baño de sulfato aplicando pulsos de corriente pero no reportaron la disolución de hierro. En 1999, S. Dubois y colaboradores [3] electrodepositaron multicapas Fe/Cu a partir de un baño de sulfato usando pulsos de potencial. En su estudio indicaron que lograron disminuir la disolución de Fe y la formación de

hidrógeno seleccionado el pulso de potencial adecuado para la descarga del Cu.

La desventaja que presenta la SBT para elaborar multicapas es que no se pueden obtener todas las capas como depósitos de metales puros ya que es inevitable la codeposición de ambos metales cuando el potencial se varía para depositar al metal menos noble, es decir, al metal que se reduce a un potencial de electrodo más negativo.

En este trabajo hemos caracterizado mediante imágenes de electrones secundarios y Espectroscopía de Electrones Auger la composición elemental de dos multicapas de composición nominal a) 3[Cu (70 nm)/Fe(90 nm)/Cu] y b) 3[Cu(16 nm)/Fe(10 nm)/Cu], las cuales fueron elaboradas mediante electrodeposición bajo control potencioestático empleando la técnica del baño doble.

MATERIALES Y MÉTODOS

Electrodeposición de las multicapas

Las multicapas fueron depositadas sobre la superficie de una placa de cobre policristalino, laminada sobre un sustrato aislante, de las usadas en Electrónica para hacer circuitos impresos. Antes de llevar a cabo la electrodeposición, las placas de cobre fueron pulidas con alúmina de diferente tamaño de grano hasta alcanzar un brillo especular. Los residuos de alúmina fueron retirados de la superficie pulida, introduciendo los sustratos en agua tridestilada y colocándolos en un baño de ultrasonido durante 20 minutos. Sobre la placa de cobre pulida se pegó cinta adhesiva para limitar a 0,5 cm² el área de cobre expuesta para la electrodeposición.

Los electrolitos se prepararon con agua tridestilada y con reactivos de grado analítico. La composición de los baños electrolíticos empleados para la electrodeposición de las películas de Fe y Cu se lista en la tabla I.

En el electrolito usado para la electrodeposición de Fe se añadió cloruro de sodio como electrolito inerte. Las demás sustancias empleadas como aditivos se agregaron al baño considerando el papel mostrado cuando se han empleado en la electrodeposición de películas delgadas de metales del grupo del hierro y sus aleaciones. El ácido bórico ha mostrado estabilizar el pH y reducir la formación de hidrógeno en el caso del níquel [4]. El ácido cítrico se ha usado para limitar la oxidación de los iones ferrosos en la electrodeposición de películas magnéticas de CoNiFe y la sacarina de sodio se ha empleado como agente nivelante en la electrodeposición de películas delgadas de hierro [5] y de aleaciones de metales del grupo del hierro [6,7].

Tabla 1. Composición de los electrolitos empleados en la elaboración de las películas de Fe y de Cu.

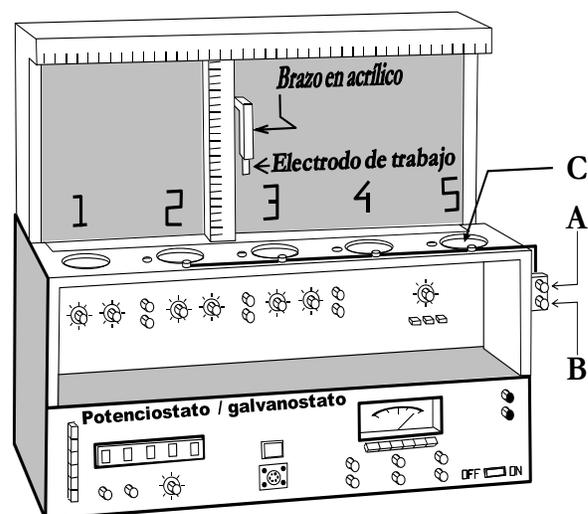
<i>Metal a depositar</i>	<i>Composición del Electrolito</i>	
	<i>sustancia</i>	<i>concentración</i>
Fe	Sulfato de amonio ferroso	7 mM
	Acido bórico	130 mM
	Citrato de sodio	12 mM
	Cloruro de Sodio	170 mM
	Sacarina de sodio	2,5 g/L
Cu	Sulfato de cobre (II)	17 mM
	Acido cítrico	83 mM

Se utilizó la técnica de voltametría lineal para determinar el potencial de deposición del Fe y del Cu en los electrolitos mencionados. La caracterización electroquímica se llevó a cabo usando una celda de baño simple constituida por el electrodo de trabajo, una lámina de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, .

Para elaborar las multicapas Fe/Cu, se empleó una celda electrolítica de baño doble, diseñada en nuestro laboratorio, la cual posee un brazo mecánico con control computarizado para trasladar el sustrato entre los baños. El sustrato constituye el electrodo de trabajo y está conectado a un potencióstato/galvanostato marca

Princeton Applied Research, modelo 273A. Como electrodo de referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl. Cuando se usó la lámina de Cu como electrodo de trabajo, ésta era inmersa en el baño de Fe con el potencial aplicado para evitar la disolución del Cu y cada vez que una película de Cu era electrodepositada también era protegida catódicamente antes de entrar al baño electrolítico de Fe.

En la fig. 1 se muestra un esquema de la celda empleada y en la tabla II. se listan las condiciones de operación de las celdas empleadas para electrodepositar las películas de Fe y de Cu.



- (2,5) Posición para las celdas de los baños electrolíticos
- (3,4) Posición para las celdas con agua tridestilada
- (C) Soportes para las celdas
- (A) Conexión del electrodo de trabajo
- (B) Conexión del contraelectrodo

Fig. 1. Esquema de la celda electrolítica de baño doble empleada en la elaboración de las multicapas.

Caracterización de las multicapas

El análisis de la composición elemental de las multicapas se llevó a cabo mediante Espectroscopía de Electrones Auger en una Microsonda Auger de Barrido (SAM) marca JEOL, modelo 7810, utilizando un haz de electrones de 10 keV y 10 nA. Los electrodepositos estudiados fueron decapados a una tasa aproximada de

200 Å/min mediante bombardeo con un haz de iones de Argón de 3000 eV de energía cinética, con incidencia casi normal a la superficie de la muestra, siendo observada la huella producto del bombardeo mediante la adquisición de imágenes de electrones secundarios.

Tabla 2. Condiciones de operación de las celdas electrolíticas empleadas en la elaboración de las multicapas Fe/Cu.

Condiciones de operación	Celda para electrodepositar Fe	Celda para electrodepositar Cu
Voltaje aplicado	-1,3V	-1,7V
Temperatura del baño	25°C	25°C
pH del baño	3±0,1 (ajustado con H ₂ SO ₄)	5±0,1 (ajustado con CH ₃ COOH)
Tiempo de deposición Multicapa a	2 minutos	40 segundos
Tiempo de deposición Multicapa b	30 segundos	15 segundos
Contraelectrodo	Pt	Cu

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización electroquímica

El potencial de deposición de cada metal fue seleccionado a partir de las curvas de polarización catódica obtenidas del estudio voltamperométrico. Las Figuras 2 y 3 corresponden a las curvas de polarización catódica para la electrodeposición de Fe y Cu, respectivamente. Se puede observar que la descarga del Fe sobre Cu comienza a partir de -1,0 V mientras que la descarga del Cu sobre Fe ocurre a potenciales mucho más negativos, iniciándose a -1,3V.

Caracterización de las multicapas

Las figuras 4 y 5 muestran una serie de imágenes de electrones secundarios para las dos multicapas Fe/Cu sometidas a bombardeo iónico durante 25 minutos para la

multicapa a) 3[Cu (70 nm)/ Fe(90 nm)/Cu] (fig. 4) y durante 5 minutos para la multicapa b) 3[Cu(16 nm)/ Fe(10 nm)/Cu] (fig. 5). En ambas figuras la primera micrografía corresponde a la superficie de la capa externa de Cu, antes de proceder al decapado de la muestra. En la Fig. 4 las micrografías 2, 3 y 4 corresponden respectivamente a 10, 20 y 25 minutos de bombardeo sobre la muestra estática. Para lograr una incidencia casi normal del haz de iones, la muestra tuvo que ser inclinada 55 grados, lo que hace que la imagen de la huella aparezca alargada verticalmente y esté bien enfocada sólo a lo largo de la línea vertical central. A medida que progresa el decapado, el perfil gaussiano de intensidades en el haz de iones de Argón permite exponer

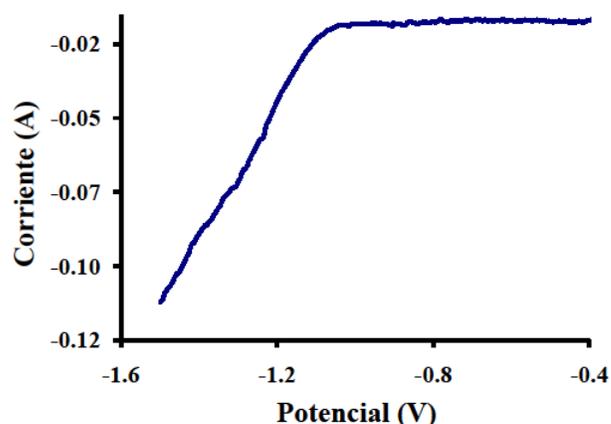


Fig. 2. Curva de polarización catódica para la electrodeposición de Fe/Cu.

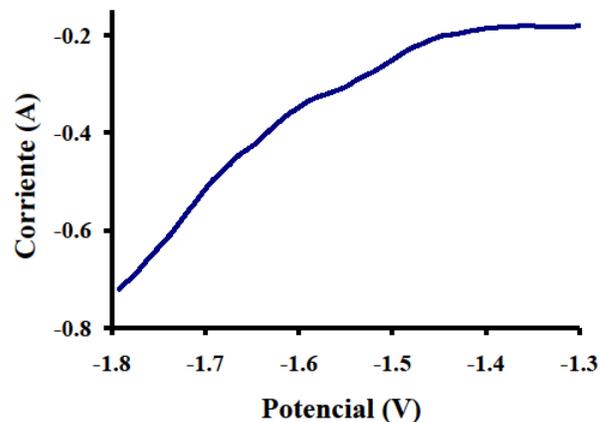


Fig. 3. Curva de polarización catódica para la electrodeposición de Cu / Fe.

en la huella parte de cada una de las capas, desde las cuales escapan electrones secundarios.

El contraste observado como bandas concéntricas alternadas, claras y oscuras, es producido por los electrones secundarios generados por los retrodispersados, los llamados electrones secundarios SE_{II} , y por lo tanto este mecanismo de contraste nos da información sobre el número atómico Z del elemento mayoritario que forma cada capa (capa oscura: Fe, capa clara: Cu). En la fig. 5, a partir de la segunda micrografía, cada imagen corresponde a la huella obtenida después de sucesivos períodos de decapado de un minuto de duración.

En este caso el bombardeo iónico se realizó mientras la muestra rotaba alrededor del punto de incidencia del haz de iones, lo que aumenta la simetría de la imagen. El contraste observado es menor debido a que el espesor de cada capa es mucho menor que en el caso anterior. Debido a su menor energía, los electrones secundarios son más sensibles a la región superficial pero la fracción de electrones secundarios SE_{II} depende del número de electrones retrodispersados generados, los cuales provienen de una región de mayor espesor que el de cada capa individual, lo que hace que el contraste en Z observado dependa indirectamente del espesor de las capas.

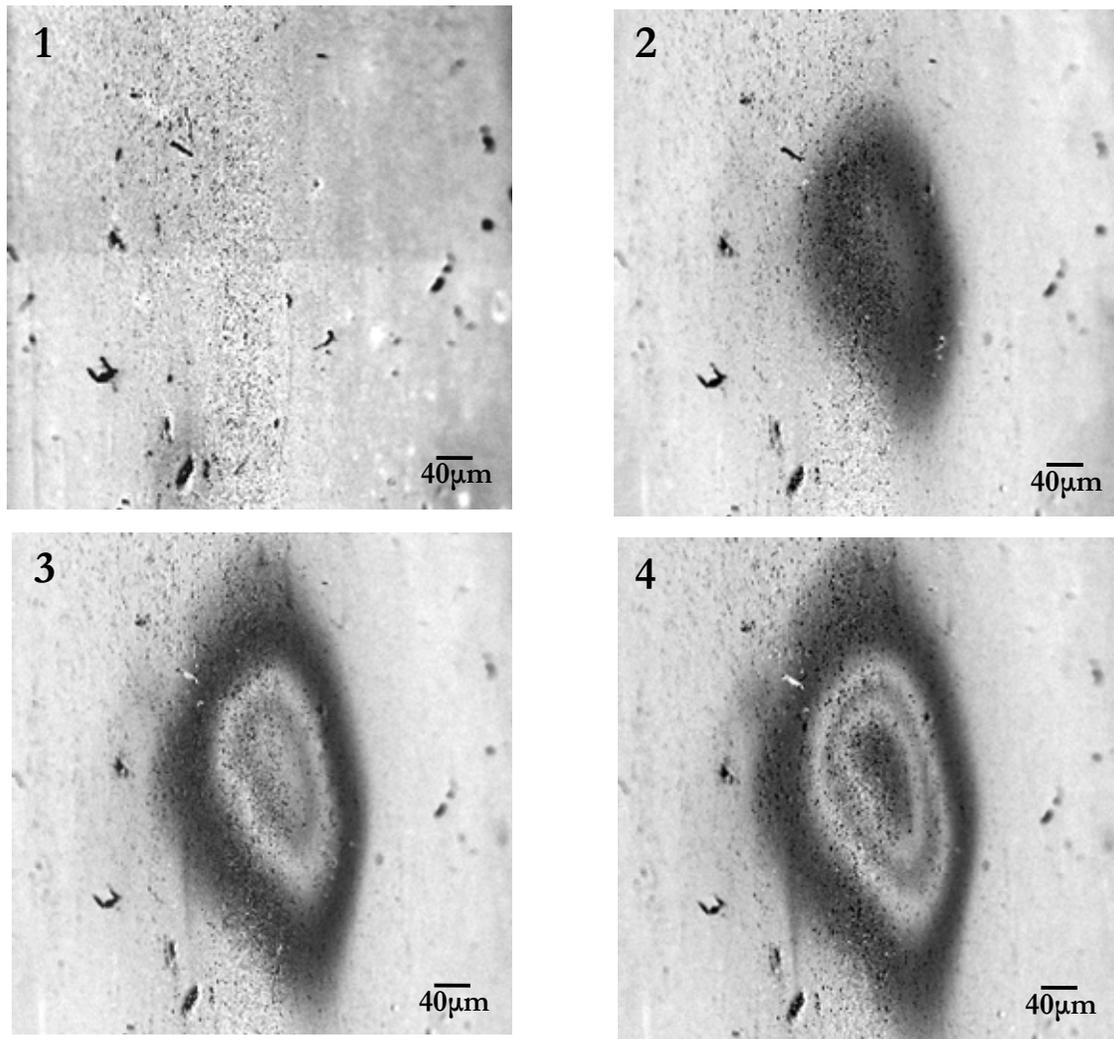


Fig. 4. Imágenes de electrones secundarios que muestran el efecto del bombardeo iónico sobre la multicapa a) $3[\text{Cu} (70 \text{ nm})/\text{Fe} (90 \text{ nm})/\text{Cu}]$. Tiempo de bombardeo en cada micrografía: 1) 0 s, 2) 10 min, 3) 20 min, 4) 25 min.

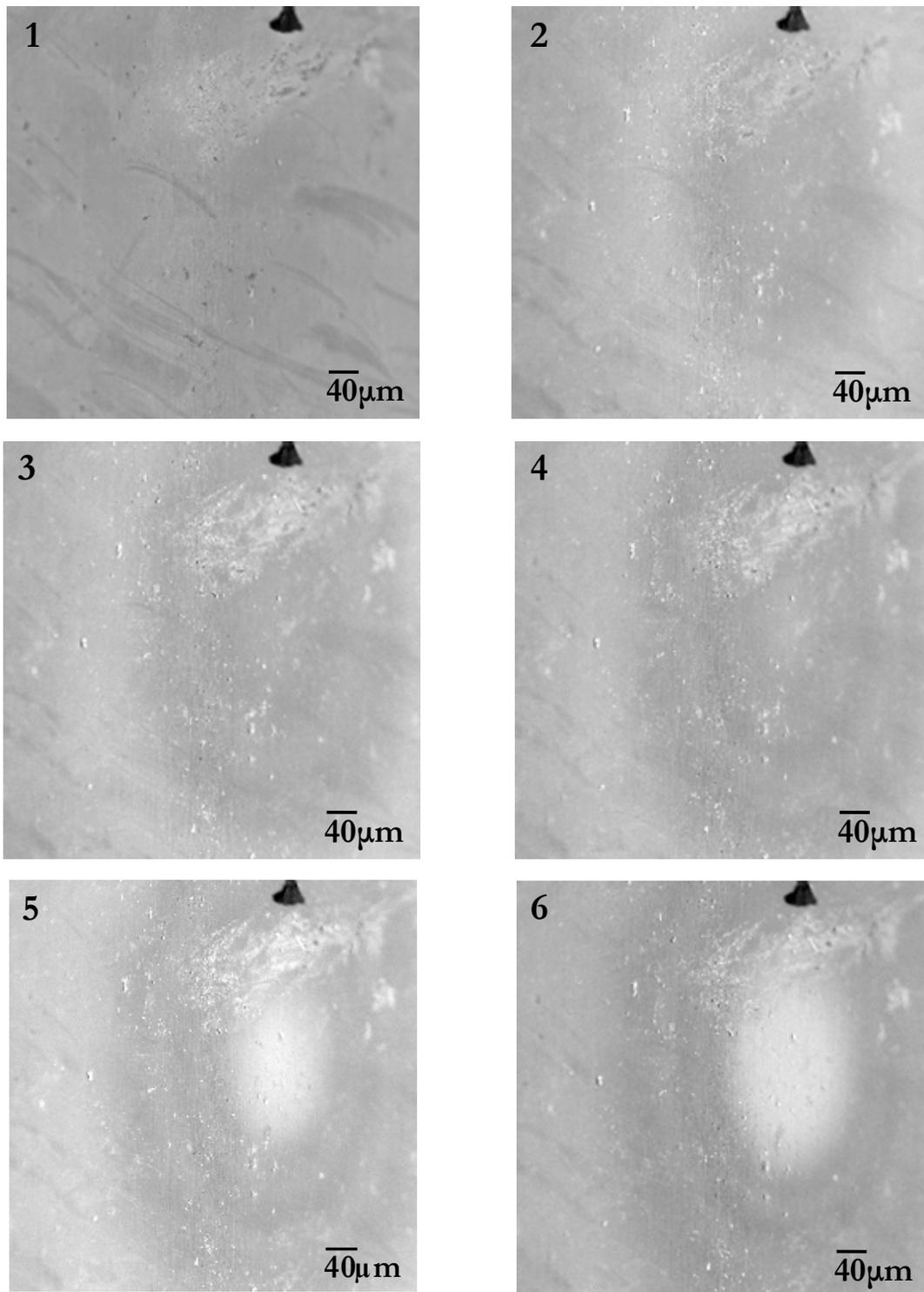


Fig. 5. Imágenes de electrones secundarios que muestran el efecto del bombardeo iónico sobre la multicapa b) 3[Cu (16 nm)/ Fe (10 nm)/Cu]. Tiempo de bombardeo en cada micrografía: 1) 0 s, 2) 10 min, 3) 20 min, 4) 25 min.

En las figuras 6 y 7 se muestran los espectros Auger obtenidos del análisis puntual de cada anillo observado en las imágenes finales de cada serie de micrografías. En el primer caso (fig. 6), correspondiente a la multicapa 3[Cu (70 nm)/ Fe(90 nm)/Cu] se usaron las señales Auger de alta energía (LMM), mientras que en el segundo caso (fig. 7), correspondiente a la multicapa 3[Cu(16 nm)/ Fe(10 nm)/Cu] se seleccionaron las señales Auger de baja energía (MNN) por ser éstas más sensibles a la región superficial.

La zona 7 señalada en la fig. 6 corresponde a la lámina de Cu utilizada como substrato. Como es de esperar, en los espectros Auger correspondientes a los anillos claros la señal dominante es la de Cu aunque también se detecta la señal de Fe. En los espectros Auger correspondientes a los anillos oscuros solamente se detecta la señal del metal Fe, junto con una pequeña señal de oxígeno.

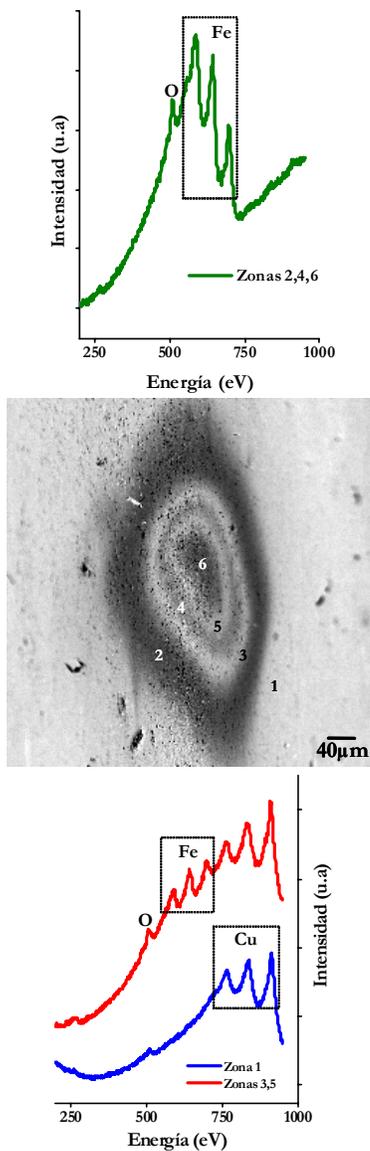


Fig. 6 Imagen de electrones secundarios de la huella de decapado de la multicapa 3[Cu(70 nm)/ Fe (90 nm)/Cu] y espectros Auger obtenidos para cada anillo.

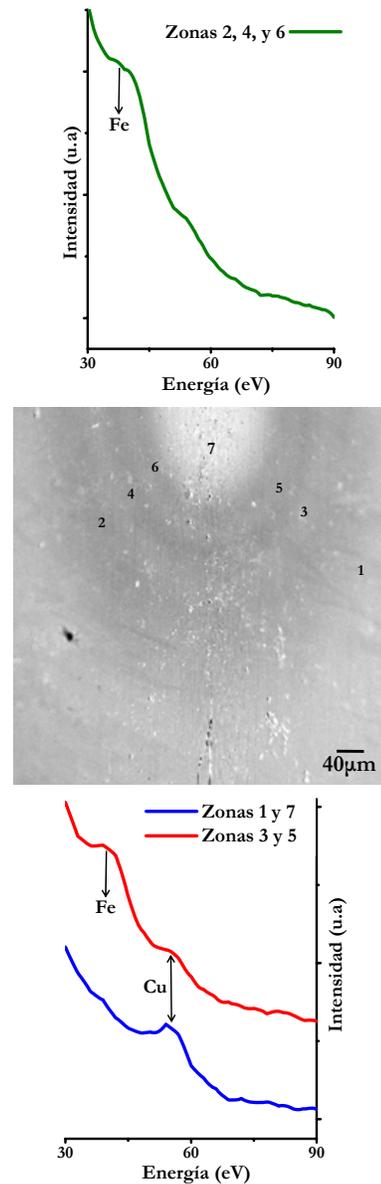


Fig. 7 Imagen de electrones secundarios de la huella de decapado de la multicapa 3[Cu (16 nm)/ Fe (10 nm)/Cu] y espectros Auger obtenidos para cada anillo.

La presencia de la señal de O en la capa de Fe probablemente es consecuencia de la exposición al aire que sufren los sustratos en la técnica DBT al ser transferidos de una celda a la otra. La aparición de la señal Auger de Fe en los anillos claros correspondientes a las capas de Cu, es más difícil de explicar, dado que no se utilizó la técnica SBT sino la DBT y además se realizaron con mucho cuidado los enjuagues del sustrato al ser transferido de una celda a otra, evitando la contaminación de los electrolitos. La espectroscopía de Electrones Auger permite identificar los elementos presentes en la región superficial de la muestra. Su sensibilidad a esta región es de unas pocas capas de átomos, es decir, menos de 1nm, por lo que al localizar el haz incidente en el centro de cada banda con un tamaño de sonda mínimo se descarta la posibilidad de detectar señales provenientes de las capas subyacentes a la que está siendo analizada.

Para encontrar una posible explicación podemos pensar en tres posibles mecanismos: a) difusión atómica de Fe en la red cristalina de Cu, b) implantación de átomos de Fe en las capas de Cu debido al efecto del bombardeo con iones de Argón y c) difusión de Fe a través de los poros de las capas de Cu si éstas no son totalmente compactas.

Consideramos que el mecanismo a) es improbable debido a que a la temperatura de trabajo el sistema Fe-Cu es inmiscible, al menos en muestras de volumen; de existir este proceso de difusión, también hubiésemos observado la presencia de Fe en la capa de Cu más externa. Una proposición de difusión del Fe fue considerada por A.J.A. Oliveira y colaboradores [8] para explicar los resultados del estudio magnético realizado a una multicapa Fe/Cu depositada mediante evaporación térmica. Estos autores suponen que ocurre interdifusión entre el Fe y el Cu en las interfaces, lo que conduce a

bajo valores de magnetoresistencia respecto a los valores esperados en ausencia de difusión.

El mecanismo b), de implantación, lo descartamos dado que, de ser importante también implicaría la implantación de átomos de Cu en las capas de Fe, lo cual no se observa en los espectros Auger.

Creemos entonces que la explicación estaría en el mecanismo c), es decir, que las capas de Cu electrodepositadas no son completamente compactas, sino que contienen porosidades no observables con la resolución de la técnica microscópica usada, dentro de las cuales penetra el Fe. Las capas de Fe resultarían ser más compactas por lo que no se observa la deposición de Cu dentro de las mismas.

CONCLUSIONES

Las imágenes de electrones secundarios de las huellas de decapado correspondientes a las multicapas Fe/Cu elaboradas, presentan contraste de número atómico Z debido a la detección de electrones secundarios tipo SE_{II} , es decir, electrones secundarios generados por los electrones retrodispersados. En estas imágenes se observan claramente dos tipos de zonas bien definidas, formadas por elementos de diferente número atómico, tal como se espera al usar el método del baño doble. Sin embargo, el análisis Auger indica la presencia de Fe en las capas de Cu, lo cual puede explicarse si estas últimas no son completamente compactas sino que contienen porosidades dentro de las cuales puede difundir el Fe. La ausencia de señales de Cu en las capas de Fe indicaría que, por el contrario, las capas de Fe resultan ser más compactas.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se llevó a cabo gracias al financiamiento recibido del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela a través de los proyectos N°. PG 03-11-4829-

2001 y N° PI 03-00-5634-2004, así como del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación a través del proyecto N° G-2005000449.

REFERENCIAS

- [1] Intrater R. And Yahalom J. (1993) "Electrochemical parameters for electrodeposition of compositionally modulated alloys of iron-copper" *Journal of Materials Science Letters*. 12:1549-1551.
- [2] Fedosyuk V. M. and Kasyutich O.I. (1997) *Functional materials*, 4, 2-8.
- [3] S. Dubois, E. Chassaing, J.L. Duvail, L. Piraux and M.G. Waals. (1999) "Preparation and characterization of electrodeposited Fe and Fe/Cu nanowires" *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. 96, 1316-1331.
- [4] Hoare J. (1997) "Boric acid as a catalyst in nickel plating solutions" *Journal of the Electrochemical Society*. 134, 3102-3103.
- [5] J. Zarpellon, H. F. Jurca, J.J. Klein, W.H. Schreiner, N. Mattoso, D. H. Mosca. (2007) "Electrodeposition of Fe thin films on Si (1 1 1) surfaces in the presence of sodium saccharin" *Electrochimica Acta* 53, 2002-2008.
- [6] F. Lallemand, L. Ricq, M. Wery, P. Berçot, J. Pagetti. (2004) "The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloys from sulfate electrolyte" *Applied Surface Science* 228, 326-333.
- [7] F. Lallemand, L. Ricq, P. Berçot, J. Pagetti. (2002) "Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of CoFe films" *Electrochimica Acta* 47, 4149-4156.
- [8] A.J.A. Oliveira, W.A. Oritz, D.H. Mosca, N. Mattoso, I. Mazzaro and W.H. Schreiner. (1998) "Magnetic irreversibility in Fe/Cu multilayers" *Journal of Physics: Condensed Matter* 11, 47-57.