

01 Структура и свойства покрытий Co–Ni–Fe, электролитически осажденных при воздействии рентгеновского излучения

© Н.Г. Валько¹, В.Г. Гуртовой²

¹ Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Белоруссия

² НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению, Минск, Белоруссия

E-mail: N.Valko@grsu.by

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2013 г.)

Изложены основные закономерности формирования электролитических сплавов Co–Ni–Fe при воздействии рентгеновского излучения. Обнаружены зависимости электрических и магнитных свойств от режимов осаждения и облучения. Рассмотрены причины изменения удельного электросопротивления и удельной намагниченности у облучаемых в процессе электроосаждения пленок, обусловленные изменением морфологии поверхности, элементного состава, уменьшением пористости и увеличением скорости электроосаждения под действием рентгеновского излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (Ф11ОБ-067).

1. Введение

В связи с широким применением в электронной технике тонкопленочных магнитных материалов особое значение приобретает получение гальванических сплавов на основе кобальта, которые наряду с высокими электрическими и магнитными характеристиками обладают повышенной прочностью и коррозионной стойкостью. Разработка новых способов модификации структуры и свойств гальванических сплавов кобальта является актуальной проблемой материаловедения [1,2].

Перспективным методом получения магнитных пленок с требуемыми свойствами является метод электролитического осаждения при воздействии рентгеновского излучения. В отличие от других методов модификации структуры и свойств гальванических осадков данный метод позволяет интенсифицировать скорость электроосаждения при условии постоянства состава электролита [3,4]. Действие рентгеновского излучения на электролит в ходе электрокристаллизации позволяет увеличивать диффузию в нем посредством возникновения продуктов радиолиза. Обладая высокой подвижностью, последние активизируют перемешивание электролита в объеме, способствуя не только уменьшению толщины диффузионного слоя, но и своевременной доставке разряжающихся ионов к поверхности катода, увеличивая тем самым массовый прирост вещества в единицу времени [5,6]. Интенсификация процессов электроосаждения обуславливает изменение не только защитных свойств покрытий, таких как пористость, прочность сцепления с основой, коррозионная стойкость, шероховатость, но и магнитных и электрических свойств, изменение которых связано со структурообразованием гальваноосадков. В настоящей работе представлены результаты исследо-

вания влияния рентгеновского излучения, действующего в процессе электроосаждения, на структуру и свойства пленок Co–Ni–Fe.

2. Методика эксперимента

Пленки осаждались на индифферентные алюминиевые подложки из электролита следующего состава: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 100 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 100 г/л, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 20 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л. Осаждение осуществлялось в течение 1 h в поле рентгеновского излучения ($P_{\text{exp}} \approx 100 \text{ kR/h}$). Источником рентгеновского излучения служила установка УРС 1.0. В рентгеновской трубке использовался молибденовый анод. Элементный состав и морфология поверхности сплавов исследовались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP с энергодисперсионным рентгеновским анализатором RÖNTEC. Исследования электропроводности выполнялись стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в температурном интервале от 7 до 300 К в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле различной напряженности. Во всем температурном интервале измерений точность определения температуры составляла не менее 1 К. Относительная погрешность определения электросопротивления не превышала 0.5%. Измерение толщин проводилось при помощи толщиномера МТЦ-3.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты исследования элементного состава пленок Co–Ni–Fe приведены в таблице. Анализ данных позволяет заключить, что на катоде кристаллизуются

Элементный состав (в процентах) сплавов Co–Ni–Fe, полученных при плотности катодного тока 1–3 A/dm²

Элемент	Режимы осаждения сплавов Co–Ni–Fe					
	Плотность катодного тока осаждения 1 A/dm ²		Плотность катодного тока осаждения 2 A/dm ²		Плотность катодного тока осаждения 3 A/dm ²	
	В поле рентгеновского излучения	Контрольные образцы	В поле рентгеновского излучения	Контрольные образцы	В поле рентгеновского излучения	Контрольные образцы
Co	82.3	78.3	79.2	77.7	78.0	76.0
Ni	8.0	6.9	13.4	12.7	15.3	14.5
Fe	9.7	14.7	7.4	9.5	6.7	9.5

осадки, в которых концентрация кобальта значительно выше, чем концентрации никеля и железа, что может быть связано с тем, что катодная поляризация кобальта выражена несколько слабее, чем у никеля при достаточно близких стандартных потенциалах. При этом чем ниже плотность тока, тем выше содержание кобальта в сплавах, т.е. с увеличением плотности катодного тока при электролизе происходит смещение потенциала восстановления в электроотрицательную сторону, что приводит к увеличению доли тока, идущего на выделение никеля. Вследствие этого элементный состав сплавов Co–Ni–Fe, полученных при плотности катодного тока 3 A/dm², отличается пониженным содержанием кобальта, железа и повышенной концентрацией никеля по сравнению со сплавами Co–Ni–Fe, осажденными при плотности тока 1 A/dm².

Обнаружено, что в поле рентгеновского излучения осаждаются сплавы Co–Ni–Fe с содержанием кобальта выше, чем у контрольных образцов. Увеличение концентрации кобальта при облучении связано прежде всего с тем, что аномально подвижные продукты радиолитического распада, появление которых обусловлено действием рентгеновского излучения, вследствие интенсивного перемешивания снимают диффузионные ограничения, оказывающие влияние в первую очередь на электроположительные компоненты электролита [3]. Изменение элементного состава пленок Co–Ni–Fe, осажденных при облучении, возможно, вызвано формированием комплексных металлических кластеров, в образовании которых в первую очередь участвуют ионы железа, обладающие наибольшей электрохимической активностью среди металлов семейства железа, и ионы кобальта, потенциал которых несколько выше, чем у никеля.

Исследования микроморфологии поверхности пленок Co–Ni–Fe показали, что для контрольных пленок характерно направление роста кристаллических зерен перпендикулярно плоскости подложки. Зерна вытянуты вдоль фронта кристаллизации, присутствуют как хорошо ограниченные зерна, так и зерна, имеющие овальную форму. Под действием рентгеновского излучения кристаллизуются пленки Co–Ni–Fe с измененным преимущественным направлением роста кристаллических

зерен по сравнению с контрольными образцами. Из рис. 1 видно, что преобладающее число зерен в пленках, сформированных в условиях рентгеновского облучения, ориентировано параллельно плоскости подложки и имеет игольчатую форму. На зернах отчетливо видны их слои роста. Все это указывает на то, что рентгеновское излучение оказывает сильное ориентирующее влияние на кристаллические зерна тройных сплавов Co–Ni–Fe.

Рентгеновский фазовый анализ показал, что сплавы Co–Ni–Fe являются двухфазными системами и пред-

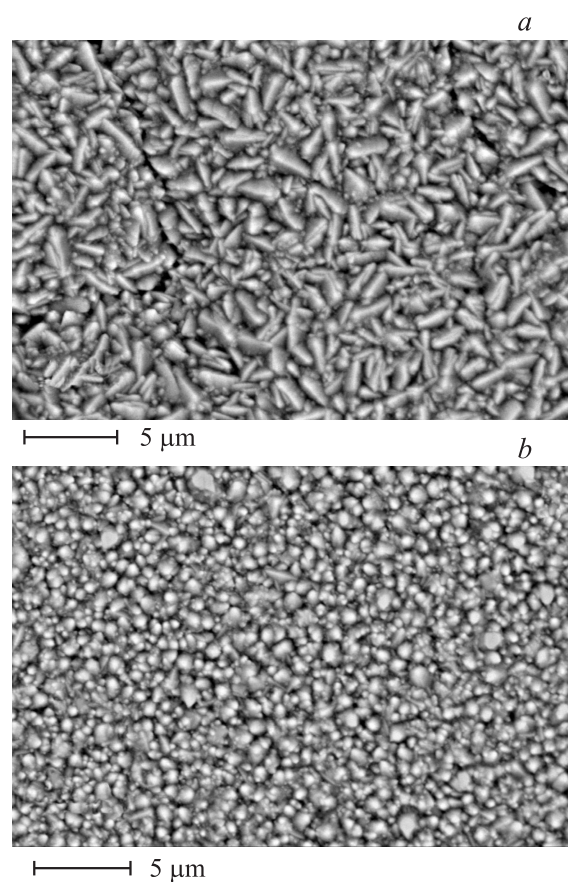


Рис. 1. Морфология пленок поверхности Co–Ni–Fe, полученных при плотности тока 2 A/dm². *a* — образцы, полученные при воздействии излучения, *b* — контрольные образцы.

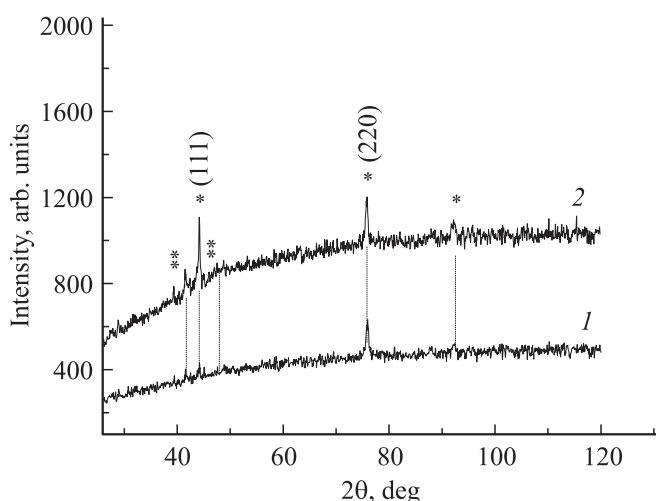


Рис. 2. Участки дифрактограмм сплавов Co–Ni–Fe, осажденных при плотности тока 2 A/dm^2 . 1 — контрольные образцы, 2 — образцы, электроосажденные при воздействии рентгеновского излучения. Звездочкой обозначена α -фаза, двумя звездочками — γ -фаза.

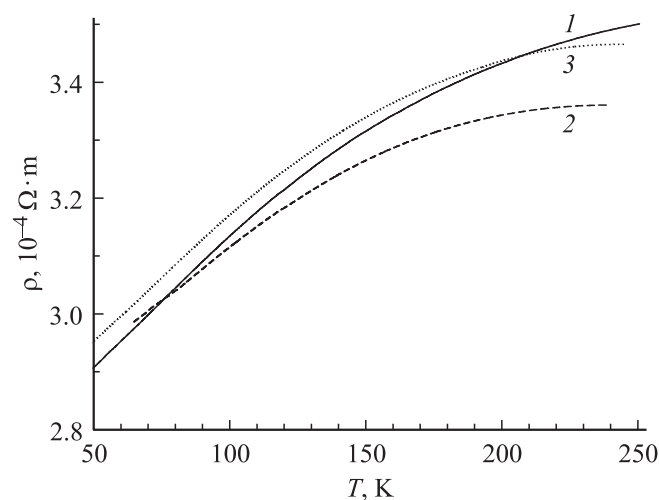


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов Co–Ni–Fe, электроосажденных без воздействия рентгеновского излучения при плотностях катодного тока 1 (1), 2 (2) и 3 A/dm^2 (3).

ставляют собой смесь интерметаллических соединений на основе кобальта с ОЦК- и ГЦК-решетками. Из рис. 2 видно, что для контрольных сплавов Co–Ni–Fe характерна преимущественная ориентация роста (220) (Co, $d = 1.2498 \text{ \AA}$). На дифрактограммах пленок Co–Ni–Fe, осажденных при воздействии рентгеновского излучения, наблюдается перераспределение интенсивности текстурных максимумов, свидетельствующее об изменении преимущественной ориентации кристаллических зерен вдоль направления (111).

Изменения микроструктуры сплавов Co–Ni–Fe, происходящие при воздействии рентгеновского излучения

на электрохимическую систему в процессе их осаждения, должны приводить к соответствующему изменению магнитных и электрических характеристик.

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов Co–Ni–Fe, электроосажденных без рентгеновского излучения, в интервале температур 50–250 К. Видно, что при низких температурах удельное электросопротивление пленок, осажденных при плотностях тока 1, 2, 3 A/dm^2 , практически одинаково. С увеличением температуры наблюдается резкий рост удельного сопротивления всех исследуемых образцов, что связано с возрастанием амплитуды тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке, а также с уменьшением рассеяния электронов на различного рода дефектах кристаллической решетки.

С ростом температуры также становится заметной разница в значениях удельного электросопротивления пленок, осажденных при различных плотностях катодного тока электролиза: увеличение плотности катодного тока приводит к уменьшению сопротивления пленок. Такое уменьшение сопротивления может быть связано с уменьшением концентрации кобальта и возрастанием никеля в сплавах Co–Ni–Fe вследствие смещения потенциала восстановления металлов в отрицательную область при увеличении плотности тока электролиза, а также с менее развитой геометрией поверхности пленок, осаждаемых при малых плотностях катодного тока [7].

На рис. 4 показаны температурные зависимости удельного сопротивления сплавов, полученных при токе 3 A/dm^2 под действием рентгеновского излучения, и контрольных образцов, осажденных без облучения. Как показывает анализ полученных зависимостей, электросопротивление у пленок, сформированных в поле

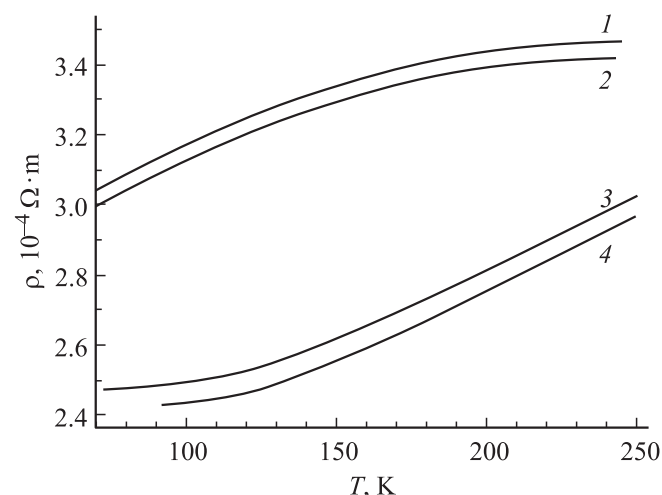


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов Co–Ni–Fe, электроосажденных при плотности катодного тока 3 A/dm^2 , без поля (1, 2) и в поле 14 Т (3, 4). 1, 3 — для образцов, сформированных при воздействии рентгеновского излучения, 2, 4 — для контрольных образцов.

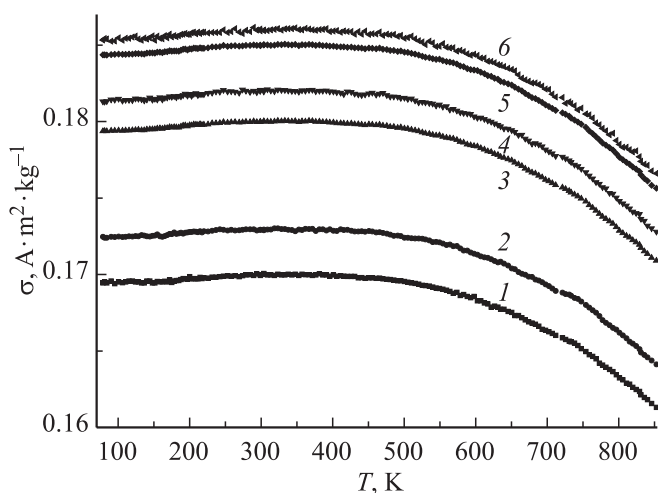


Рис. 5. Температурные зависимости удельной намагниченности сплавов Co–Ni–Fe. 1, 3, 5 — контрольные образцы, 2, 4, 6 — образцы, полученные при воздействии рентгеновского излучения. Плотность катодного тока осаждения составляла 1 (1, 2), 3 (3, 4) и 3 А/дм² (5, 6).

рентгеновского излучения, больше, чем у контрольных образцов, во всем исследуемом интервале температур осаждения

Увеличение удельного сопротивления пленок, осажденных под действием рентгеновского излучения, может быть обусловлено изменением концентрации компонентов, входящих в сплав. Кроме того, при воздействии рентгеновского излучения на электролит происходит увеличение его рН, что в свою очередь препятствует образованию в прикатодном слое коагулятов гидроокисных соединений, отсутствие адсорбции которых на поверхности катода снижает количество дефектов упаковки и способствует формированию сплошных покрытий, что может также оказывать влияние на электросопротивление.

На рис. 5 приведены температурные зависимости удельной намагниченности сплавов Co–Ni–Fe. Видно, что для всех исследуемых образцов удельная намагниченность пленок сплавов Co–Ni–Fe с ростом температуры уменьшается. Наблюдаются различия в значениях удельной намагниченности для пленок, осажденных при различных плотностях катодного тока: с увеличением тока осаждения удельная намагниченность пленок возрастает.

Установлено, что у сплавов Co–Ni–Fe, осажденных при воздействии рентгеновского излучения, удельная намагниченность выше, чем у контрольных образцов. Наблюдаемое увеличение удельной намагниченности пленок Co–Ni–Fe, осажденных в поле рентгеновского излучения, может быть обусловлено не только различием в элементном составе контрольных и облучаемых в процессе роста пленок, но изменением преимущественной ориентации зерен. Переориентация зерен у пленок, осажденных в условиях облучения, приводит к изменению преимущественного упорядочения маг-

нитных доменов вдоль направления (111), что может привести к увеличению удельной намагниченности.

4. Заключение

Установлено, что облучение электролита рентгеновским излучением с мощностью экспозиционной дозы 100 кР/ч в процессе электроосаждения сплавов Co–Ni–Fe приводит к формированию сплавов с повышенным содержанием электроположительного компонента. Обнаружено, что увеличение тока осаждения при электролизе приводит к увеличению концентрации никеля в сплавах.

При изучении электрических свойств пленок Co–Ni–Fe были получены зависимости удельного сопротивления от температуры и режимов электролиза. Установлено, что увеличение тока электроосаждения приводит к уменьшению удельного электросопротивления сплавов Co–Ni–Fe, а действие рентгеновского излучения в процессе формирования пленок — к его возрастанию. Увеличение удельного сопротивления пленок, осажденных под действием рентгеновского излучения, может быть связано с изменением концентрации компонентов, входящих в сплав.

Установлено, что у сплавов Co–Ni–Fe, осажденных при воздействии рентгеновского излучения, удельная намагниченность выше, чем у контрольных образцов, что обусловлено в первую очередь изменением преимущественной ориентации роста зерен, что оказывает влияние на доменную структуру.

Список литературы

- [1] M. Ebadi. J. Chem. Sci. **122**, 2, 279 (2010).
- [2] M. Ebadi, W.J. Basirun, Y. Alias, M. Mahmoudian. Chem. Central J. **4**, 14, 186 (2010).
- [3] В.М. Анищик, Н.Г. Валько, В.В. Воронцов, Н.И. Мороз. Поверхность **4**, 1 (2010).
- [4] В.М. Анищик, Н.Г. Валько, Н.И. Поляк, И.И. Алесчик. Физика и химия обраб. материалов **6**, 1 (2010).
- [5] Б.Г. Ершов. ЖНХ **47**, 4, 644 (2002).
- [6] А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. Наука, М. (1986). 439 с.
- [7] T. Osaka. Electrochim. Acta **45**, 3311 (2000).