

УДК 621.3.049.77.002

ИОННЫЙ РАЗРЯД ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ПЛЕНОК CoNiFe

© 2021 г. Р. Д. Тихонов^{а, *}, А. А. Черемисинов^а, М. Р. Тихонов^б

^аГосударственный научный центр России федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Научно-производственный комплекс “Технологический центр”, Москва, Зеленоград, Россия

^бМосковский институт электронной техники, Москва, Россия

*e-mail: R.Tikhonov@tcen.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 30.03.2021 г.

Нагрев хлоридного электролита до температуры 70°C обеспечивает нормальное соосаждение компонент сплава CoNiFe в результате разряда ионов железа, кобальта и никеля при высокой плотности тока катода. Хлоридный электролит с фильтрацией и коррекцией pH соляной кислотой обеспечивает электрохимическое осаждение пленок CoNiFe при соотношении концентраций $c_{\text{Co}} : c_{\text{Ni}} : c_{\text{Fe}} = 1 : 1 : 1$. Механизм аномального осаждения Co, Fe, Ni происходит из-за различия ионизации атомов и подвижности ионов. Пленки CoNiFe получаются без механических напряжений, с равномерной структурой и с высокими магнитными параметрами без высокой температуры отжига. Электрохимическое осаждение позволяет воспроизводимо получать пленки CoNiFe.

Ключевые слова: пленки CoNiFe, электрохимическое осаждение, хлоридный электролит, заряд ионов

DOI: 10.31857/S0424857021120070

ВВЕДЕНИЕ

В периодической литературе нет отечественных работ, посвященных электрохимическому осаждению тройного сплава CoNiFe. В зарубежных изданиях имеется большое количество публикаций с результатами исследований, которые обеспечили широкое применение тройного сплава CoNiFe в изделиях микроэлектроники и в магнитной памяти с высокой плотностью упаковки [1–5]. Электрохимическое покрытие CoNiFe используется во многих областях техники: для снижения коррозии и износа, применения в магнитных и электрических устройствах, а также для создания электрокаталитических материалов. По сравнению с “сухими” процессами электрохимическое осаждение дает более однородное покрытие и с меньшим количеством дефектов, а также позволяет при необходимости увеличивать толщину пленок без механических напряжений.

В данной работе приведены результаты изучения электрохимического осаждения тройной системы CoNiFe из хлоридного электролита с заданными равными молярными концентрациями Co : Ni : Fe и с отношением равным 1 : 1 : 1 при температуре 70°C. Учитывался опыт конгруэнтного осаждения пермаллоя NiFe [6] и зависимость процесса осаждения металлов от заряда

ионов [7]. Целью исследования является определение влияния соотношения концентраций частиц с разными зарядами в электролите на состав пленок.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. Модели электроосаждения сплавов

Анализ моделей соответствия состава двухкомпонентного электролита с относительным содержанием элементов в осадке проведен в работе [8].

В работе [9] сделан общий вывод, что нельзя получить аналитическое решение уравнений или системы уравнений, описывающих условия электроосаждения сплавов и зависимость скорости осаждения компонентов сплава от факторов электролиза. Известные модели не могут применяться без предварительного экспериментально определения параметров модели.

Конкретный случай выделения сплава требует индивидуального анализа характера разряда каждой из компонент с учетом особенностей состава и структуры поверхности катода, состава раствора, строения двойного слоя, заряда поверхности, термодинамических функций сплавообразования (энергии и энтропии смещения) [10].

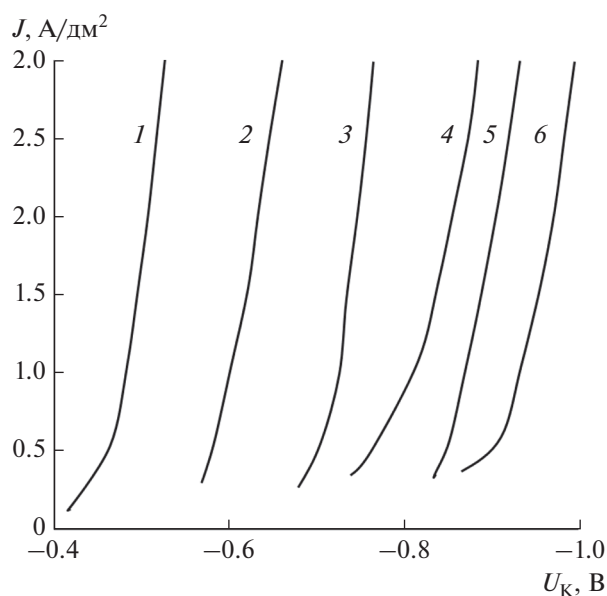


Рис. 1. Поляризационные кривые при электроосаждении кобальта, никеля и железа при pH 1.9 с добавкой борной кислоты 30 г/л из раствора: CoSO_4 (1), NiSO_4 (4), FeSO_4 (6), смешанного NiSO_4 и FeSO_4 при температуре 25°C (5), NiSO_4 (2), FeSO_4 (3) при температуре 95°C.

В работе [11] исследован механизм электроосаждения никеля, железа и их смеси из сульфидного электролита. Как показано на рис. 1, потенциал восстановления никеля -0.75 В более положительный, чем железа -0.92 В, а для смешанного раствора -0.88 В, т.е. имеет промежуточное значение. Однако при совместном разряде скорость восстановления ионов никеля намного ниже железа. Считается, что при электроосаждении никеля тормозящее действие оказывает адсорбция гидроксидов.

Скорость совместного восстановления ионов никеля и железа имеет среднюю величину между отдельными значениями, а не суммируется. При температуре более 90°C скорость восстановления ионов никеля выше чем ионов железа. Поляризационные кривые показывают при этом потенциал восстановления никеля -0.59 В более положительный, чем железа -0.7 В. Потенциал восстановления не является причиной изменения аномального осаждения на нормальное преимущественное осаждение никеля при высокой температуре.

В работе [12] показано, что поляризационные кривые сплавов элементов группы железа изменяются в зависимости от состава электролита.

Величина зарядов ионов и их подвижность определяют объемное омическое сопротивление электролита.

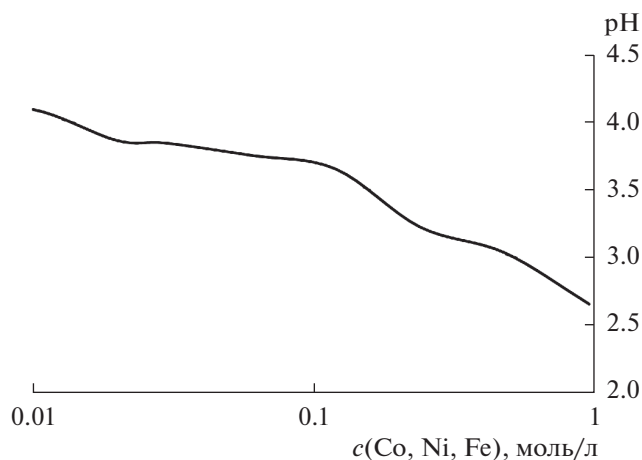


Рис. 2. Зависимость водородного показателя pH электролита для электрохимического осаждения CoNiFe при равной концентрации c каждой из компонент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2. Водородный показатель растворов CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2

В растворах CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 проведено измерение водородного показателя pH с помощью измерителя testo 206 [13] при температуре 25°C. Зависимость показателя pH от концентрации однокомпонентных растворов в диапазоне концентраций 0.01–1 М характеризует ионный баланс.

При разбавлении раствора pH-зависимости изменяют наклон. Значит, уменьшение концентрации примеси сопровождается изменением степени ионизации и величины заряда ионов. Перегибы расположены на зависимостях при разных концентрациях солей: NiCl_2 – 0.5 М; CoCl_2 – 0.03 М; FeCl_2 – 0.02 М. До перегибов зависимости pH от концентрации солей линейные. После пиков зависимости pH от концентрации солей NiCl_2 , CoCl_2 практически нет, а для FeCl_2 изменение есть, но с меньшей скоростью, чем на линейном участке.

Гидролиз хлорида железа повышает кислотность раствора сильнее, чем гидролиз двух других солей. Фактически гидролиз хлорида железа определяет pH смешанного электролита во всем диапазоне изменения концентраций каждой из компонент от 0.01 до 1 М тройного электролита с равными концентрациями всех трех солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 . На рис. 2 приведены экспериментальные значения pH тройного электролита с концентрацией каждой компоненты от 0.01 до 1 М.

Экспериментальные значения pH тройного электролита CoNiFe, показывают, что каждая из солей дает свой независимый вклад в водородный показатель.

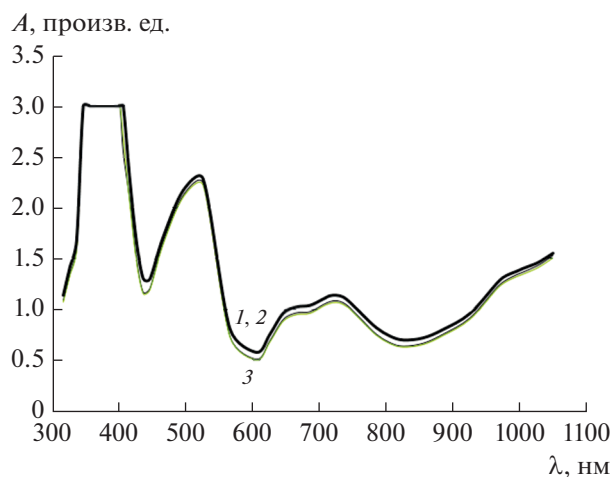


Рис. 3. Зависимость оптического поглощения A на длинах волн 315–1050 нм водного раствора FeCl_2 ; NiCl_2 ; CoCl_2 . Кривые для электролитов: с концентрацией солей 0.5 М (1); с добавкой H_3BO_3 20 г/л; сахарина 3 г/л (2); с добавкой HCl 3 мл/л (3).

3. Спектр оптического поглощения раствора для осаждения CoNiFe

Контроль спектра оптического поглощения раствора проводился [13] на спектрофотометре В-1100 со спектральным диапазоном 315–1050 нм в 1-сантиметровых кюветах. На рис. 3 показаны спектры оптического поглощения A тройного водного раствора $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрациями 0.5 М (1), и при добавках в этот электролит H_3BO_3 20 г/л; сахарина 3 г/л (2) и HCl 3 мл/л (3).

Интенсивность пика с максимумом поглощения на длине волны света 345 нм, которая связана с образованием ионов железа, имеет самое большее значение. Интенсивность пика с максимумом поглощения на длине волны света 525 нм, которая связана с образованием ионов кобальта, имеет значительно меньшее значение. Интенсивность двойного пика с максимумами поглощения на длине волны света 665 и 725 нм, которая связана с образованием ионов никеля, имеет самое маленькое значение. Увеличение поглощения на длинах волн света 975–985 нм связано с ионами хлора. Таким образом, спектральные исследования показывают, что гидролиз солей FeCl_2 ; NiCl_2 ; CoCl_2 с одинаковыми концентрациями в смешанном растворе происходит с разным уровнем ионизации.

Характерные пики поглощения, связанные с каждой из компонент, практически не изменяются при введении добавок. Добавки мало изменяют ионный баланс электролита. Добавка соляной кислоты делает электролит более прозрачным и останавливает реакцию гидролиза.

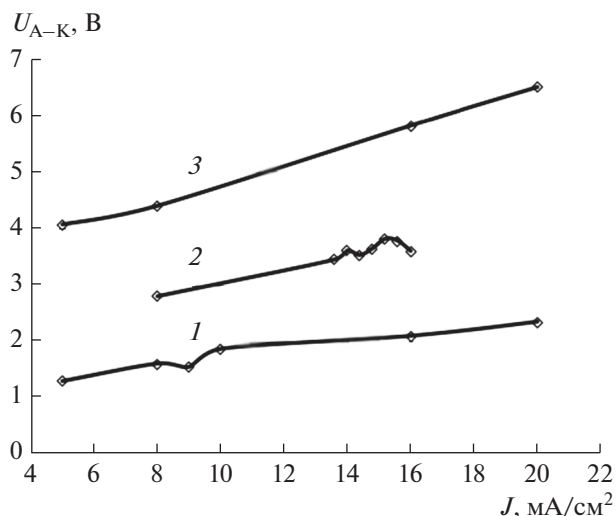


Рис. 4. Напряжение между анодом и катодом в зависимости от плотности тока 5–20 mA/cm^2 при концентрациях солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 в хлоридном электролите, М: 0.5 (1), 0.08 (2), 0.0074 (3).

Особенностью спектра поглощения растворов NiCl_2 является наличие двух пиков при длинах волн 405 и 750 нм, что указывает на существование двух видов ионов с разными зарядами.

4. Электрохимическое осаждение пленок CoNiFe

Для осаждения пленок CoNiFe использованы хлоридные электролиты №№ 1–3 с отношением 1 : 1 : 1 содержания компонент $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с составом, М: 1 – 0.5; 2 – 0.08; 3 – 0.0074, в каждом из них одинаковых концентраций каждой из компонент. В электролит добавлялись: борная кислота H_3BO_3 – 20 г/л, гидрат сахарината натрия $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1.5 г/л, соляная кислота 3 мл/л. Пленка из указанного электролита осаждается в электрохимической установке с гальванической ванной объемом 2 л с графитовым анодом [11]. Никелевый кольцевой токоподвод присоединен к периметру металлизированного вертикально расположенного кремниевого электрода с рабочей площадью поверхности 54 cm^2 . Электролит имел температуру 70°C за счет нагрева погружным нагревателем и перемешивался магнитной мешалкой. Процесс проводился в гальваностатическом режиме.

Исследовались зависимости состава пленок CoNiFe и их магнитных свойств от условий проведения процесса электрохимического осаждения.

На рис. 4 представлены зависимости напряжения между анодом и катодом от стабилизированных плотностей тока 5–20 mA/cm^2 при равных концентрациях солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 в электролите.

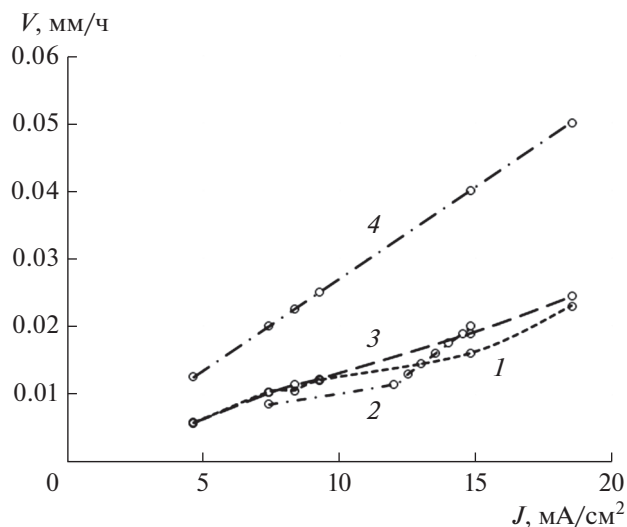


Рис. 5. Зависимости скорости роста V пленок CoNiFe от плотности тока катода J : расчетная по закону Фарадея (4) и экспериментальные, полученные из электролитов с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1).

Падение напряжения на межэлектродном пространстве практически линейно изменяется при увеличении плотности тока от 5 до 20 mA/cm^2 , т.е. омическая проводимость электролита определяет прохождение тока в рабочем режиме. При гальваностатическом режиме проведения процесса электрохимического осаждения из хлоридного электролита с одинаковыми концентрациями каждой из компонент уменьшение концентрации приводит к росту падения напряжения на межэлектродном пространстве за счет уменьшения количества ионов в электролите.

Скорость роста пленок CoNiFe на рис. 5 мало различается при электрохимическом осаждении из хлоридных электролитов с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074; 0.08; 0.5, т.е. при различии концентраций в 70 раз. Скорость роста пленок CoNiFe увеличивается при увеличении плотности тока, но мало зависит от концентрации компонент. Значения скорости роста пленок CoNiFe, рассчитанные по закону Фарадея, превышают экспериментальные значения примерно в 2 раза.

На рис. 6 представлен состав пленок CoNiFe в виде зависимости от плотности тока. Относительное содержание компонент Co, Ni, Fe в пленке отличается от состава электролита с одинаковым содержанием компонент 33.3% и сильно изменяется в зависимости от плотности тока. При повышении плотности тока от 5 до 15 mA/cm^2 в пленке CoNiFe содержание железа повышается с 8.9 до 41.3%, а при плотности тока 20 mA/cm^2 остается на том же уровне – 42.35%. При повышении

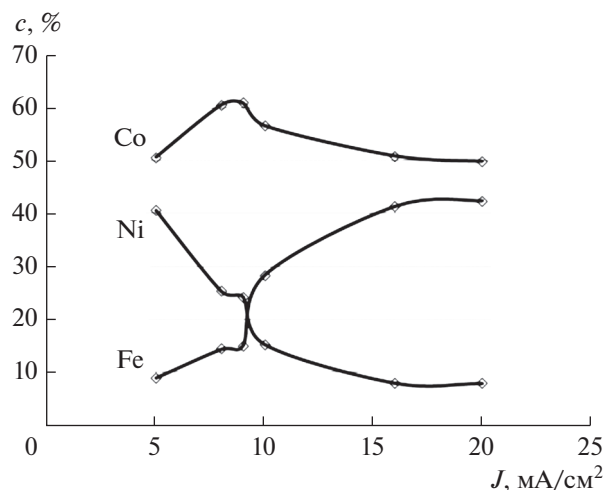


Рис. 6. Зависимости состава пленок CoNiFe от плотности тока, полученные из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент 0.5 М.

плотности тока от 5 до 15 mA/cm^2 в пленке CoNiFe содержание никеля уменьшается с 38.5 до 7.9%, а при плотности тока 20 mA/cm^2 остается на том же уровне – 7.85%. Фактическое изменение содержания железа и никеля при плотности тока 10 mA/cm^2 изменяет содержание кобальта в общем балансе до 60.8%. При плотности тока 5; 15; 20 mA/cm^2 содержание кобальта имеет близкие значения 50.6; 50.8; 49.8. Поэтому можно считать увеличение содержания кобальта в сплаве при плотности тока 10 mA/cm^2 следствием уменьшения скорости осаждения никеля при небольшом росте скорости осаждения железа, тогда как скорость осаждения кобальта остается без изменения. Фактическое уменьшение содержания никеля и повышение содержания железа в общем балансе определяет изменение состава пленки. Спектрограмма раствора никеля показывает наличие двух пиков поглощения и, соответственно, двух ионов никеля.

Магнитные свойства пленок представлены на рис. 7 в виде зависимости коэрцитивной силы H_c пленок CoNiFe, полученных электрохимическим осаждением из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание компонент в пленке при электрохимическом осаждении из 3-компонентного раствора FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , с равной концентрацией каждой компоненты, не соответствует составу электролита. При большой плотности тока, когда преимущественно осаждаются кобальт и железо, а никель составляет малую часть осадка, происхо-

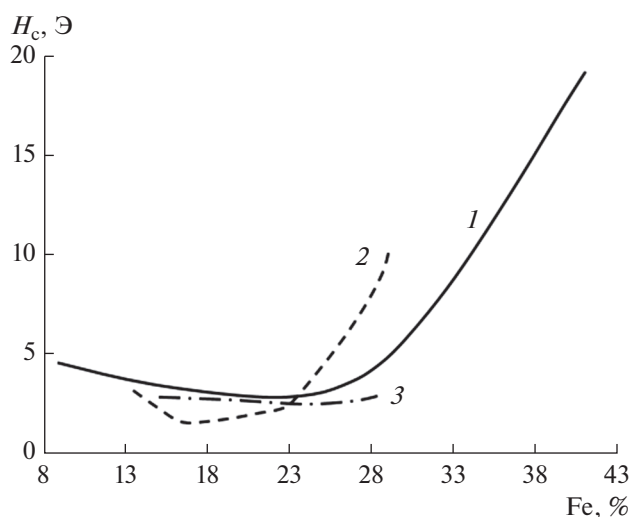


Рис. 7. Зависимость коэрцитивной силы H_c пленок CoNiFe, полученных электрохимическим осаждением из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент, M: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1).

дит стабилизация зависимости состава пленки от плотности тока на катоде.

В работе [14] приведены зависимости от плотности тока состава пленок CoNiFe, полученных электрохимическим осаждением из сульфат-хлоридного электролита в работе, содержащего, M: 0.304 NiSO₄, 0.084 NiCl₂, 0.1 CoSO₄, 0.036 FeSO₄. Общий характер зависимостей большой концентрации кобальта и уменьшения концентрации никеля при большой плотности тока совпадает с нашими результатами, несмотря на различие электролитов по анионам и концентрации солей, а также на различие диапазонов плотности тока 20–60 мА/см². Следовательно, изменение состава пленок в зависимости от плотности тока определяется катионами Co, Ni, Fe.

В работах по электрохимическому осаждению железа, никеля и кобальта рассматриваются эти металлы в составе электролита как двухвалентные ионы, в соответствии с валентностью металла, образующего соль. Заряд ионов, образующихся в электролите, не исследовался, хотя атомы ионизируются при электролитической диссоциации и гидролизе в воде ступенчато в соответствии с энергией ионизации электронных уровней солей. Неполная диссоциация солей в электролите оказывает существенное влияние на скорость электрохимического осаждения из-за зависимости тока от заряда ионов, которые создают ток в электролите и на катоде. При электрохимическом осаждении учет всех факторов, влияющих на ионный баланс электролитов и определяющих состав пленок CoNiFe, требует более подробного исследования при задании состава пленок необходимого в каждом конкретном случае.

Увеличение межэлектродного пространства от 1 до 8 см и размещение магнитной мешалки между электродами улучшило равномерность и однородность пленок и вдвое уменьшило содержание железа в пленке.

В работе [15] исследованы структурные и магнитные свойства пленок CoNiFe, изготовленных электроосаждением в ванне из сульфатного электролита, содержащего, M: 1.15 – xNiSO₄, xCoSO₄, 0.85FeSO₄ с хлоридом аммония при температуре 50°C и токе 200 мА/см². Получены значения коэрцитивной силы 0.2–0.3 Э при постоянном содержании железа 22% и при увеличении содержания кобальта до 60%.

Зависимость коэрцитивной силы H_c пленок CoNiFe, полученных электрохимическим осаждением из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент, M: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1) показывает, что малая величина коэрцитивной силы 1–2 Э получается при содержании в пленке железа в диапазоне 15–30%.

Результаты, полученные при электрохимическом осаждении из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент, M: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1), разработка технологии приготовления электролита с контролем спектра и проведение процесса осаждения с температурой 70°C позволяют получать малую величину коэрцитивной силы пленок CoNiFe в довольно широком диапазоне изменения содержания железа в пленке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В теоретическом анализе рассматривались фундаментальные понятия диссоциации солей в водном растворе, гидролизе хлоридов железа, кобальта и никеля, закон Фарадея для электрохимического осаждения металлов, поляризационные кривые, парциальные ионные токи. Существующие модели электроосаждения сплавов не учитывают особенности ионного баланса при осаждении трехкомпонентных сплавов CoNiFe.

Усовершенствование технологии: выбор хлоридного электролита с отношением $c_{Ni} : c_{Fe} : c_{Co} = 1 : 1 : 1$, разработка технологии приготовления электролита и проведение процесса осаждения при температуре 70°C с перемешиванием раствора при высокой плотности тока, позволило получить качественную структуру и определенный состав пленок впервые в России. Проведенные экспериментальные процессы показали, что пленки получаются без механических напряжений, с равномерной структурой и с высокими магнитными параметрами без высокой температуры отжига. Электрохимическое осаждение позволяет воспроизводимо получать пленки тройного сплава CoNiFe и выявить интересные особенности электрохимического осаждения с учетом парциаль-

ных токов ионов и взаимного влияния ионов металлов.

Исследования параметров пленок пермаллоя производилось с использованием оборудования центра коллективного пользования “Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники” на базе НПК “Технологический центр”. Толщину пленок концентраторов измеряли с помощью анализатора микросистем MSA-500. Исследование магнитных характеристик – коэрцитивной силы и намагниченности, проводилось в составе пластин с использованием установки контроля магнитных параметров. Исследование состава пленочных концентраторов магнитного поля проведено с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора PhilipsXL 40.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sverdlov, Ye., Rosenberg, Yu., Rosenberg, Yu.I., Zmood, R., Erlich, R., Natan, S., and Shacham-Diamand, Yo., The electrodeposition of cobalt–nickel–iron high aspect ratio thick film structures for magnetic MEMS applications, *Microelectronic Engineering*, 2004, vol. 76 p. 258.
2. Huang, Q. and Podlaha, E.J., Simulation of Pulsed Electrodeposition for Giant Magnetoresistance FeCoNiCu/Cu Multilayers, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151(2), p. 119.
3. Ohashi, K., Yasue, Y., Saito, M., Yamada, K., Osaka, T., Takai, M., and Hayashi, K., Newly developed inductive write head with electroplated CoNiFe thin film, *IEEE Transactions of Magnetics*, 1998, vol. 34(4), p. 1432.
4. Liu, X., Evans, P., and Zangari, G., Electrodeposition Co–Fe and Co–Fe–Ni Alloy Films For Magnetic Recording Write Heads, *IEEE Transactions of Magnetics*, 2000, vol. 36(5), p. 5410.
5. Tobakovic, I., Inturi, V., and Riemer, S., Composition, structure, stress, and coercivity of electrodeposited soft magnetic CoNiFe films, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149(1), p. 18.
6. Tikhonov, Robert, *Congruent electrochemical deposition of NiFe alloy*, *Lambert Acad. Publ.*, 2019, p. 193.
7. Тихонов, Р.Д. Электрохимическое осаждение сплава никель–железо при температуре 70°C. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 666. [Tikhonov, R.D., Electrochemical deposition of NiFe Alloy at a Temperature of 70°C, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 611.]
8. Винокуров, Е.Г., Бондарь, В.В. *Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов*. М.: ВИНТИ, 2009. 161.
9. Винокуров, Е.Г. *Физико-химические основы выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов*. Дис. докт. хим. наук. М., 2010.
10. Лукомский, Ю.Я., Гамбург, Ю.Д. *Физико-химические основы электрохимии*: Учебник. Долгопрудный: Издат. Дом “Интеллект”, 2008. С. 424.
11. Ваграмян, А.Т., Фатуева, Т.А. О совместном разряде ионов металлов в реальных сопряженных системах. *Докл. АН СССР*. 1960. Т. 135(6). С. 1413.
12. Шеханов, Р.Ф., Яблоков, П.С., Гридчин, С.Н. Электроосаждение сплавов никель–кобальт. *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*. Иваново, 2007. Т. 50(2). С. 47.
13. Тихонов, Р.Д., Черемисинов, А.А., Горелов, Д.В., Казаков, Ю.В. Магнитные свойства пленок Co–NiFe, полученных электрохимическим осаждением по методу Тихонова. *Нано- и микросистемная техника*. 2020. Т. 22(3). С. 123.
14. Yang, Y., Preparation of Fe–Co–Ni ternary alloys with electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 5164.
15. Yanai, T., Koda, K., Kaji, J., Aramaki, H., Eguchi, K., Takashima, K., Nakano, M., and Fukunaga, H., Electroplated Fe–Co–Ni films prepared in ammonium-chloride-based plating baths, *AIP ADVANCES*, 2018, vol. 8(056127), p. 1.