

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.007

化学镀制备 Co 基合金薄膜及性能研究

焦宏涛^{1*}, 赵嵩²

(1. 郑州铁路职业技术学院, 河南 郑州 450052; 2. 河南大学 机械工程学院, 河南 郑州 450046)

摘要: 为了探讨 Mo 或 W 元素掺杂对 Co-P 合金薄膜结构和性能的影响机理, 采用化学镀法分别制备 Co-Mo-P 和 Co-W-P 合金薄膜, 研究其结构、物相组成、微观形貌、磁性能和耐腐蚀性能, 并与 Co-P 合金薄膜进行比较。结果表明: Co-Mo-P 合金薄膜和 Co-W-P 合金薄膜都呈晶态结构, 除单质 Co 相以外, 还形成置换固溶体 Co_3Mo 相、 Co_3W 相。与 Co-P 合金薄膜相比, Co-Mo-P 合金薄膜和 Co-W-P 合金薄膜的磁性能较好, 耐腐蚀性能提高。W 原子进入 Co 晶格中形成置换固溶体 Co_3W , 起到较好地促进结晶细化效果, 使 Co-W-P 合金薄膜表面结构更紧凑致密, 具有更强地阻碍畴壁移动和阻挡腐蚀介质侵蚀的能力, 因此其磁性能和耐腐蚀性能更好。

关键词: Co-P 合金薄膜; Co-Mo-P 合金薄膜; Co-W-P 合金薄膜; 化学镀; 物相组成; 磁性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Investigation on Properties of Co-Based Alloy Films Prepared by Electroless Plating

JIAO Hongtao^{1*}, ZHAO Song²

(1. Zhengzhou Railway Vocational & Technical College, Zhengzhou 450052, China; 2. College of Mechanical Engineering, Henan University, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Co-Mo-P alloy films and Co-W-P alloy films were prepared by electroless plating in order to investigate the effect mechanism of Mo or W elements doping on the structure and properties of Co-P alloy films. The structure, phase composition, microstructure, magnetic property and corrosion resistance of Co-Mo-P and Co-W-P alloy films were investigated and compared with those of Co-P alloy films. The results showed that both Co-Mo-P alloy films and Co-W-P alloy films had crystalline structure, and the phase composition included not only Co phase, but also substitution solid solution Co_3Mo phase or Co_3W phase. Compared with Co-P alloy films, Co-Mo-P alloy films and Co-W-P alloy films had better magnetic property and corrosion resistance. The substitution solid solution Co_3W was formed because W atoms entered into the Co lattice, which can better promote the crystallization refining, make the surface structure of Co-W-P alloy film more compact and compact, and improve the ability of block the movement of domain walls and resist the erosion of corrosive media. Therefore, Co-W-P alloy films showed excellent magnetic properties and corrosion resistance.

Keywords: Co-P alloy film; Co-Mo-P alloy film; Co-W-P alloy film; electroless plating; phase composition; magnetic property

收稿日期: 2021-08-13

修回日期: 2021-10-01

作者简介: 焦宏涛(1972—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向: 机械工程、特种加工技术等。

email: jiao_450052@126.com

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目(212102210281)

Co 基合金薄膜普遍具有良好的磁性能和耐腐蚀性能,可以作为磁记录材料的介质,满足磁性和耐腐蚀等要求,因此在微电子领域具有潜在的应用价值^[1]。目前制备 Co 基薄膜主要采用溅射法^[2]、真空蒸镀法^[3]、电镀法^[4]和化学镀法^[5],其中溅射法和真空蒸镀法都需要复杂的设备和严格控制工艺条件,成本很高。相比较而言,电镀法和化学镀法无需复杂的设备,操作简单、成本较低,受到越来越多的关注。尤其是化学镀法,能在复杂形状工件表面沉积且成膜均匀,已成为制备 Co 基薄膜较理想的方法。

采用化学镀法制备 Co-P 合金薄膜已有较多报道^[6-8],主要集中在工艺参数(例如主盐浓度、温度、施镀时间等)优化、热处理对薄膜结构和性能的影响等方面。为了提高 Co-P 合金薄膜的性能,人们尝试在 Co-P 合金薄膜中掺杂其它其他元素,例如 Mo、W 等^[9-10]。虽然 Mo 和 W 的物理和化学性质相近,但是掺杂 Mo 或 W 形成的 Co-Mo-P 合金薄膜或 Co-W-P 合金薄膜的结构和性能可能存在差异。笔者采用化学镀法分别制备 Co-Mo-P 合金薄膜、Co-W-P 合金薄膜,主要研究其结构、物相组成、微观形貌、磁性能和耐腐蚀性能,并与 Co-P 合金薄膜进行比较,旨在探

讨 Mo 或 W 元素掺杂对 Co-P 合金薄膜结构和性能的影响机理,同时为提高 Co-P 合金薄膜的性能提供参考。

1 实验

1.1 材料和试剂

实验材料为 30.0 mm×15.0 mm×1.5 mm 的 45# 钢片,前处理流程如下:抛光(抛光机)→除油(市售的除油液,60 °C,12 min)→水洗(去离子水,常温)→活化(体积分数 10 %的盐酸,常温 1 min)→水洗(去离子水,常温)→吹干(吹风机)。

使用的试剂主要有:乙酸钴、次磷酸钠、柠檬酸钠、钼酸钠、钨酸钠、氯化铵、盐酸、氯化钠等,纯度等级均为分析纯。

1.2 Co 基合金薄膜的制备

采用化学镀工艺在前处理后的 45# 钢片表面分别制备 Co-P 合金薄膜、Co-Mo-P 合金薄膜、Co-W-P 合金薄膜,镀液配方见表 1。温度控制在(92.0±0.5) °C,施镀时间均为 120 min。用去离子水清洗试片,吹干后进行性能测试。

表 1 镀液配方

Tab.1 The formula of plating solution

种类	试剂浓度/(g·L ⁻¹)					
	乙酸钴	次磷酸钠	柠檬酸钠	钼酸钠	钨酸钠	氯化铵
Co-P 合金薄膜	14	30	75	—	—	12
Co-Mo-P 合金薄膜	14	30	75	6	—	12
Co-W-P 合金薄膜	14	30	75	—	6	12

1.3 性能测试

采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪获取 Co 基合金薄膜的 XRD 图谱,设置加速电压 40 kV,电流为 30 mA,扫描角度 2θ 为 20 ~110°,扫描速度为 4°/min。测试数据导入 Jade 软件中分析 Co 基薄膜的结构和物相组成。

采用 JSM-6390LV 型扫描电镜观察 Co 基合金薄膜的微观形貌,同时采用 Genesis 2000 XM60 型能谱仪分析 Co 基薄膜的表面成分。

采用 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计测试 Co 基合金薄膜的磁滞回线,分析得到比饱和磁化强度和矫顽力,由此评价 Co 基合金薄膜的磁性能。

采用 Parstat 2273 型电化学工作站测试 Co 基合

金薄膜的极化曲线,辅助电极为铂电极、参比电极为饱和甘汞电极、工作电极为待测试样,电解液为 3.5 %氯化钠溶液。测试数据导入 PowerSuite 软件中拟合得到腐蚀电位和腐蚀电流密度,由此评价 Co 基合金薄膜的耐腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 Co 基合金薄膜的结构

Co 基合金薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示。可知 Co-P 合金薄膜、Co-Mo-P 合金薄膜和 Co-W-P 合金薄膜都呈晶态结构,但不同之处在于:Co-P 合金薄膜的 XRD 图谱显示 3 个衍射峰,均为单质 Co 相;而 Co-Mo-P 合金薄膜和 Co-W-P 合金薄膜的 XRD 图谱

均显示4个衍射峰,除单质Co相以外,还形成 Co_3Mo 相、 Co_3W 相。根据标准卡片分析得到 Co_3Mo 相和 Co_3W 相对应的 2θ 分别为 65.44° 、 65.40° ,基本相同,因此在XRD图谱上显示这两种物相的衍射峰几乎重叠。 Co_3Mo 相和 Co_3W 相是由于Mo或W进入Co晶格中而形成的,其有利于提高Co基合金薄膜的性能。

2.2 Co基合金薄膜的微观形貌和表面成分

Co基合金薄膜的微观形貌如图2所示。可以看出,Co-P合金薄膜表面分布着尺寸不等的块状颗粒,存在局部凹陷和较多孔隙,表面结构较粗糙、疏松。Co-Mo-P合金薄膜和Co-W-P合金薄膜的颗粒变小,无明显的局部凹陷,表面结构致密性较Co-P合金薄膜提高。这是由于Mo或W进入Co晶格中形成置换固溶体 Co_3Mo 或 Co_3W 引起晶格畸变^[11],使位错增殖重排有利于新晶格形成,从而实现结晶细化,提高了表面结构的致密性。与Co-Mo-P合金

薄膜相比,Co-W-P合金薄膜表面结构更加紧凑致密,可能因为W原子半径比Mo原子半径大,W进入Co晶格中形成置换固溶体 Co_3W ,起到较好地促进结晶细化的效果。

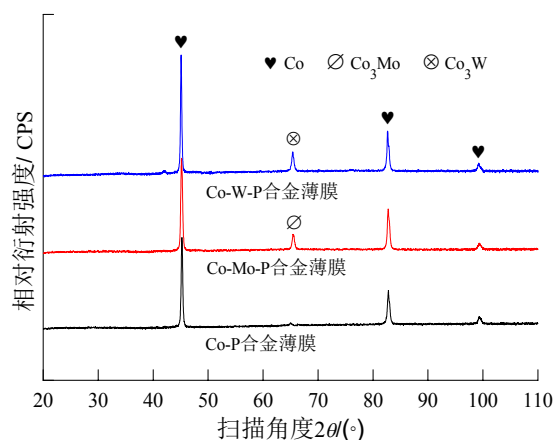
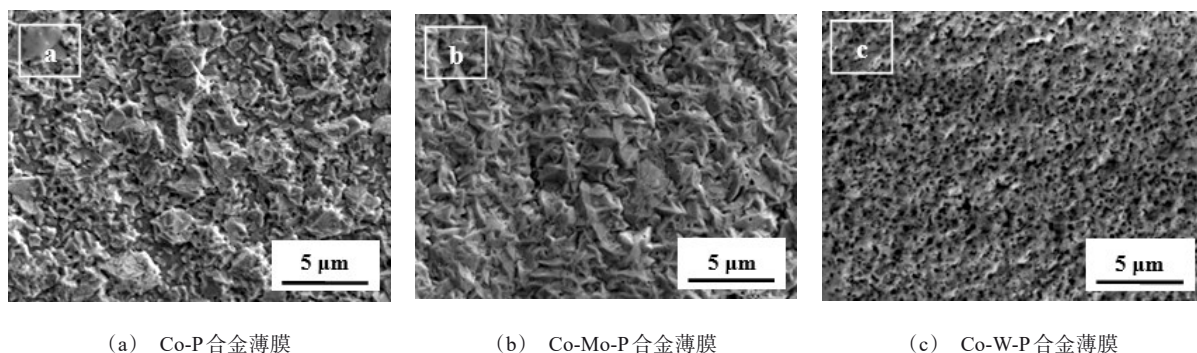


图1 Co基合金薄膜的XRD图谱

Fig.1 XRD spectrums of Co-based alloy films



(a) Co-P合金薄膜

(b) Co-Mo-P合金薄膜

(c) Co-W-P合金薄膜

图2 Co基合金薄膜的微观形貌

Fig.2 Microstructure of Co-based alloy films

Co基合金薄膜的EDS能谱如图3所示。图3(a)显示Co和P的特征峰,说明Co-P合金薄膜含有Co和P两种元素,质量分数分别为82.07%、17.93%。图3(b)显示Co、Mo和P的特征峰,说明Co-Mo-P合金薄膜含有Co、Mo和P三种元素。相比较而言,Mo的特征峰相对强度最弱,其质量分数仅为4.12%。Co的特征峰相对强度最高,其质量分数达到84.48%。图3(c)显示Co、W和P的特征峰,说明Co-W-P合金薄膜含有Co、W和P三种元素,质量分数分别为85.65%、3.82%、10.53%。

2.3 Co基合金薄膜的磁性能

Co基合金薄膜的磁滞回线如图4所示,磁滞回

线分析结果见表2。根据磁化理论,饱和磁化强度与薄膜成分和原子结构有关,矫顽力则与薄膜晶粒尺寸和表面致密程度有关^[12-13]。一般情况下,饱和磁化强度和矫顽力越大,薄膜的磁性能越好。由表2可知,Co-Mo-P合金薄膜的饱和磁化强度和矫顽力较Co-P合金薄膜分别增大了 $3.9 (\text{A} \cdot \text{m}^2)/\text{kg}$ 、 33.6 kA/m ,Co-W-P合金薄膜的饱和磁化强度和矫顽力较Co-P合金薄膜分别增大了 $6.5 (\text{A} \cdot \text{m}^2)/\text{kg}$ 、 48.1 kA/m 。结合饱和磁化强度和矫顽力这两个参数,说明Co-Mo-P合金薄膜和Co-W-P合金薄膜的磁性能均优于Co-P合金薄膜。这是由于Co-Mo-P合金薄膜和Co-W-P合金薄膜中Co元素质量分数都

高于 Co-P 合金薄膜中 Co 元素质量分数, 由于 Co 具有磁性, 其质量分数升高, 饱和磁化强度随之增大。另外, Co 基合金薄膜一般情况下会形成磁畴, Mo 或

W 进入 Co 晶格中形成置换固溶体 Co_3Mo 或 Co_3W , 实现结晶细化, 使薄膜表面结构致密性提高, 有效阻碍畴壁移动并增大转动阻力, 表现为矫顽力增大。

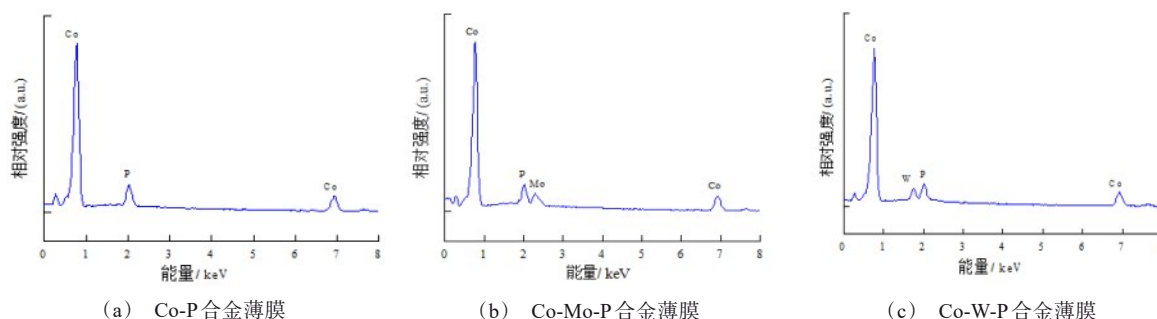


图3 Co基合金薄膜的EDS能谱

Fig.3 EDS energy spectra of Co-based alloy films

与 Co-Mo-P 合金薄膜相比, Co-W-P 合金薄膜的饱和磁化强度和矫顽力都较大, 其磁性能更好。原因是 Co-W-P 合金薄膜中 Co 元素质量分数较高, 并且 W 进入 Co 晶格中形成置换固溶体 Co_3W 起到较好地促进结晶细化效果, 使 Co-W-P 合金薄膜表面结构更紧凑致密, 具有更强地阻碍畴壁移动能力。

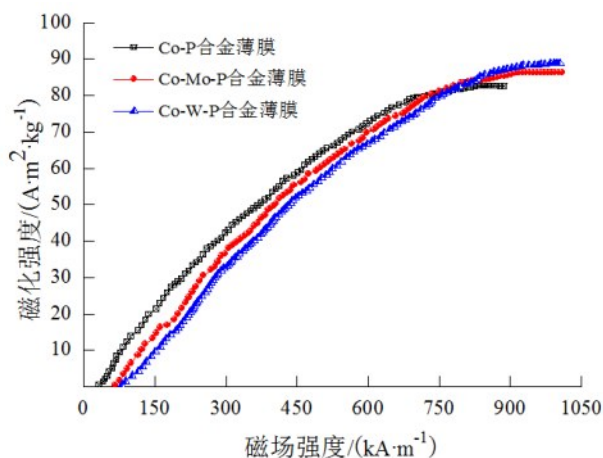


图4 Co基合金薄膜的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of Co-based alloy films

表2 磁滞回线分析结果

Tab.2 The analysis results of hysteresis loops

薄膜种类	饱和磁化强度/ ($\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	矫顽力/ ($\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$)
Co-P 合金薄膜	82.5	32.2
Co-Mo-P 合金薄膜	86.4	65.8
Co-W-P 合金薄膜	89.0	80.3

2.4 Co基合金薄膜的耐腐蚀性能

Co 基合金薄膜的极化曲线如图 5 所示, 极化曲线拟合结果见表 3。腐蚀电位高低反映薄膜腐蚀倾向强弱, 腐蚀电流密度大小则反映薄膜腐蚀快慢。一般情况下, 腐蚀电位越高、腐蚀电流密度越小, 薄膜的耐腐蚀性能越好^[14-15]。由表 3 可知, Co-Mo-P 合金薄膜的腐蚀电位较 Co-P 合金薄膜提高了约 33.4 mV, 腐蚀电流密度降低了 43 %, Co-W-P 合金薄膜的腐蚀电位较 Co-P 合金薄膜提高了约 52.5 mV, 腐蚀电流密度降低了 74 %。结合腐蚀电位和腐蚀电流密度这两个参数, 说明 Co-Mo-P 合金薄膜和 Co-W-P 合金薄膜的耐腐蚀性能均优于 Co-P 合金薄膜。这是由于 Mo 或 W 进入 Co 晶格中形成置换固溶体 Co_3Mo 或 Co_3W 引起晶格畸变, 实现结晶细化, 使 Co-Mo-P 合金薄膜和 Co-W-P 合金薄膜表面结构致密性提高, 阻挡腐蚀介质侵蚀能力增强。

表3 极化曲线拟合结果

Tab.3 The fitting results of polarization curves

不同薄膜	腐蚀电位/mV	腐蚀电流密度/($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Co-P 合金薄膜	-534.8	7.91×10^{-6}
Co-Mo-P 合金薄膜	-501.4	4.51×10^{-6}
Co-W-P 合金薄膜	-482.3	2.02×10^{-6}

与 Co-Mo-P 合金薄膜相比, Co-W-P 合金薄膜的腐蚀电位较高, 腐蚀电流密度也较小, 其耐腐蚀性能更好。原因是 W 进入 Co 晶格中形成置换固溶体 Co_3W 起到较好地促进结晶细化效果, 使 Co-W-P 合

金薄膜具有更强地阻挡腐蚀介质侵蚀能力,从而表现为腐蚀倾向弱、腐蚀较慢。

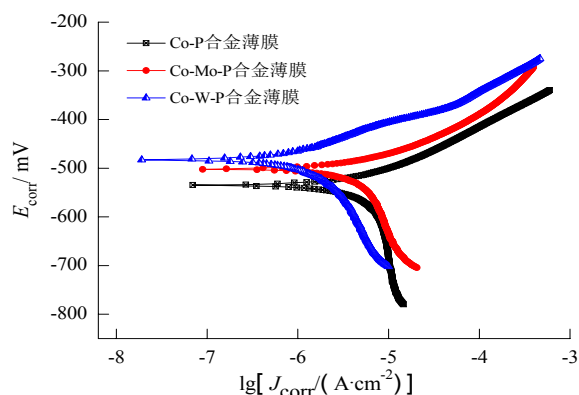


图5 Co基金属薄膜的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of Co-based alloy films

3 结论

(1)采用化学镀法制备的Co-P合金薄膜、Co-Mo-P合金薄膜和Co-W-P合金薄膜都呈晶态结构,但物相组成不同。与Co-P合金薄膜相比,Co-Mo-P合金薄膜和Co-W-P合金薄膜的磁性能较好,耐腐蚀性能提高。

(2)Mo或W进入Co晶格中能够形成置换固溶体 Co_3Mo 或 Co_3W 实现结晶细化,提高Co-Mo-P合金薄膜、Co-W-P合金薄膜的表面结构致密性。置换固溶体 Co_3W 起到较好地促进结晶细化效果,Co-W-P合金薄膜表面结构更紧凑致密,具有更强地阻碍畴壁移动和阻挡腐蚀介质侵蚀能力,因此其磁性能和耐腐蚀性能更好。

参考文献

- [1] 张青. Co基金属薄膜的制备及其磁性调控的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
- [2] 王粤. 磁控溅射Co和CoTaZr薄膜的组织结构与性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2012.
- [3] Kayunkid N, Chanhom A, Saributr C, et al. Growth and characterizations of indium-doped pentacene thin film

- prepared by thermal co-evaporation as a novel nanomaterial[J]. Advanced Materials Research, 2015(1131): 35-38.
- [4] 钱宇. 电沉积Co-Pt-W磁性薄膜及其性能的研究[J]. 电镀与环保, 2017, 37(4): 4-6.
- [5] 王海成, 杜中美, 王立锦, 等. 化学镀Co-P薄膜的磁性及研究[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 359-361.
- [6] 王海成, 杜中美, 王立锦, 等. Ni-P底层对化学镀Co-P薄膜性能的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(1): 51-53.
- [7] Fukumuro N, Nishiyama J, Yae S J, et al. Microstructural investigation of modulated structure in electrolessly deposited Co-P films[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2010, 35(1): 55-58.
- [8] Chekanova L A, Denisova E A, Yaroslavl'tsev R N, et al. Micro grid frame of electroless deposited Co-P magnetic tubes[J]. Solid State Phenomena, 2015(233-234): 64-67.
- [9] Shacham-Diamand Y, Zylberman A, Petrov N, et al. Electroless Co(Mo, P) films for Cu interconnect application[J]. Microelectronic Engineering, 2002, 64(1): 315-320.
- [10] 张慧娟, 李琛, 茹秀玲, 等. 温度对化学镀Co-W-P合金镀层性能的影响[J]. 电镀与环保, 2017, 37(3): 30-32.
- [11] 韦甜甜, 吴晨曦, 张艳丽, 等. Co掺杂对 Nb_{95}W_5 二元固溶体合金结构和氢渗透性能的影响[J]. 功能材料, 2021, 52(2): 2141-2146.
- [12] 廖绍彬. 铁磁学[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [13] Koza J A, Uhlemann M, Mickel C, et al. The effect of magnetic field on the electrodeposition of Co-Fe alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321(14): 2265-2268.
- [14] Salim A M, Dawood N M, Ghazi R. Pomegranate peel plant extract as potential corrosion inhibitor for mild carbon steel in a 1 M HCl solution[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2020(987): 012019.
- [15] Chen L, Fu D, Chen M. Modeling and mining dual-rate sampled data in corrosion potential online detection of low alloy steels in marine environment[J]. Journal of Materials Science, 2020(55): 13398-13413.