

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.10.003

## 硫酸钴浓度对电沉积 Co-W-P 薄膜结构与磁性能的影响

刘文彦<sup>1\*</sup>, 魏媛<sup>2</sup>, 虞正鹏<sup>1</sup>, 陈欢欢<sup>1</sup>, 李帅东<sup>1</sup>

(1. 荆州理工职业学院, 湖北 荆州 434000; 2. 荆州学院, 湖北 荆州 434200)

**摘要:** 在 20<sup>#</sup> 钢基体上电沉积 Co-W-P 薄膜, 并研究镀液中硫酸钴浓度对 Co-W-P 薄膜的结合强度、结构、成分、厚度和磁性能的影响。结果表明: Co-W-P 薄膜与 20<sup>#</sup> 钢基体结合紧密, 随着硫酸钴浓度从 5 g/L 增至 25 g/L, Co-W-P 薄膜的结构和物相无明显变化, 但平均晶粒尺寸呈现先减小后增大的趋势, Co 元素的质量分数呈现先升高后降低的趋势, 导致不同 Co-W-P 薄膜的致密性和磁性能存在差异。当硫酸钴浓度为 15 g/L 时, Co-W-P 薄膜的平均晶粒尺寸仅为 40.6 nm, Co 元素的质量分数达到 64.19 %, 具有最大的矫顽力 (932 A/m) 和饱和磁化强度 (100.7 A·m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>), 其结构致密并且展现出良好的磁性能。在一定范围内硫酸钴浓度的增加, 降低了成核过电位, 使晶粒细化且结合紧密, 同时提高了钴还原沉积效率, 使 Co 元素的质量分数升高。研究表明: 晶粒细化、致密性改善以及磁性元素的协同作用进一步提高了 Co-W-P 薄膜的磁性能。

**关键词:** Co-W-P 薄膜; 电沉积; 硫酸钴浓度; 结构; 磁性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

## Effect of cobalt sulfate concentration on structure and magnetic performance of Co-W-P thin film

Liu Wenyan<sup>1\*</sup>, Wei Yuan<sup>2</sup>, Yu Zhengpeng<sup>1</sup>, Chen Huanhuan<sup>1</sup>, Li Shuaidong<sup>1</sup>

(1. Jingzhou Vocational College of Technology, Jingzhou 434000, China; 2. Jingzhou University, Jingzhou 434200, China)

**Abstract:** Co-W-P thin film was electrodeposited on 20<sup>#</sup> steel substrate, and the effect of cobalt sulfate concentration in the plating solution on the bonding strength, structure, composition, thickness and magnetic performance of Co-W-P thin film was investigated. The results showed that Co-W-P thin film was closely combined with the 20<sup>#</sup> steel substrate. With the increase of cobalt sulfate concentration from 5 g/L to 25 g/L, the structure and phase of Co-W-P thin film did not change significantly, but the average grain size decreased first and then increased, and the mass fraction of Co element increased first and then decreased, resulting in differences in the compactness and magnetic performance of different Co-W-P thin films. When the cobalt sulfate concentration was 15 g/L, the average grain size of the Co-W-P film was only 40.6 nm, of which the mass fraction of Co element reached 64.19 %, and the maximum coercivity and saturation magnetization were 932 A/m and 100.7 A·m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup> respectively, indicating that the Co-W-P thin film had a dense structure and exhibited good magnetic performance. With the increase of cobalt sulfate concentration in a certain range, the nucleation overpotential was reduced, and the grains were refined and tightly bonded. Meanwhile, the reduction deposition

收稿日期: 2022-10-25

修回日期: 2022-11-23

作者简介: 刘文彦 (1981—), 男, 硕士研究生, 副教授, 主要研究方向为应用化学、功能薄膜等。

email: wenyan\_liu000@163.com

基金项目: 湖北省教育厅基金项目 (2019JB323)

efficiency of cobalt was increased, and the mass fraction of Co element was also increased. The results showed that the magnetic properties of Co-W-P thin films were further improved by grain refinement, compactness improvement and the synergistic effect of magnetic elements.

**Keywords:** Co-W-P thin film; electrodeposition; concentration of cobalt sulfate; structure; magnetic performance

Co基薄膜普遍具有良好的磁性能,并且满足微型化和高密度存储等方面要求,在微机电系统中极具应用潜力。目前,制备Co基薄膜可采用溅射法<sup>[1]</sup>、蒸镀法<sup>[2]</sup>、离子束辅助沉积法<sup>[3]</sup>、化学镀法<sup>[4]</sup>和电沉积法<sup>[5]</sup>,其中电沉积具有能耗低、成膜均匀且与微机电系统制备工艺的相容性好等优点,更适用于制备Co基薄膜,也因此受到越来越多研究者的关注。

磁性能是影响Co基薄膜使用性能的重要指标,为了提高Co基薄膜的磁性能,研究者通过改变镀液成分并优化电沉积工艺条件。余云丹等<sup>[6]</sup>在电沉积过程中引入磁场,研究发现增大磁场强度使得Co-W薄膜中Co元素的质量分数升高,从而提高了Co-W薄膜的磁性能。金震等<sup>[7]</sup>同样在电沉积过程中引入磁场,研究发现电流密度、镀液温度和磁场强度对Co-Pt-P薄膜的磁性能都有影响,较高电流密度、中温和较高磁场强度下获得的Co-Pt-P薄膜磁性能良好。王子涵等<sup>[8]</sup>采用高频脉冲电流电沉积Co-Fe薄膜,实验结果表明提高脉冲频率有利于提高Co-Fe薄膜的磁性能。王秋萍等<sup>[9]</sup>采用单因素实验优化了电沉积Co-Ni-Fe薄膜的镀液成分(主要针对铁盐和镍盐浓度)和工艺条件(包括镀液pH、电极电位等),并采用优化的镀液成分和工艺条件获得具有良好磁性能的Co-Ni-Fe薄膜。

钴盐是电沉积制备Co基薄膜使用的镀液中不可或缺的成分,也是影响Co基薄膜成分、结构及磁性能等的重要因素。Co-W-P薄膜是一种三元合金磁性薄膜,为进一步提高其磁性能,提升其在微机电系统、信息存储等领域的应用价值,本文以20#钢作为基体电沉积Co-W-P薄膜,并研究镀液中硫酸钴浓度对Co-W-P薄膜的结合强度、结构、成分、厚度和磁性能的影响,旨在确定最佳的硫酸钴浓度。

## 1 实验

### 1.1 基体预处理

裁切40 mm×18 mm×2 mm的20#钢板作为基体,按照如下流程进行前处理:砂纸打磨(1000目、2000目)→除油(市售的除油液,60℃浸泡10 min)→清洗(热水)→酸蚀(体积分数15%的盐酸,常温浸泡1 min)→清洗(常温去离子水)→烘干待用(鼓风干燥箱)。

### 1.2 电沉积Co-W-P薄膜

通过改变镀液中硫酸钴浓度,在前处理后的20#钢基体上电沉积5种不同的Co-W-P薄膜。镀液组成:硫酸钴5~25 g/L、钨酸钠5 g/L、次亚磷酸钠30 g/L、柠檬酸钠64 g/L、氯化铵12 g/L、十二烷基硫酸钠0.06 g/L,电沉积工艺条件为:镀液温度60℃、电流密度2 A/dm<sup>2</sup>、磁力搅拌速率300 r/min、沉积时间80 min。

### 1.3 Co-W-P薄膜表征与性能测试

采用划格法测试不同Co-W-P薄膜与20#钢基体的结合强度,以网格区域内薄膜是否翘起和脱落作为判定依据,划格法的操作步骤参见文献[10]。

采用D8 Advance型X射线衍射仪(电压和电流分别设置40 kV、40 mA)表征不同Co-W-P薄膜的XRD谱,扫描速度为4°/min,从30°步进式扫描到90°。将测试数据导入Jade软件中分析不同Co-W-P薄膜的结构及物相。另外,根据文献[11]给出的公式,计算不同Co-W-P薄膜的平均晶粒尺寸。

采用EV018型扫描电镜在自动聚焦模式下观察不同Co-W-P薄膜的形貌,同时采用Inca X-Act型能谱仪分析不同Co-W-P薄膜的成分。

采用Dektak型台阶仪测定不同Co-W-P薄膜的厚度。采用LakeShore 8610型振动磁强计测试不同Co-W-P薄膜的磁性能,根据磁滞回线得到矫顽力和饱和磁化强度。

2 结果与讨论

2.1 硫酸钴浓度对 Co-W-P 薄膜结合强度的影响

表 1 为改变镀液中硫酸钴浓度后,电沉积不同 Co-W-P 薄膜与 20<sup>#</sup>钢基体的结合强度测试结果。由表 1 可知,划网格区域内不同 Co-W-P 薄膜都未翘起和剥落,划痕边缘较平滑,结合强度等级均为 0 级。这表明 Co-W-P 薄膜与 20<sup>#</sup>钢基体结合紧密,是 Co-W-P 薄膜的磁性能得以充分展现的前提和保证。

表 1 不同 Co-W-P 薄膜与 20<sup>#</sup>钢基体的结合强度测试结果  
Tab.1 Test results of bond strength between different Co-W-P thin films and 20<sup>#</sup> steel substrate

项目	镀液中硫酸钴浓度/(g·L <sup>-1</sup> )				
	5	10	15	20	25
结果描述	未翘起和剥落,划痕边缘粗糙,少量毛刺	未翘起和剥落,划痕边缘较平滑,无明显毛刺	未翘起和剥落,划痕边缘较平滑,无明显毛刺	未翘起和剥落,划痕边缘较平滑,少量毛刺	未翘起和剥落,划痕边缘粗糙,少量毛刺
结合强度等级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级

2.2 硫酸钴浓度对 Co-W-P 薄膜结构和物相的影响

图 1 为改变镀液中硫酸钴浓度后电沉积 Co-W-P 薄膜的 XRD 谱。从图 1 看出,在衍射角度 2θ 为 42.2°、49.1°、72.2°、88.5° 左右出现 4 个较尖锐衍射峰,分别对应(100)、(101)、(110)、(112)晶面,这表明不同 Co-W-P 薄膜均为晶态结构。4 个晶面都对应单质 Co 相,XRD 谱中未出现与 W 相关的物相,原因是电沉积过程中 W 原子固溶在 Co 晶格中,形成单一固溶体相结构<sup>[12-13]</sup>。

不同 Co-W-P 薄膜的衍射峰位置(即对应的衍射角度 2θ)几乎相同,表明改变镀液中硫酸钴浓度对 Co-W-P 薄膜的结构和物相无明显影响。根据 Scherrer 公式得到不同 Co-W-P 薄膜的平均晶粒尺寸如图 2 所示。由图 2 可知,随着镀液中硫酸钴浓度从 5 g/L 增至 25 g/L,平均晶粒尺寸呈现先减小后增大的趋势,当镀液中硫酸钴浓度为 15 g/L 时,平均晶粒尺寸仅为 40.6 nm,表明在此条件下电沉积的 Co-W-P 薄膜晶粒细小、结构致密。分析认为,适当增加硫酸钴浓度有利于增大阴极极化,缩短成核周期,晶

粒的长大被抑制,从而表现为平均晶粒尺寸减小。然而,当硫酸钴浓度超过一定限度时,阴极极化过大导致副反应加剧,电流效率降低,相当于成核时间延长,晶粒容易长大,从而表现为平均晶粒尺寸增大。

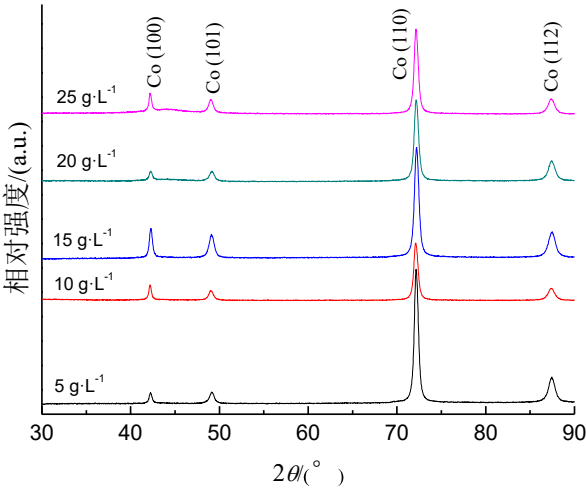


图 1 不同 Co-W-P 薄膜的 XRD 谱  
Fig.1 XRD pattern of different Co-W-P thin films

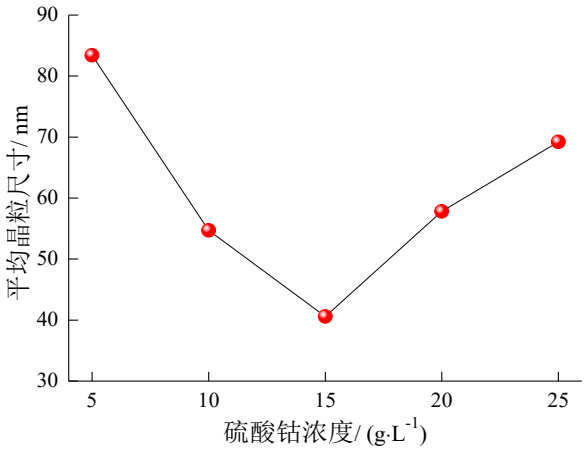


图 2 不同 Co-W-P 薄膜的平均晶粒尺寸  
Fig.2 Average grain size of different Co-W-P thin films

2.3 硫酸钴浓度对 Co-W-P 薄膜形貌、成分和厚度的影响

图 3 为改变镀液中硫酸钴浓度后电沉积 Co-W-P 薄膜的形貌。如图 3(a)所示,当镀液中硫酸钴浓度为 5 g/L 时,Co-W-P 薄膜的晶粒大小不一并且结合不紧密,平均晶粒尺寸较大。如图 3(b)~3(c)所示,随着镀液中硫酸钴浓度增至 15 g/L,Co-W-P 薄膜的晶粒细化,大小趋于一致且结合紧密,致密性得以改善。其原因是适当增加硫酸钴浓度使镀液中钴离子数量增多,电流效率提高,增大了阴极极化并降

低成核过电位。根据电沉积理论<sup>[14-16]</sup>,电沉积过程中同时发生新晶核形成和已形成的晶核长大两个过程,当新晶核形成速度大于已形成的晶核长大速度,将实现晶粒细化。适当增加硫酸钴浓度,使新晶核形成速度加快,密集形成的新晶核占据了空间,抑制已形成的晶核长大,因此Co-W-P薄膜的晶粒细化,表现为晶粒大小趋于一致且结合紧密。然而,随着

镀液中硫酸钴浓度从15 g/L继续增至25 g/L,Co-W-P薄膜的晶粒尺寸差异变大并且结合不紧密,在局部形成明显的孔洞缺陷。其原因是硫酸钴浓度过高导致阴极极化过大,副反应加剧,造成孔洞等结晶缺陷更容易形成。此外,硫酸钴浓度过高的情况下电流效率降低,相当于阻碍电沉积过程进行,导致新晶核形成周期延长,而已形成的晶核能自由长大。

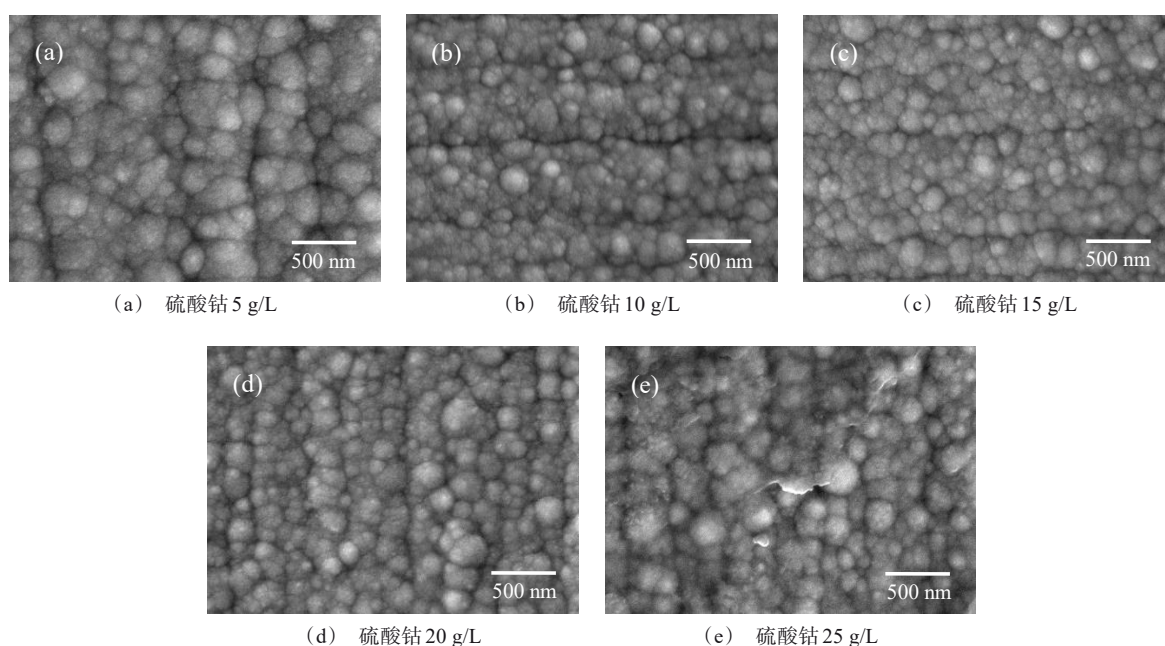


图3 不同Co-W-P薄膜的形貌

Fig.3 Morphology of different Co-W-P thin films

图4为改变镀液中硫酸钴浓度后电沉积Co-W-P薄膜的元素组成及各元素的质量分数。由图4可知,不同Co-W-P薄膜都含有Co、W、P和C元素,扣除试样在存放过程中表面吸附引入的C元素,镀液中硫酸钴浓度变化对Co-W-P薄膜的元素组成没有影响。然而,随着镀液中硫酸钴浓度从5 g/L增至25 g/L,Co元素的质量分数呈现先升高后降低的趋势。其原因是:适当增加硫酸钴浓度,使镀液中消耗的钴离子得到及时补充,促进电沉积过程进行,提高了钴还原沉积效率,因此Co-W-P薄膜中Co元素的质量分数呈现升高趋势。当镀液中硫酸钴浓度为15 g/L时,Co元素的质量分数最高,达到64.19%。然而,硫酸钴浓度过高的情况下会阻碍电沉积过程进行,导致钴还原沉积效率降低,因此Co-W-P薄膜中Co元素的质量分数呈现降低趋势。

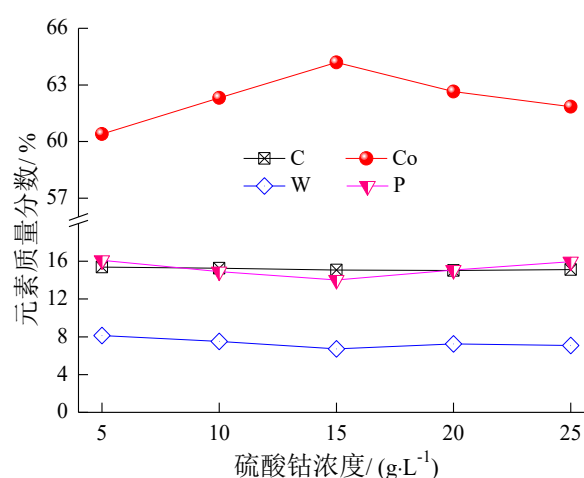


图4 不同Co-W-P薄膜元素组成及各元素质量分数

Fig.4 Element composition and mass fraction of each element in different Co-W-P thin films



图 5 为改变镀液中硫酸钴浓度后电沉积得到的不同 Co-W-P 薄膜的厚度测试结果。由图 5 可知,随着镀液中硫酸钴浓度从 5 g/L 增至 25 g/L,厚度呈现先增加后降低的趋势。适当增加硫酸钴浓度使镀液中钴离子数量增多,更多钴离子参与电沉积过程,加快钴还原沉积速度,因此 Co-W-P 薄膜的厚度有所增加。然而,硫酸钴浓度过高的情况下,虽然镀液中钴离子数量更多,但是副反应加剧,导致电流效率降低,钴还原沉积速度变慢,因此 Co-W-P 薄膜的厚度呈现降低趋势。

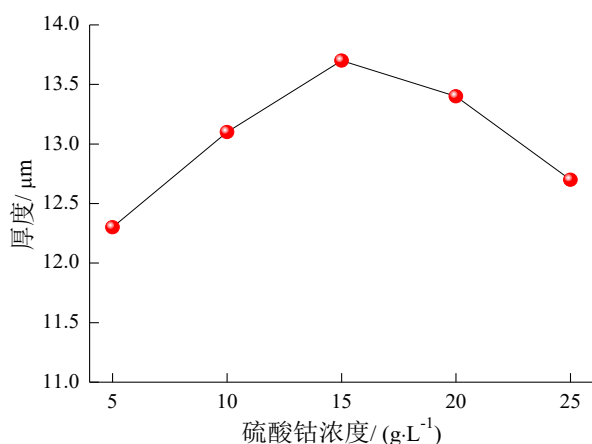


图 5 不同 Co-W-P 薄膜的厚度

Fig.5 Thickness of different Co-W-P thin films

## 2.4 硫酸钴浓度对 Co-W-P 薄膜磁性能的影响

图 6 为改变镀液中硫酸钴浓度后电沉积得到的不同 Co-W-P 薄膜的磁滞回线测试结果,图 7 和图 8 分别为不同 Co-W-P 薄膜的矫顽力、饱和磁化强度。

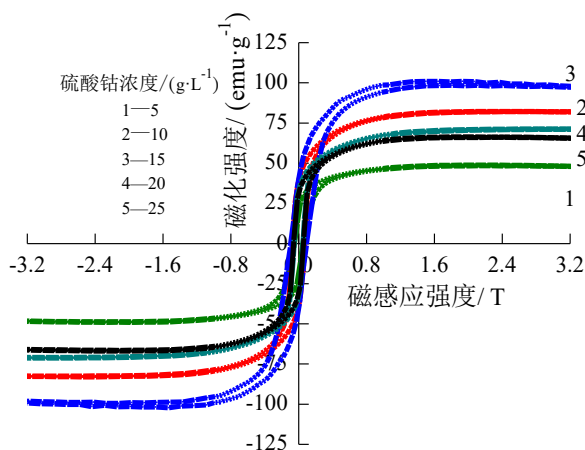


图 6 不同 Co-W-P 薄膜的磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loop of different Co-W-P thin films

根据磁化理论<sup>[17-20]</sup>,材料的磁性能与其晶粒大小、晶粒形状、成分、物相和致密性等因素有关,矫顽力和饱和磁化强度是评价磁性能的重要指标。矫顽力主要与晶粒大小、晶粒形状和致密性有关,一般情况下,晶粒尺寸越小、呈细长条状且结合紧密,材料的矫顽力较大。饱和磁化强度主要与材料的组成、物相和不同物相占的比例有关,由于 Co 属于磁性金属,一般情况下,Co 元素的质量分数越高,与 Co 相关的物相越多且比例越高,材料的饱和磁化强度较大。

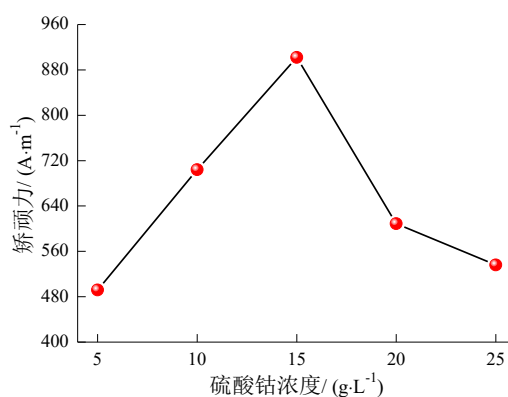


图 7 不同 Co-W-P 薄膜的矫顽力

Fig.7 Coercivity of different Co-W-P thin films

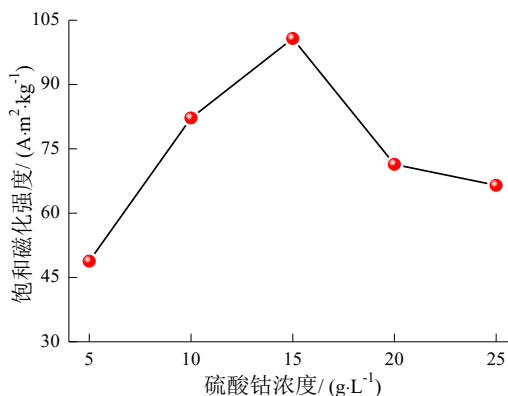


图 8 不同 Co-W-P 薄膜的饱和磁化强度

Fig.8 Saturation magnetization of different Co-W-P thin films

结合图 7 和图 8 可知,随着镀液中硫酸钴浓度从 5 g/L 增至 25 g/L,矫顽力和饱和磁化强度都呈现先增大后减小的趋势。结合上述分析,镀液中硫酸钴浓度变化对 Co-W-P 薄膜的晶粒形状、物相和元素组成基本没有影响,因此 Co-W-P 薄膜的磁性能主要与晶粒大小、致密性以及 Co 元素的质量分数有关。适当增加硫酸钴浓度,使得 Co-W-P 薄膜的晶

粒细化,晶粒大小趋于一致且结合紧密,加之Co元素的质量分数呈现升高趋势,因此Co-W-P薄膜的矫顽力和饱和磁化强度都增大,磁性能逐渐提高。当镀液中硫酸钴浓度为15 g/L时,Co-W-P薄膜具有最大的矫顽力(932 A/m)和饱和磁化强度( $100.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ),展现出优良磁性能。然而,硫酸钴浓度过高的情况下导致Co-W-P薄膜的晶粒尺寸差异变大并且结合不紧密,容易形成结晶缺陷,致密性降低,加之Co元素的质量分数也呈现降低趋势,因此Co-W-P薄膜的矫顽力和饱和磁化强度都减小,磁性能下降。

### 3 结论

(1)硫酸钴浓度对Co-W-P薄膜的结合强度、结构和物相无明显影响,不同Co-W-P薄膜均为晶态结构且物相为单质Co,与20#钢基体结合紧密。但晶粒尺寸、晶粒结合程度及Co元素的质量分数随着硫酸钴浓度的增加发生明显变化,导致不同Co-W-P薄膜的致密性和磁性能存在差异。当硫酸钴浓度为15 g/L时,Co-W-P薄膜的平均晶粒尺寸仅为40.6 nm,Co的质量分数达到64.19%,具有最大的矫顽力(932 A/m)和饱和磁化强度( $100.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ),其结构致密并展现出优良磁性能。

(2)适当增加硫酸钴浓度提高了电流效率,增大阴极极化并降低成核过电位,促进电沉积过程进行,使晶粒大小趋于一致且结合紧密,实现晶粒细化。同时提高了钴还原沉积效率,使Co元素的质量分数升高。晶粒细化、致密性改善以及磁性元素的协同作用,进一步提高了Co-W-P薄膜的磁性能。

### 参考文献

- [1] 彭龙,李元勋,李乐中,等.溅射SmCo基永磁薄膜的结构和磁性能研究[J].真空科学与技术学报,2011,31(6):666-670.
- [2] 陈晓,陈鹏,李丘林,等.强磁场下蒸镀法制备 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 薄膜[J].清华大学学报(自然科学版),2009,49(3):440-442.
- [3] 丁宇清,曾飞,谷宇,等.斜离子束辅助沉积对 $\text{Co}_{30}\text{Nb}_{70}$ 薄膜结构及其热稳定性的影响[J].真空科学与技术学报,2006,26(1):61-65.
- [4] Morita K, Saida R, Matsudaira T, et al. Electroless deposition of pure cobalt film for realizing low resistivity LSI interconnection[J]. ECS Meeting Abstracts, 2020, 2(17): 1503-1503.
- [5] 张建康,贾冲,陈奕庆,等.电化学沉积法制备Co-ZnO薄膜及其室温铁磁性[J].金属功能材料,2012,19(2):23-25.
- [6] 余云丹,孙丽侠,楼俊尉,等.磁场下电沉积制备Co-W合金镀层[J].电镀与环保,2012,32(4):1-3.
- [7] 金震,李铭钢,曹颖,等.磁场下电沉积制备Co-Pt-P磁性薄膜[J].电镀与环保,2014,34(6):9-11.
- [8] 王子涵,杨滨,马岩,等.脉冲频率对电沉积CoFe合金镀层组织和磁性能的影响[J].兰州理工大学学报,2010,36(2):10-14.
- [9] 王秋萍.纳米晶CoNiFe软磁薄膜的电化学制备及其结构、性能的研究[D].杭州:浙江大学,2010.
- [10] 刘文彦,魏媛,虞正鹏,等.硝酸铜浓度对45钢化学镀Co-W-P薄膜性能的影响[J].兵器材料科学与工程,2022,45(1):34-39.
- [11] 王雷雷,王勤隆,李晶,等.X射线衍射法测定纳米氧化铝的平均晶粒尺寸[J].无机盐工业,2021,53(4):86-89.
- [12] Ge H L, Wei G Y, Wu Q, et al. Influence of bath composition on magnetic properties of electrodeposited Co-Pt-W thin films[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2007, 14(4): 65-68.
- [13] Zhou Q Y, Ge H L, Wei G Y, et al. Characterization of electrodeposited Co-W alloy thin films[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(2): 155-158.
- [14] Ye M C, Ding T T, Zhou H, et al. Nucleation and growth mechanism of electrodeposited Ni-W alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021(6): 1842-1852.
- [15] 卢思环.NiW合金电沉积早期成核和生长机理研究[D].长沙:湖南大学,2017.
- [16] 周新宇,王一雍,金辉,等.电沉积制备Ni-Co合金镀层的成核过程研究[J].电镀与环保,2019,39(3):13-15.
- [17] 杨锋.电沉积铁镍合金制备及其电磁屏蔽性能研究[D].北京:钢铁研究总院,2012.
- [18] 王子涵,杨滨,谷长栋,等.高频脉冲电沉积Fe-Co合金组织和磁性能研究[J].功能材料与器件学报,2011,17(2):173-178.
- [19] Goel V, Anderson P, Hall J, et al. Electroless Co-P-carbon nanotube composite coating to enhance magnetic properties of grain-oriented electrical steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 407(1): 42-45.
- [20] Bircakova Z, Fuzer J, Kollar P, et al. Magnetic properties of Fe-based soft magnetic composite with insulation coating by resin bonded Ni-Zn ferrite nanofibres[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 485: 1-7.