

УДК 621.793.4.

З.М. Проценко, Є.В. Мироненко

КІНЕТИКА І ФАЗОВИЙ СКЛАД ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ОСАДЖЕНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ Co I Ag

Досліджено кінетику електровідновлення кобальту і срібла із сульфатного і йодидного електролітів відповідно. Встановлено фазовий склад багатошарових покриттів (2-4 шари) на основі Co і Ag до та після термічного відпалу (523-743) К.

Ключові слова: кінетика електровідновлення, електроліз розчинів, фазовий склад, покриття Co, Ag.

Вступ. Гальванічні покриття сплавами металів, а також багатошарові структури, у порівнянні з індивідуальними покриттями, мають великі переваги у фізико-хімічних та магнітних властивостях. У багатошарових плівкових структурах (мультишарах), що складаються з почергових феромагнітних і немагнітних шарів, спостерігається явище гігантського магнітоопору (ГМО). Суть його полягає в різкому зростанні електричного опору на 1-70%. ГМО спостерігається не тільки в мультишарах, але й у гранульованих сплавах, у т.ч. і плівкових (тонких).

Більшість досліджень мультишарів і плівкових гранульованих сплавів, у яких спостерігається ефект гігантського магнітного опору (ГМО), виконано на відносно тонких плівкових системах порядку декількох нм, отриманих методом вакуумної конденсації [1-3], який є енергоємним і відносно складним. Але з точки зору вивчення фазоутворення важливим моментом є проведення таких досліджень на більш товстих зразках (мікронної товщини), для одержання яких ми скористалися методом електрохімічного осадження із відповідних електролітів. До того ж електролітично осаджені багатошарові структури із ізотропним ефектом ГМО вже знайшли застосування у магніторезистивних головках зчитування інформації, магнітних транзисторах тощо, але структурно-фазовий стан та вплив термообробки на процеси фазоутворення в цих системах ще мало дослідженні. У зв'язку з цим ця проблема актуальна і потребує детального вивчення.

Метою нашої роботи було дослідження кінетичних залежностей процесу електровідновлення Co і Ag, встановлення оптимальних параметрів (склад електроліту, густина струму, температура тощо) процесів електрохімічного осадження окремих шарів кобальту і срібла, дослідження змін структурно-фазового складу багатошарових покриттів (дво-, трьох- та чотирьох шарових) в процесі термовідпалювання.

Методика експерименту. Для дослідження були обрані багатошарові системи (2 - 4, 6 шарів) на основі Co і Ag, які мають протилежні магнітні властивості: Co – феромагнетик, Ag – парамагнетик. Як матеріал підкладки для нанесення гальванічних покриттів було обрано маловуглецеву сталь. Як анод використовувалися пластинки кобальту або срібла відповідно до складу електроліту. Перед процесом катодного відновлення металів підкладки

розміром (20×30) мм проходили попередню механічну (шліфування, полірування) і хімічну обробку, яка включала в себе знежирення, травлення, промивання. Травлення проводилося протягом 2–5 хв. при кімнатній температурі в розчинах хлоридної кислоти. Для нанесення кобальтового покриття застосовувався стандартний сульфатний електроліт, який вирізняється стабільністю та рівномірністю осадження; срібні покриття отримували із йодидного електроліту. Кобальтові покриття отримували при густині струму електролізу $(1-5) \cdot 10^2$ А/м², 293±3 К, срібні – $(0,2-2) \cdot 10^2$ А/м², 293±3 К. Режими електролізу підбирали експериментально на основі кінетичних залежностей товщина шару покриття – густина струму; товщина покриття – час електролізу з візуальним врахуванням якості покриття. Кінетику електро-відновлення металів досліджували за допомогою гравіметричного методу. Час електролізу задавали з розрахунком одержання шарів товщиною (3-5) мкм.

Для дослідження термодифузії проводили відпалювання зразків з багатошаровими покриттями при (523-743) К протягом 2-4 годин. Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН–2.0 і ДРОН – 4.0. в К_α випромінюванні Cu.

Результати досліджень та їх обговорення.

Електроосадження кобальту та срібла. Експеримент по електровідновленню кобальту проводили в електроліті наступного складу (г/л): CoSO₄ · 7H₂O (20); H₃BO₃ (50); NaCl (5) [4]. Для вибору параметрів процесу електровідновлення кобальту, тобто оптимальної густини струму, температури, часу, експеримент проводили за різних умов електролізу. Оптимальний інтервал температур становить 293±3 К. Для встановлення оптимальної густини струму були зняті залежності приросту маси зразку (товщини шару покриття) від густини струму. Ця залежність має параболічний характер. Якість покриття визначали візуально, враховували при цьому колір, рівномірність покриття, зчеплення з підкладкою. Експериментально встановлено, що відносно якісні покриття можна отримати в інтервалі густин струму $(1-3) \cdot 10^2$ А/м², але оптимальною величиною є $(1,1-2) \cdot 10^2$ А/м². При підвищенні густини струму якість покриття погіршувалася, що супроводжувалося потемнінням зразку, по краях спостерігали утворення дендритів. Загалом процес осадження кобальту навіть при кімнатній температурі супроводжується великою катодною поляризацією. Це можна пояснити по-різному: схильність йонів кобальту до гідратації, сповільнений розряд та перехід гідратованих іонів в проміжні активні комплекси, що адсорбуються на катоді. Для визначення швидкості процесу електровідновлення кобальту знімали залежності зміни товщини шару покриття від часу. Ця залежність має параболічний характер, що говорить про дифузійний контроль процесу електровідновлення кобальту, тобто самою повільною є стадія доставки електроактивних частинок до поверхні катоду – дифузія. Експеримент по електровідновленню срібла проводили з електроліту наступного складу (г/л): AgI (15-200; KI (250-300), pH=8,0. Густина струму електролізу визначали експериментально по утворенню якісних, рівномірних,

без плям та дендритів покриттів при різних густинах струму в інтервалі $(0,2-2) \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$, $293 \pm 3 \text{ К}$. Оптимальна густина струму дорівнює $(0,2-0,7) \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$.

Срібні покриття з йодидних електролітів мають жовтуватий відтінок внаслідок розпаду адсорбованих залишків розчину. Катодний вихід за струмом приблизно дорівнював 98%. Цей електроліт, як свідчать літературні данні [5], стійкий при $\text{pH} \cong 8$, але якщо pH знижувати шляхом додавання кислоти, підвищується стійкість срібного комплексу, що в свою чергу призводить до зниження катодного виходу металу за струмом, тому ми підтримували pH розчину в межах 7,5-8,5.

Після проведення кінетичних досліджень та встановлення оптимальних умов електролізу були підготовлені для дослідження двох -, трьох -, чотирьохшарові зразки з заданою товщиною. При цьому перший шар покриття, наприклад срібла, наносили товщиною більш ніж (3-4) мкм для нівелювання впливу текстури підкладки на перший шар покриття (рентгенівський промінь просвічує покриття товщиною (2-3) мкм).

Вплив термовідпалювання на фазовий склад покриття. Для встановлення впливу термовідпалювання на фазовий склад багатошарових структур і для порівняння експериментальних даних, знімали рентгенограми як від одношарових зразків, до і після відпалювання, так і багатошарових. Так, фазовий склад одношарового срібного покриття до і після відпалювання (573 К) (рис.1) відповідає фазі Ag з ГЦК решіткою (змінився тільки частково розподіл інтенсивностей піків на рентгенограмі).

При термовідпалюванні двошаровика сталь/Ag/Co фазовий склад покриття не змінюється і відповідає фазам Ag і α -Co. При термовідпаленні (573 К) тришарової структури сталь/Ag/Co/Ag, в якій шар кобальту розташований між шарами срібла ми отримали наступні результати. Відпал зразків проводили при температурі нижчій за температуру фазового переходу $\alpha\text{-Co} \leftrightarrow \beta\text{-Co}$ в масивному кобальті для з'ясування можливості спостереження фазового переходу в тонких шарах при нижчих температурах. Так, в таблиці 1 представлені дані рентгенофазового аналізу для невідпаленого зразка сталь/Ag(12,8мкм)/Co(3,29мкм)/Ag(2,7мкм), а в таблиці 2 для відпаленого зразка. Ми виявили цікаве явище, так у невідпаленому зразку спостерігається фаза β -Co поряд з Ag, а у відпаленому стані цієї фази вже немає, а є тільки Ag та α -Co. Це явище можна пояснити можливими структурними напруженнями в тонких шарах кобальту, які призводять до утворення β -Co з ГЦК решіткою, яка повторює решітку Ag (ГЦК), а в товстих шарах кобальту або при термовідпалі (при температурі нижчій за температуру фазового переходу) відбувається стабілізація фази α -Co з гексагональною решіткою. Цей ефект спостерігається дуже рідко і важко отримати зразки при кімнатній температурі з фазою β -Co, тому цей результат є цікавим. Слід зауважити, що в зразках, які мають шар Co більшої товщини, цього ефекту не спостерігається.

Фазовий склад покриття Co/Ag/сталь, визначений на основі рентгенофазового аналізу відповідає гексагональній фазі α -Co + ГЦК Ag як

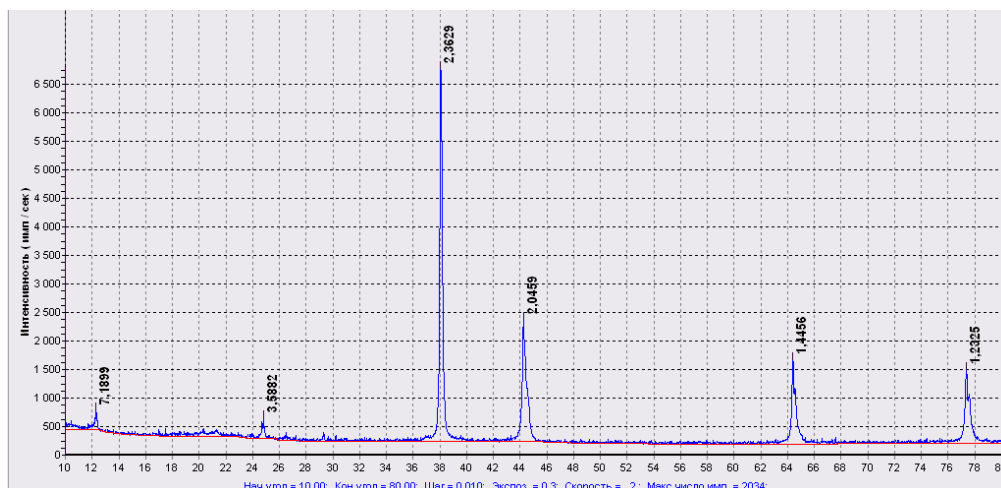


Рис. 1. Рентгенограма від зразку сталь/Ag(4,6мкм) відпаленого при 573 К

Таблиця 1

**Результати розшифровки рентгенограми від покриття
сталь/Ag(12,8 мкм)/Co(3,3 мкм)/Ag(2,7 мкм) невідпаленого**

Експериментальні дані						Табличні дані					
сталь/Ag(12,8)/Co(3,3)/Ag(2,7)						Ag			β- Co		
№	2Q	Q	d, Å	I, %	Фаза	hkl	d, Å	I, %	hkl	d, Å	I, %
1	38,6	19,3	2,3335	100	Ag		2,36	100			
2	44,7	22,35	2,0282	39	β- Co, Ag	200	2,04	53		2,04	
3	52	26	1,7594	7	β- Co					1,77	
4	65	32,5	1,4354	23	Ag	220	1,445	27			
6	78	39	1,2255	27	β- Co, Ag	331	1,232	53		1,253	
7	82	41	1,1755	13	Ag	222	1,179	5			

Таблиця 2

**Результати розшифровки рентгенограми від покриття
сталь/Ag(12,8мкм)/Co(3,3мкм)/Ag(2,7мкм) відпаленого при 573 К**

Експериментальні дані						Табличні дані					
сталь/Ag(12,8)/Co(3,3)/Ag(2,7)						Ag			α- Co		
№	2Q	Q	d, Å	I, %	Фаза	HKL	d, Å	I, %	HKL	d, Å	I, %
1	42	21	2,15215	23	α- Co				100	2,15	25
2	45	22,5	2,0154	100	Ag	200	2,04	53			
3	65	32,5	1,4354	59	Ag	220	1,445	27			
4	76,7	38,35	1,24298	23	α- Co				111	1,25	70
5	78	39	1,22548	65	Ag	311	1,232	53			
6	82,24	41,12	1,1727	25	Ag	222	1,179	5			
7	93,24	46,62	1,06106	16	α- Co				222	1,064	60
8	98,24	49,12	1,01997	12	Ag	201	1,022	1			
9	105	52,5	0,97203	12	α- Co				201	0,95	10
10	111	55,5	0,93572	29	Ag		0,938	8			
11	114,9	57,45	0,91484	12	Ag		0,915	5			

до, так і після відпалювання при (393-623) К. У випадку покриття Co/Ag/латунь, фазовий склад, визначений рентгенофазовим методом, відповідає суміші ГЦК фази і у незначній кількості α -Co. Проведений аналіз вказує на те, що дана ГЦК фаза відповідає твердому розчину атомів Co в латуні.

Висновки. Досліджено кінетику електровідновлення срібла і кобальту та встановлено оптимальні умови електролізу. Експериментально встановлено параболічний характер залежностей приросту маси покриття від сили струму та часу електролізу для електровідновлення Co і Ag, що вказує на дифузійний контроль цих процесів і можливість одержання кобальтового покриття різного фазового складу.

Встановлено вплив термовідпалювання (523-743) К на фазовий стан покриттів. Вперше спостерігалась фаза β -Co в тонких шарах, отриманих електрохімічним шляхом, при температурі нижчій за температуру фазового переходу α -Co $\leftrightarrow$ β -Co.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Проценко І.Ю., Чешко І.В., Яновський Я.В. Явище гігантського магнітного опору в багаточастотних плівкових структурах // Вісник СумДПУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2004. – № 10 (69). – С. 196–205.
2. Никитин С.А. Гигантское магнитосопротивление // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 92–98.
3. A. De Toro, I.P. Andres, I.A. Conzales, I.P. Goff. Improved giant magnetoresistance in nanogranular Co/Ag: The role of interparticle RKKY interactions // Physical review. – Vol. 70. – 2004. – P. 224412 -1 – 224412 -6.
4. Грелихес С.Я., Тихонов К.И. Электрохимические и химические покрытия. Теория и практика. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
5. Кублановский В.С., Берсиров О.Л., Литовченко К.И. Кинетика и механизм катодного выделения серебра // УХЖ. – 2003. – Т. 67, № 7 – С. 63–67.

РЕЗЮМЕ

З.Н. Проценко, Е.В. Мироненко. Кинетика и фазовый состав электрохимически осажденных покрытий на основе Co и Ag.

Исследовано кинетику электровосстановления кобальта и серебра из сульфатного и йодного электролитов соответственно. Установлен фазовый состав многослойных покрытий (2-4 слоя) на основе Co и Ag до и после термического отжига 523-743) К.

Ключевые слова: кинетика восстановления, электролиз растворов, фазовый состав, покрытия Co, Ag.

SUMMARY

Z.M. Protsenko, E.V. Myronenko. Kinetics of phase composition and electrochemical precipitated coating based on Co and Ag.

The kinetics of electroreduction of cobalt and silver sulfate with electrolytes and yodydnoho respectively. Established multi-phase composition of coatings (2-4 layers) based on Co and Ag before and after thermal annealing (523-743) K.

Key words: Kinetics of electroreduction, electrolysis of solutions, phase composition, coating of Co, Ag.