

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ Co-Mo ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭДТА: СОСТАВ, СТРУКТУРА, МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Введение

Разработка методов электроосаждения сплавов кобальта интенсивно развивается в последние годы, что обусловлено коррозионными, прочностными, каталитическими и магнитными свойствами таких покрытий [1–15]. Введение в электроосадки кобальта от 5 до 11 весовых процентов молибдена приводит к получению материалов с хорошими магнитомягкими свойствами [6–14]. При увеличении количества молибдена в сплаве растут его твердость, коррозионная стойкость и износостойкость. Магнитные и прочностные свойства кобальт-молибденовых сплавов делают их перспективными материалами для применения в микроэлектронике.

Получение функциональных покрытий молибдена из водных растворов невозможно, однако при наличии в ванне металлов группы железа происходит его индуцированное соосаждение с получением электролитических сплавов. Состав электролитической ванны и условия электролиза позволяют управлять составом и свойствами покрытий [1–14]. Сплавы Co-Mo, обладающие магнитными свойствами, осаждают из цитратных и цитратно-аммонийных электролитов [1, 3, 6–14].

Для получения сплавов с более высоким содержанием молибдена (до 50 и более весовых %) применяют пирофосфатные и смешанные пирофосфатно-цитратные растворы [2, 16]. Одним из условий индуцированного соосаждения является необходимость введения в состав ванны комплексообразователей, роль которых обычно играют либо лимонная кислота, либо пирофосфат, либо и то и другое. В [15] была показана эффективность дополнительного введения в состав ванны натриевой соли такого распространенного комплексообразователя, как этилендиаминтетрауксусная кислота (Na_2EDTA). Настоящая работа посвящена исследованию состава, структуры и микромеханических свойств кобальт-молибденовых покрытий, получаемых из этого электролита.

Методика эксперимента

Электроосаждение проводили из электролита следующего состава, г/л: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 100; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 20, $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 35, Na_2EDTA – 35, $\text{pH} = 3,8 \pm 0,3$. Осаждение происходило в интервале объемных температур 20–60 °С и плотностей тока 1–10 А/дм². Электролит готовили из реактивов квалификации “хч”. Покрытия наносили на образцы, изготовленные из ст.3 в виде флажков (площадью 1 см²) и дисков (2,5 см²). Стальные диски помещали в специально изготовленную оправку из органического стекла с токоподводом. Время осаждения обеспечивало постоянство величины пропущенного заряда. При этом толщина осажденных покрытий варьировала в пределах 14–23 мкм. Покрытия осаждали в гальваностатическом режиме с применением потенциостатов ПИ-50.1 или П-5827М. Образцы предварительно полировали, обезжиривали венской известью, промывали, затем обрабатывали в разбавленной соляной кислоте (1:1) с последующей промывкой дистиллированной водой. Анодом служил графит.

Морфологию и состав покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN с рентгеновской системой для проведения локального химического анализа (INCA Energy EDX). Анализ проводили как минимум в трех точках образцов. Приведенные ниже результаты представляют собой среднее из трех измерений со среднеквадратичными отклонениями.

Структуру электроосадков исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 (Co K_α излучение, Fe фильтр, $2\theta/\theta$ метод).

Микротвердость измеряли двумя методами: статическим и динамическим. В первом случае использовали нагрузку на индентор 50 г, а размеры отпечатков фиксировали с помощью микротвердомера ПМТ-3. Микротвердость рассчитывали по эмпирической формуле $H_v = 1854 \cdot P/d^2$ [17], где P – величина нагрузки, а d – диагональ отпечатка (мкм). Динамическим методом (метод царапания, склерометрия) также с помощью ПМТ-3 фиксировали ширину царапины при нагрузке на индентор 20 г, а микротвердость рассчитывали по формуле $H_s = 1000 \cdot P/a^2$, где a – ширина царапины (мкм) [17]. Одна из задач работы состояла в установлении взаимосвязи между составом покрытий и их микротвердостью, а также в определении корреляции между различными видами измеряемых значений микротвердости. Значения динамической микротвердости (размеры царапины дают полуколичественную характеристику процесса износа, поскольку являются отражением элементарного акта абразивного износа поверхности при трении) и их зависимость от состава покрытия сравнивались с аналогичными зависимостями для квазистатической микротвердости. Очевидно, что при наличии взаимосвязи между различными видами измерений микротвердости метод определения квазистатической микротвердости может быть экспресс-методом оценки трибологических свойств поверхности для данного вида покрытий, что представляется чрезвычайно важным для разработки новых электролитов и режимов обработки, обеспечивающих высокие трибологические характеристики поверхности.

Результаты и их обсуждение

Во всех случаях в указанном интервале плотностей тока при температуре 20 °С из электролита приведенного состава были получены светлые, блестящие покрытия, иногда с незначительным темным налетом. При температурах 40 и 60 °С осаждаются темные тонкие осадки. Поэтому для дальнейших количественных измерений были выбраны покрытия, полученные при 20 °С.

Выход по току и скорость осаждения. На рис. 1 представлены зависимости выхода по току и скорости осаждения от плотности тока. Для сравнения пунктиром показана зависимость скорости осаждения при тех же плотностях тока кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита [18]. Видно, что скорости осаждения кобальт-молибденовых покрытий ниже, что обусловлено, в первую очередь, более низкими значениями выхода по току. Очевидно также, что данный электролит должен обладать высокой рассеивающей способностью, поскольку в широкой области плотностей тока наблюдается падающая зависимость выхода по току от его плотности.

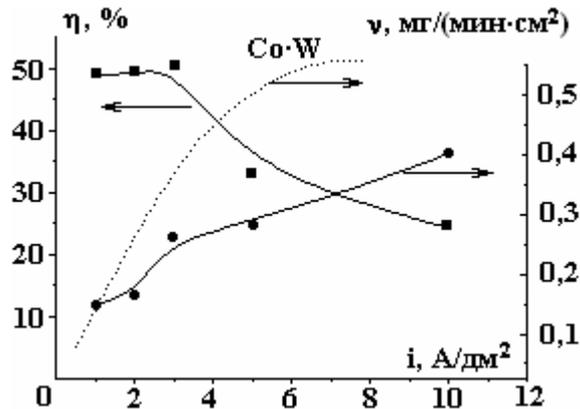


Рис. 1. Влияние плотности тока на выход по току и скорость осаждения кобальт-молибденовых покрытий.

Морфология, состав и структура покрытий. На рис. 2 показана морфология получаемых покрытий, а на рис. 3 – спектры EDX-анализа и химический состав покрытий, полученных при плотностях тока 5 и 10 А/дм^2 . Видно, что поверхность образцов в достаточной степени равномерная, но покрыта сеткой трещин, что особенно наглядно видно для покрытий, осаждаемых при низких плотностях тока. Ранее отмечалось, что для сплавов кобальта с молибденом характерна трещиноватость [3, 13]. А также, что трещиноватость и плотность образующихся покрытий зависят от соотношения концентраций соли кобальта и цитрата. Если это отношение меньше единицы, то получают компактные, однородные пленки. При высоком соотношении (большем двух) образуются трещиноватые пленки [13]. Трещиноватость осадков в нашем случае (при соотношении соли кобальта и цитрата, меньшем 1) может быть связана со вторым комплексобразователем в составе ванны (Na_2EDTA), а также с достаточно большой толщиной покрытий.

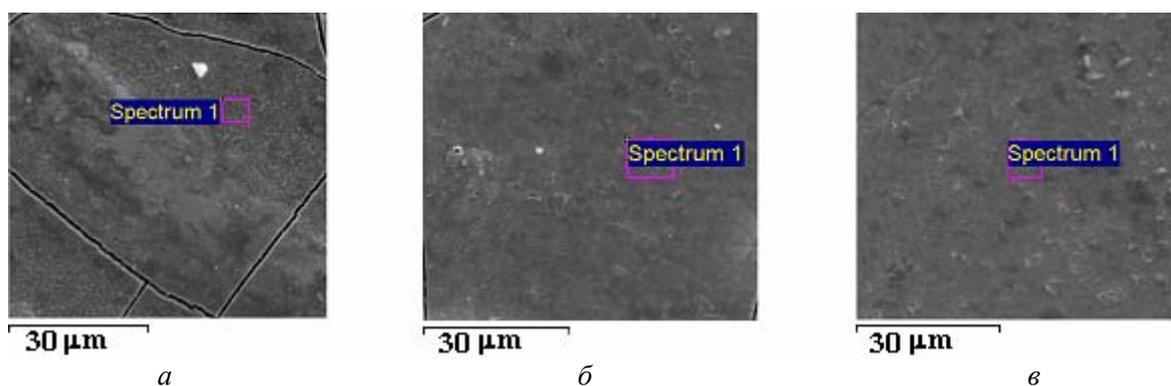


Рис. 2. Морфология поверхности кобальт-молибденовых покрытий, осажденных при плотностях тока, A/dm^2 : а – 2; б – 5; в – 10

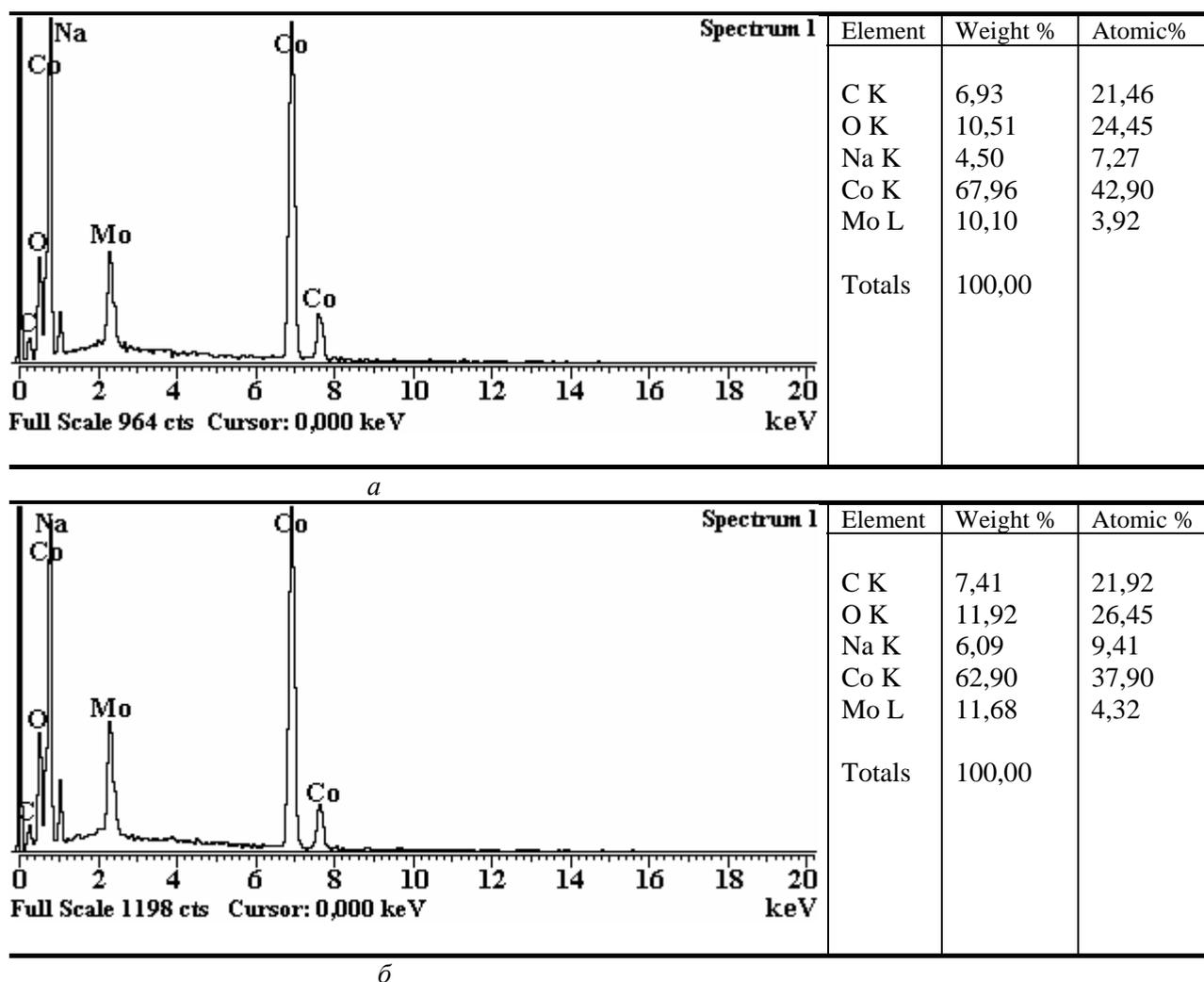


Рис. 3. EDX-спектры и химический состав покрытий, осажденных при плотностях тока, A/dm^2 : а – 5; б – 10

Данные химического состава покрытий свидетельствуют о том, что в их состав входят не только кобальт и молибден, но и натрий, а также углерод и кислород, причем в достаточно значительных количествах (рис. 3). Причина же заключается в том, что составляющие органической фазы (цитрат, натриевая соль EDTA) могут “захватываться” осадком и, естественно, входить в его состав. Достаточно высокие измеряемые концентрации легких элементов могут быть вызваны особенностями EDX-анализа. В использованном варианте анализировался слой глубиной порядка 2 микрон, и, естественно, роль элементов, входящих в поверхностный (в том числе адсорбированный слой), была достаточно высокой, что отражалось на результатах анализа поверхности. Следует также отметить, что ошибка EDX-анализа составляет 3–5% [16].

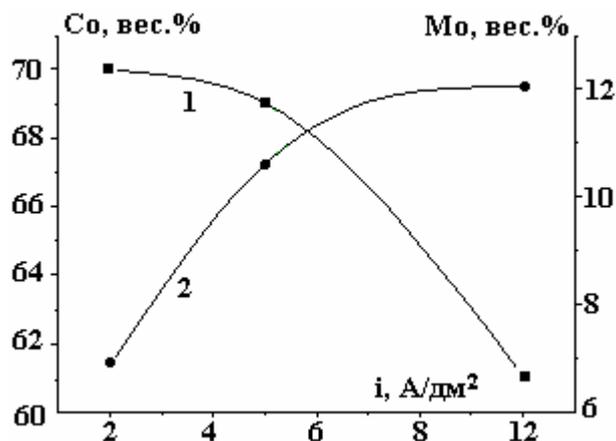


Рис. 4. Влияние плотности тока на содержание кобальта и молибдена в покрытиях. 1 - Co; 2 - Mo

Влияние плотности тока электроосаждения проявляется в том, что с ее увеличением падает концентрация кобальта в покрытии и растет концентрация молибдена (рис. 4). При этом концентрация молибдена относительно невелика (12 вес. %). При такой концентрации кобальт-молибденовые покрытия проявляют себя как хорошие магнитные материалы [6, 9, 11, 14], а скорость осаждения является методом управления концентрацией молибдена в покрытии.

Результаты рентгеновской дифрактометрии показаны на рис. 5. Дифрактограммы, кроме линий α -Fe (подложки), содержат линии, соответствующие дифракционному спектру поликристаллического гексагонального α -Co. Небольшой сдвиг линий в сторону меньших углов связан с вероятным внедрением атомов молибдена в структуру кобальта. В спектрах присутствует линия с $d = 2,05 \text{ \AA}$ ($2\theta = 51,9^\circ$), которая может принадлежать структуре Co_3Mo . Для образца, полученного при плотности тока 2 А/дм^2 , относительные интенсивности линий спектра практически соответствуют картотечным данным (рис. 5,а), то есть это поликристаллический осадок с произвольным расположением его кристаллитов. Резко возросшие интенсивности отражений 100, 110 и 002 на дифрактограммах образцов, полученных при плотностях тока 5 и 10 А/дм^2 (рис. 5,б,в), свидетельствуют об их текстурированности. Спектр образца, полученного при 5 А/дм^2 (рис. 5,б, усилены линии 100 и 110), свидетельствует о том, что кристаллиты осаждаются на поверхности подложки преимущественно гранями 1010 и 1120, а в спектре образца, полученного при плотности тока 10 А/дм^2 (рис. 5,в), усилены линии 110 и 002. Кристаллиты в этом случае осаждаются на поверхности подложки боковыми гранями гексагональной призмы 1120 и ее базисной плоскостью 0001.

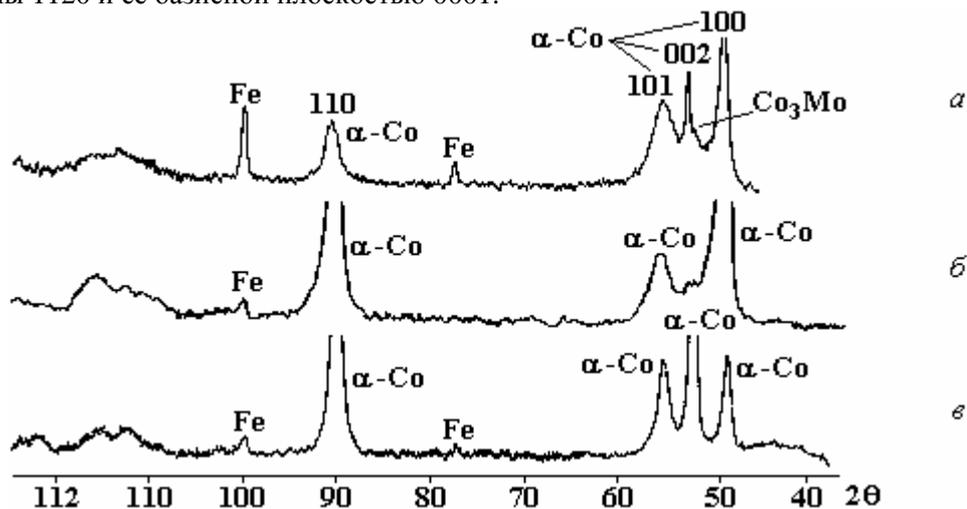


Рис. 5. Рентгеновские спектры покрытий, полученных при плотностях тока, А/дм^2 : а – 2, б – 5, в – 10

Различный характер текстурирования исследуемых осадков, а также их различный химический состав должны сказываться на функциональных свойствах поверхности.

Микротвердость осадков. Данные, приведенные на рис. 6, показывают, что повышение плотности тока электроосаждения приводит к существенному росту микротвердости покрытий. Следует обратить внимание на то, что, несмотря на относительно невысокую концентрацию молибдена в покрытии (несколько выше 4 ат.%), квазистатическая микротвердость достаточно высока (750 кг/мм²). Между статической и динамической микротвердостью наблюдается корреляция, а между обоими видами измеренной микротвердости и концентрацией молибдена в покрытии наблюдается ярко выраженная зависимость (рис. 7). Необходимо подчеркнуть, что, видимо, на высоких значениях микротвердости сказывается не только увеличение концентрации молибдена в покрытии, но и текстурированность осадка, что в комплексе и приводит к достижению высоких значений микротвердости.

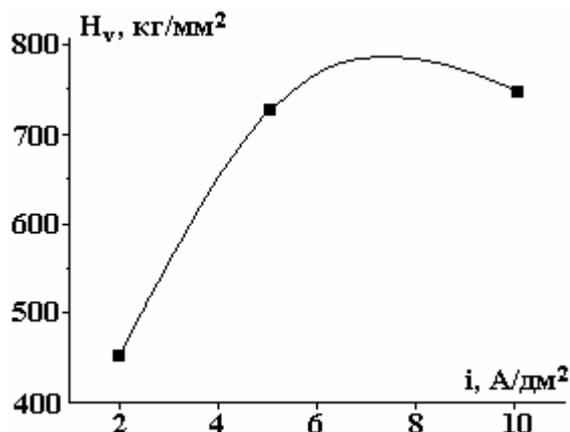


Рис.6. Зависимость статической микротвердости от плотности тока электроосаждения покрытий



Рис. 7. Влияние содержания молибдена в покрытиях на их квазистатическую и склерометрическую микротвердость

В работах [13, 14] отмечалось, что индуцированное соосаждение молибдена с кобальтом при малых концентрациях первого в покрытиях позволяет сохранить хорошие магнитные свойства, унаследованные от кобальта (в частности, высокий уровень магнитного насыщения при низкой коэрцитивной силе, что позволяет рассматривать их как перспективные магнитомягкие материалы). Результаты работы демонстрируют, что у такого рода покрытий, полученных из цитратного электролита, содержащего ЭДТА, должны быть хорошие трибологические свойства, то есть высокая сопротивляемость износу при трении.

Заключение

Появилась возможность получения качественных кобальт-молибденовых покрытий при комнатной температуре из цитратного электролита, содержащего дополнительный комплексообразователь – натриевую соль ЭДТА. Определены скорость осаждения и зависимость выхода по току от его плотности, а также морфология, структура получаемых покрытий и их состав. Показано, что при повышении плотности тока (5–10 А/дм²) увеличиваются содержание молибдена в покрытиях, а также их текстурированность, следствием чего является улучшение микротвердости покрытий (750 кг/мм²). Показана перспективность использования таких покрытий в микроэлектронике, как магнитомягких материалов.

Авторы выражают благодарность Э. Монайко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за проведение анализа поверхностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS Call Moldova 2005 Nr 15-104-7540.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. New York: Academic Press, 1963.V.1–2.
2. Krohn A., Brown T.M. Electrodeposition of Cobalt-Molybdenum Alloys // J.Electrochem. Soc. 1961. V. 108. № 1. P. 60–70.
3. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Л., 1971.
4. Васьюк А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
5. Podlaha E. J., Landolt D. Induced Codeposition III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron // J.Electrochem. Soc. 1997. V. 144. No.5. P. 1672–1680.
6. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposited Cobalt – Molybdenum Magnetic Materials // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 517. P. 109–116.

7. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Influence of the Bath Composition and the pH on the Induced Cobalt – Molybdenum Electrodeposition // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 556. P. 137–145.
8. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Detection and Characterization of Molybdenum Oxides Formed During the Initial Stages of Cobalt – Molybdenum Electrodeposition // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 245–252.
9. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Microstructures of Soft - Magnetic Cobalt – Molybdenum Alloy Obtained by Electrodeposition Seed Layer/Silicon Substrates // Electrochem. Comm. 2004. V. 6. P. 853–859.
10. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Intermediate Molybdenum Oxides Involved in Binary and Ternary Induced Electrodeposition // J. Electroanal. Chem. 2005. V. 580. P. 238–244.
11. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposition of Soft-Magnetic Cobalt – Molybdenum Coatings Containing Low Molybdenum Percentages // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 568. P. 29–36.
12. Gomez E., Pellicer E., Alcobe X. Properties of Co – Mo Coatings Obtained by Electrodeposition at pH 6,6 // J. Solid State Electrochem. 2004. V.8. P. 497–504.
13. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Developing Plating Bath for the Production of Cobalt – Molybdenum Films // Surface Coatings Technology. 2005. V. 197. P. 238–246.
14. Gomez E., Pellicer E., Duch M., Esteve J., Valles E. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation // Electrochim. Acta. 2006. V.51. P. 3214–3222.
15. Socha J., Zak T. Пат. ПНР №70948. 1974.
16. Martin-Gonzales M., Prieto A.L., Gronsky R., Sands T., Stacy A. M. High Density 40 nm Diameter Sb – Rich $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ Nanowire Arrays // Adv. Mater. 2003. V. 15. №12. P. 1003–1006.
17. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев, 1986.
18. Цынцару Н.И., Белевский С.С., Володина Г.Ф., Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Японцева Ю.С., Дикусар А.И. Состав, структура и коррозионные свойства покрытий из сплавов Co-W, полученных электроосаждением при использовании постоянного тока // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 9–15.

Поступила 06.07.07

Summary

The manufacturing conditions, the structure, the rate of deposition and the microhardness of electrochemical cobalt- molybdenum coatings from citric electrolyte that contain sodium salt of ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA) at pH =4 in the range of current density 2 – 10 A/dm² at room temperature are studied. It is shown, that at the investigated conditions the falling dependence of current efficiency on current density and the increasing of Mo concentration in the coatings are observed with the increasing of current density. Texturized coatings and enhance of molybdenum concentration at a raised current density lead to an enhancement of microhardness of coatings. Correlation between the molybdenum concentration in coatings and its quasi-static and sclerometric microhardness is shown.
