

# DIỆN KẾT TỬA MÀNG MỎNG HỢP KIM TỬ TÍNH COBALT-NIKEL

Mai Thanh Tùng

Trường Đại học Bách khoa Hà nội, 2-Đại Cồ Việt, Hà nội  
e-mail: maith@uni-duesseldorf.de

## Abstract

*Electrodeposition of the alloy thin film CoNi in the sulphate chloride solution was investigated. Influences of concentration ratio  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}]$  and additive sacharin on metal content and on magnetic coercivity of the deposited alloy were studied using EDX/SEM and VSM. Magnetic coercivity  $H_c$  retains maximum value when the film contains 21-25% Ni (75-79%Co), corresponding to the concentration ratio  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}] = 0.2:0.8 - 0.3:0.7$ . The presence of the additive sacharin results in finer crystal structures and enhances the magnetic coercivity  $H_c$  of the electrodeposited film. XPS analyses combined with sputter profile showed that contents of Co and Ni are distributed evenly through the thickness of the obtained alloy film.*

## GIỚI THIỆU

Màng mỏng hợp kim từ tính cobalt-nikel (MHK CoNi) được tạo ra trên nền kim loại, phi kim hoặc bán dẫn làm vật liệu lưu trữ số liệu mật độ cao trong công nghiệp điện tử, máy tính công nghệ cao [1,2]. Một trong những tính chất đặc biệt của MHK CoNi là nó có thể chuyển từ vật liệu từ mềm khi hàm lượng Co trong MHK thấp sang vật liệu từ cứng khi hàm lượng Co tương đối cao [3]. Hợp kim CoNi là dung dịch rắn ở mọi thành phần kim loại, vì vậy có thể tạo được hợp kim có thành phần bất kỳ khi thay đổi chế độ công nghệ [3-6]. Trong số các phương pháp tạo MHK CoNi, phương pháp điện kết tủa (electrodeposition) có nhiều ưu việt hơn cả do thiết bị đơn giản và điều khiển quá trình dễ dàng hơn. Thông thường, MHK CoNi có thể được điện kết tủa trong các dung dịch khác nhau như sunfat [1,2,9], clorua [3,4], sunfat clorua [5,6,8] và sunfamat [7]. Thành phần và cấu trúc của MHK CoNi phụ thuộc nhiều yếu tố như thành phần dung dịch, nhiệt độ, mật độ dòng điện, pH dung dịch, phụ gia. Mặt khác, tính chất từ của MHK lại phụ thuộc vào thành phần của nó, chế độ ủ nhiệt, texture và chiều dày màng [3,4,6,7].

Bài báo này sẽ giới thiệu các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}]$  và của phụ gia Sacarin đến thành phần và lực kháng từ của MHK CoNi. Kết quả nghiên cứu phân bố thành phần hợp kim trong chiều dày màng cũng sẽ được trình bày.

## THỰC NGHIỆM

Dung dịch sử dụng để nghiên cứu gồm các thành phần:  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $H_3BO_3$  0,4M, KCl 0.2M. Nồng độ  $[Ni^{2+}]$  và  $[Co^{2+}]$  thay đổi từ 0,05M đến 0,95M sao cho tổng của chúng trong dung dịch luôn là 1M. Tất cả các hóa chất đều có độ tinh khiết cao (>99,5%), sản xuất tại Trung quốc. Tất cả các dung dịch đều được giữ ở pH 5, nhiệt độ  $T=50 \pm 1^\circ C$  và có khuấy từ. Catốt làm bằng latông có diện tích  $2 \text{ cm}^2$ . Anốt là Co và Ni kim loại có tỷ lệ bề mặt

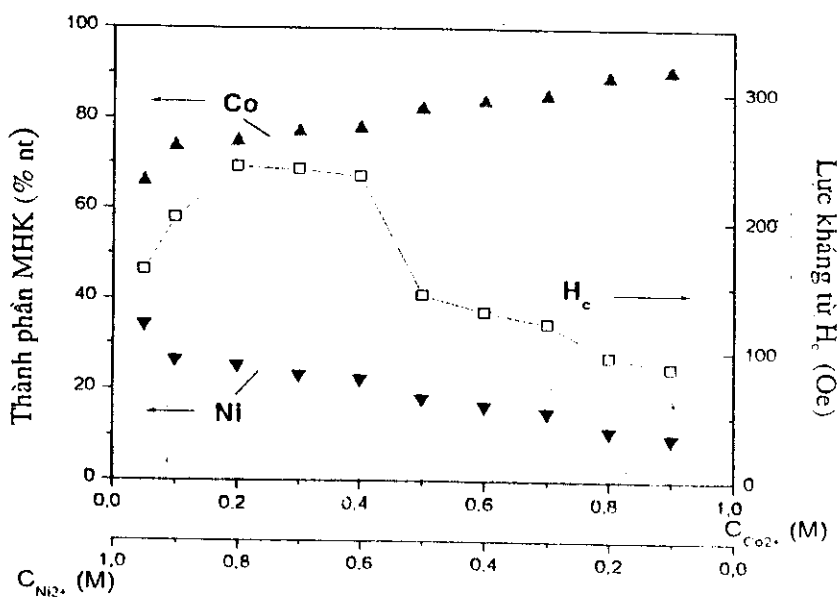
Co:Ni = 3:1 nhằm giữ cho nồng độ Co trong dung dịch ít thay đổi nhất trong quá trình điện kết tủa.

Thành phần màng, cấu trúc tế vi được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét SEM/EDAX PHILLIPS. Thành phần và trạng thái hóa học của MHK được phân tích bằng phương pháp XPS sử dụng máy ESCALAB-V (VG-instrument-UK) dùng tia bức xạ đơn sắc AlK $\alpha$  (1486,6 eV) và áp suất buồng phân tích là 10<sup>-9</sup> bar. Thành phần màng phân bố theo chiều sâu được nghiên cứu sử dụng profin bắn phá (sputter profile) kết hợp với phân tích XPS. Nguồn ion để bắn phá là AG-S2 có áp suất khí Ar 1,5.10<sup>-5</sup> mbar. Lực kháng từ H<sub>c</sub> được xác định từ đường cong từ trễ đo trên máy VMS.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ [Co<sup>2+</sup>]:[Ni<sup>2+</sup>]

Hình 1 biểu diễn sự phụ thuộc của hàm lượng Co, Ni trong MHK và lực kháng từ H<sub>c</sub> vào tỷ lệ nồng độ phân tử [Co<sup>2+</sup>]:[Ni<sup>2+</sup>] trong dung dịch. Do cobalt có điện thế tiêu chuẩn âm hơn Nickel ( $E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,277V$ ,  $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,250V$ ), cobalt phóng điện sau nickel. Tuy nhiên, quá trình phóng điện của Ni bị kìm hãm dẫn đến kết quả tốc độ phóng điện của Co<sup>2+</sup> lớn hơn nhiều so với Ni<sup>2+</sup> [1,2,3,9]. Chính vì vậy, tỷ lệ Co:Ni trong MHK nhận được lớn hơn nhiều so với tỷ lệ [Co<sup>2+</sup>]:[Ni<sup>2+</sup>] trong dung dịch (H. 1). MHK điện kết tủa từ dung dịch [Co<sup>2+</sup>]:[Ni<sup>2+</sup>] = 0,05:0,95 có thành phần 66Co34Ni, và mức độ dị thường là lớn nhất ở tỷ lệ này. Khi tăng nồng độ [Co<sup>2+</sup>] trong dung dịch, thành phần Co trong MHK tăng chậm dần do mức độ dị thường giảm dần.



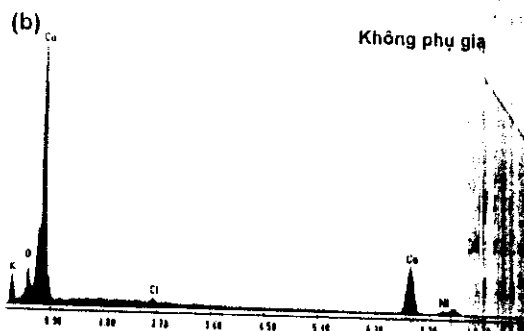
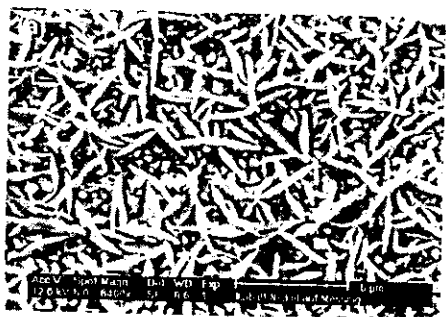
Hình 1 - Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ [Co<sup>2+</sup>]:[Ni<sup>2+</sup>] đến thành phần MHK và lực kháng từ. Điều kiện kết tủa:  $i=20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , pH 5,  $T=50^\circ\text{C}$ .

Trên hình 1 cũng biểu diễn sự phụ thuộc của lực kháng từ H<sub>c</sub> vào nồng độ [Co<sup>2+</sup>] trong dung dịch. H<sub>c</sub> không tăng đơn điệu khi [Co<sup>2+</sup>] tăng mà đạt cực đại tại [Co<sup>2+</sup>] = 0,2M-0,3M. Ở

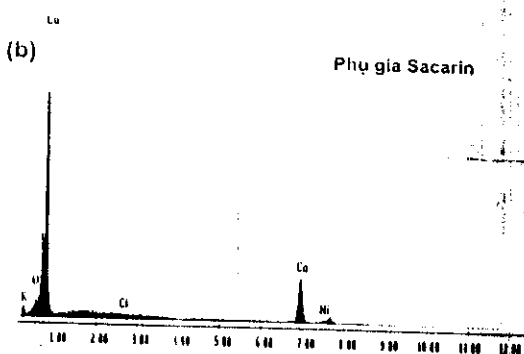
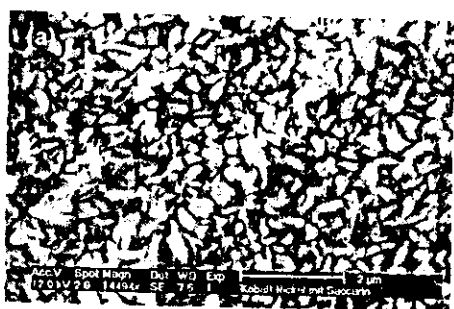
khoảng nồng độ này, MHK có thành phần là 23%-25% Ni và lực kháng từ tương ứng là 240-250 Oe. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Fedotiev, trong đó công bố hợp kim CoNi chứa 23% Ni đạt  $H_c$  lớn nhất. Theo tác giả, tại hàm lượng này, hợp kim chuyển từ cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt đặc trưng cho Co sang lập phương tâm khối đặc trưng cho hợp kim có  $H_c$  lớn hơn rất nhiều so với Co đơn chất. Theo Armyanov [10], khi hàm lượng Ni trong MHK CoNi lớn hơn 25%, thành phần pha lập phương tâm khối giảm rất đột ngột từ 80% xuống 20% và không tồn tại texture. Trong khi đó pha lập phương tâm mặt tăng đột ngột từ 18 đến 55% và texture  $\langle 110 \rangle$  chuyển từ yếu sang rất mạnh.

**2. Ảnh hưởng của phụ gia Sacarin**

Hình 2 và 3 là ảnh kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy) và phân tích EDX tương ứng của MHK được điện kết tủa trong dung dịch có và không có Sacarin ( $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}] = 0,5:0,5$ , mật độ dòng điện  $i = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Kết quả cho thấy MHK tạo ra trong dung dịch Sacarin có tổ chức tinh thể mịn hơn và xếp chặt hơn. Chính vì vậy, MHK được điện kết tủa từ dung dịch có phụ gia Sacarin có độ bóng cao hơn so với MHK kết tủa không thêm phụ gia. Điều đáng chú ý phụ gia Sacarin làm tăng thành phần Ni trong MHK một lượng nhỏ từ 17,6% đến 19% (H. 2b và H. 3b), nhưng lại làm tăng lực kháng từ  $H_c$  của MHK lên đáng kể từ 143 Oe đến 195 Oe. Kết quả này có thể lý giải từ 2 nguyên nhân: (i) thành phần màng tiến tới gần miền đạt cực trị  $H_c$  và (ii) cấu trúc và texture của MHK thay đổi khi có mặt Sacarin [10].



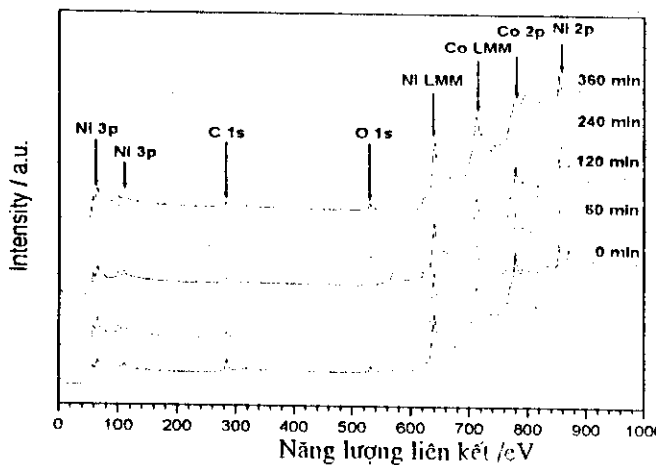
Hình 2 - (a) ảnh SEM và (b) phổ EDX của MHK CoNi điện kết tủa trong dung dịch không có Sacarin. Điều kiện kết tủa:  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}] = 0,5:0,5$ ,  $i = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , pH 5,  $T = 50^\circ\text{C}$



Hình 3 - (a) ảnh SEM và (b) phổ EDX của MHK CoNi điện kết tủa trong dung dịch chứa Sacarin. Điều kiện kết tủa:  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}] = 0,5:0,5$ ,  $i = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , pH 5,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

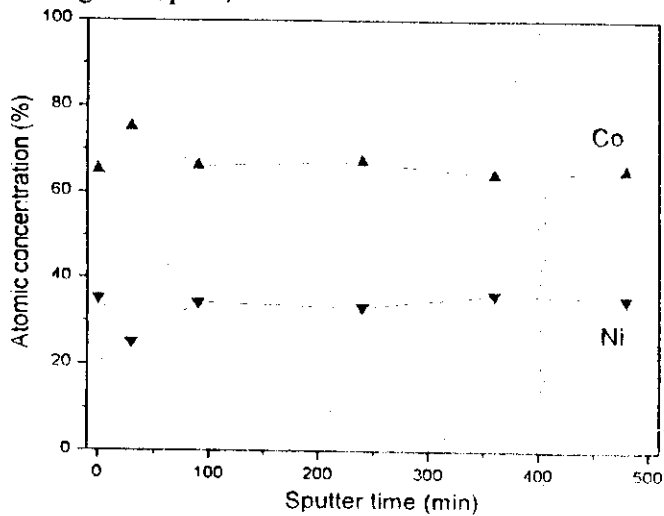
**3. Phân bố thành phần trong chiều dày MHK**

Hình 4 trình bày phổ quang điện tử (XPS) của MHK CoNi được điện kết tủa trong dung dịch  $[Co^{2+}] = 0,5M$ ,  $i = 20 mA.cm^{-2}$ , phụ gia Sacarine. Các peak đặc trưng của Ni (Ni2p tại 740eV, NiLMM tại 620eV) và của Co (Co2p tại 765eV, CoLMM 710eV) đều có thể quan sát được trên phổ. Ngoài ra, các peak C2p và O2p cũng xuất hiện do một lượng nhỏ Sacarin và nước bị hấp phụ trên bề mặt MHK. Thành phần bề mặt của MHK (ở độ sâu < 20nm) là  $64Co36Ni$  (xác định theo phân tích định tính XPS sử dụng phổ Co2p và Ni2p độ phân giải cao).



Hình 4 - Phổ XPS của MHK CoNi điện kết tủa trong dung dịch chứa Sacarin. Điều kiện kết tủa:  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}] = 0,5:0,5$ ,  $i = 20 mA.cm^{-2}$ , pH 5,  $T = 50^{\circ}C$ .

Để nghiên cứu phân bố thành phần hợp kim trong chiều dày lớp màng, phân tích XPS thành phần định tính được kết hợp với profin bắn phá bề mặt (sputter profile). Hình 5 biểu diễn kết quả phổ profin bắn phá của MHK. Kết quả cho thấy thành phần màng được phân bố đều trong suốt chiều dày và không có hiện tượng Co hay Ni kết tủa ưu thế ở pha tiếp giáp với nền hoặc bề mặt MHK. Thành phần trung bình của màng là  $66Co34Ni$ , chiều dày MHK là  $2\mu m$  (tốc độ bắn phá màng 4nm/phút).



Hình 5 - Profin bắn phá MHK CoNi. Điều kiện kết tủa:  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}] = 0,5:0,5$ , phụ gia Sacarin,  $i = 20 mA.cm^{-2}$ , pH 5,  $T = 50^{\circ}C$

## KẾT LUẬN

- Tỷ lệ nồng độ phân tử  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}]$  ảnh hưởng đến thành phần và lực kháng từ của MHK CoNi. Lực kháng từ  $H_c$  đạt cực đại (240 — 250 Oe) khi MHK được kết tủa trong dung dịch có  $[Co^{2+}]:[Ni^{2+}] = 0,2:0,8 — 0,3:0,7$ , tương ứng với thành phần hợp kim 21-25%Ni (75-79% Co).
- Phụ gia Saccharine làm mịn tinh thể và làm tăng lực kháng từ  $H_c$  của MHK.
- MHK thu được bằng phương pháp điện kết tủa có thành phần phân bố đều trong suốt chiều dày của màng.

## LỜI CẢM ƠN

Công trình được thực hiện dưới sự hỗ trợ của chương trình khoa học cơ bản cấp nhà nước. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Viện Hóa lý và Điện hóa trường Đại học Tổng hợp Heinrich-Heine-Duesseldorf đã giúp đỡ trong phần đo XPS.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zech, N.; Podlaha, E. J.; Landolt, D.; *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 2886-2891.
2. Keith, Y; Sasaki, A; Talbot, J.; *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 189-197.
3. Gomez, E.; Valles E.; *J. Appl. Electrochem.* 1999, 29, 805-812.
4. Elmore, G. V.; Bakos, P.; *J. Electrochem. Soc.* 1964, 111, 1244-1248.
5. Bubendorf, J. L.; Meny, C.; Beaurepaire, E.; P. Panissod; Bucher, J. P. , *Eur. Phys. J.* 2000, B17, 635-643.
6. Sard, R.; Schwartz, C.D; Weil, R.; *J. Electrochem. Soc.* 1966, 113, 424-428.
7. Goldbach, S.; de Kermadec, R.; Lapique, F.; *J. Appl. Electrochem.* 2000, 30, 277-284.
8. Fedochiev, N. P. *et al; Electroliticheskiye Splavuji, Mashgiz Moskova* 1962, 223-227.
9. Nguyễn Thanh Thuyết, Đinh Thị Thu, *Tạp chí Hóa học*, đang in.  
Armyanov, A.; *Electrochim. Acta* 2000, 45, 3323-3335.