



МРНТИ 29.29.01

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2025-151-2-97-114>

Научная статья

Влияние комплексообразующей добавки на химический состав, микроструктуру и магнитные свойства электролитически осажденных пленок CoNi с аморфизирующим агентом

Т.И. Зубарь¹, Н.Е. Андрейчик¹, Д.И. Тишкевич¹, А.В. Труханов^{*1}

¹ГО «НПЦ НАН Беларусь по материаловедению», Республика Беларусь

(E-mail:truhanov86@mail.ru)

Аннотация. Целью работы является определение влияния комплексообразующей добавки (сегнетова соль) при синтезе пленок CoNi с аморфизирующим агентом (Р) на их химический состав, микроструктуру и магнитные свойства. Объекты исследования (пленки CoNiP) были синтезированы методом электролитического осаждения из электролитов двух типов: классический сульфатный электролит и сульфатный электролит с добавлением комплексообразователя сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Две группы пленок были получены в условиях варьирования плотностью тока осаждения (15-20-30 $\text{mA}/\text{см}^2$). Задача модификации электролита и установления влияния комплексообразователя заключалась в управляемом изменении химического состава объектов исследований и, как следствие, магнитных характеристик. Установлено влияние введения сегнетовой соли на состав пленок CoNiP. Показано, что использование комплексообразующей добавки позволяет изменять концентрацию компонентов пленки в более широких диапазонах (Со от 63,6 ат.% до 74,8 ат.%; Ni от 23,1 ат.% до 19,5 ат.% и Р от 13,3 ат.% до 5,6 ат.%) при увеличении плотности тока от 15 до 30 $\text{mA}/\text{см}^2$ по сравнению с образцами, синтезированными из классического электролита в том же диапазоне плотностей тока (Со от 80,5 ат.% до 82,0 ат.%; Ni от 14,5 ат.% до 13,3 ат.% и Р от 5,0 ат.% до 4,7 ат.%) соответственно. Показана корреляция состава пленок и их магнитных параметров в различных ориентациях внешнего магнитного поля. Полученные результаты расширяют понимание влияния особенностей электролитического синтеза пленок многокомпонентных сплавов на их структурные и магнитные характеристики.

Ключевые слова: магнитные пленки; сплав CoNi; электролитическое осаждение; микроструктура; магнитные свойства.

Поступила 26.05.2025. После доработки 29.05.2025. Принята к печати 29.05.2025. Доступно онлайн 25.06.2025.

¹ *автор для корреспонденции

Введение

Исследование магнитных материалов имеет огромное значение в современной науке и технике. Объекты исследований с магнитным упорядочением и кооперативными эффектами привлекают пристальное внимание многих ученых ввиду высокой научной значимости (корреляция особенностей получения, химического состава, структурных характеристик и физико-химических свойств) и практической направленности [1-6].

В последние десятилетия электрохимическое осаждение стало одним из самых популярных методов в области обработки поверхности материалов и нанотехнологий. Ввиду стремительного развития технологий и растущего интереса к функциональным материалам изучение различных пленок становится особенно актуальным и перспективным. Особый интерес представляют пленки на основе металлов переходной группы железа, таких, как Co и Ni [7-10]. Синтез пленок CoNiP осуществляется различными методами, преимущественно химическими и электрохимическими. Есть методы формирования пленок данной системы и физическими методами (магнетронное распыление, молекулярно-лучевая эпитаксия). Эти пленки обладают высокими магнитными, коррозионностойкими и катализитическими свойствами, что делает их перспективными для микроэлектроники, магнитных датчиков и катализаторов. Однако успешное производство пленок с оптимальными характеристиками требует глубокого понимания взаимосвязи между различными технологическими параметрами, такими, как состав электролита и плотность тока, и конечными характеристиками пленок, такими, как их состав, микроструктура и магнитные свойства.

Использование пленок на основе сплава CoNiP актуально в широком спектре технологических и научных областей, что делает их изучение чрезвычайно популярным. Высокие значения магнитной восприимчивости и намагниченности насыщения, которыми характеризуются пленки CoNiP, делают их перспективным материалом для использования в магнитных устройствах и электронных компонентах, таких, как датчики магнитного поля, головки магнитной записи, электромагнитные экраны, лазерные корпуса, приборы, а также устройства авиационной и космической техники [11-14]. Механические, физические и химические свойства пленок на основе переходных металлов могут быть полезны для их применения в качестве катализаторов различных химических реакций [15-17]. Также теоретически такие материалы могут быть использованы в области энергосберегающих технологий и накопления энергии [18-20]. Кроме того, пленки CoNiP могут быть использованы для создания микромеханических компонентов и применяются в микроэлектронике и оптике [21-23].

Изучение свойств пленок CoNiP и влияния на них различных параметров синтеза имеет большое научное значение и позволяет расширить понимание физических и химических процессов при электрохимическом осаждении. Оптимизация параметров процесса электрохимического осаждения, а также глубокое понимание взаимосвязи между технологией синтеза и составом пленки, микроструктурой и магнитными свойствами важны для разработки новых технологий производства и применения материалов.

Целью работы является определение влияния комплексообразующей добавки (сегнетова соль) при синтезе пленок CoNi с самородистым агентом (Р) на их химический состав, микроструктуру и магнитные свойства. В процессе электрохимического осаждения на поверхности катода происходит множество физико-химических процессов: растворение и осаждение из раствора (пептизация и коагуляция коллоидов); электролитическая диссоциация; гидролиз; комплексообразование и другие химические реакции; подача и удаление компонентов реакции путем конвекции, диффузии и миграции; адсорбция; электрохимические реакции (переход через двойной слой); поверхностная диффузия; кристаллизация; пассивация и активация; диффузия и введение посторонних веществ. Все эти процессы влияют на структуру и свойства получаемых слоев покрытия. В ходе систематических исследований мы изучили закономерности и зависимости между параметрами синтеза и конечными характеристиками пленок CoNiP. Это позволило более точно определить оптимальные условия осаждения для получения пленок с заданными свойствами.

Экспериментальная часть

Объекты исследования (пленки CoNiP) были синтезированы методом электрохимического осаждения из электролитов двух типов: классический сульфатный электролит и сульфатный электролит с добавлением комплексообразователя сегнетовой соли (KNaC4H4O6·4H2O). Две группы пленок были получены в условиях варьирования плотностью тока осаждения (15-20-30 А/см²). Были синтезированы 2 партии пленок из классического сульфатного электролита (электролит Б) и сульфатный электролит с добавлением комплексообразователя сегнетовой соли (Электролит А). Составы электролитов, а также параметры электрохимического осаждения приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Параметры электрохимического осаждения при синтезе пленок CoNiP

Состав электролита, г/л	Образец	Плотность тока, мА/см ²	pH	T, °C	Время осаждения, мин
Сегнетова соль – 10	A15	15	2,3	50	60
	A20	20			
	A30	30			
Сегнетова соль – 10	B15	15			
	B20	20			
	B30	30			

Сульфаты никеля NiSO_4 и кобальта CoSO_4 использовались в качестве источников ионов никеля и кобальта соответственно. Гипофосфит натрия NaH_2PO_2 был введен в электролит как источник фосфора. Борная кислота H_3BO_3 использовалась в качестве буферной добавки. Борная кислота является широко распространенной буферной добавкой и используется при электрохимическом осаждении большого количества вариаций гальванических покрытий. Благодаря такому широкому использованию, влияние борной кислоты на процесс электрохимического осаждения хорошо изучен. Борная кислота позволяет поддерживать pH раствора в приэлектродной зоне во время процесса электрохимического осаждения. В электрохимии значение pH электролита играет ключевую роль в процессе формирования осадка. Понижение значения pH приводит к более активному выделению на катоде водорода, выход по току выделения металла при этом падает. Таким образом высокая кислотность электролита приводит к низким значениям выхода по току металла. Кроме того, выделяющийся на катоде водород может внедряться в структуру осадка и приводить к ухудшению качества покрытия. К дефектам покрытия, вызванным внедрением водорода в катодный осадок, можно отнести питтинг, вздутия покрытия, высокие внутренние напряжения и, соответственно, хрупкость и растрескивание покрытия. Повышение же значения pH электролита может привести к образованию гидроокисей. При пониженной кислотности электролита происходит значительное накопление гидроокисей у катода, что приводит к ухудшению качества осадка. Кроме того, выделение гидроокисей приводит к обеднению прикатодного слоя ионами металлов. Поэтому введение в электролит буферных добавок необходимо, особенно при осаждении сплавов из электролитов, включающих соли щелочных металлов, склонных к образованию гидроокисей. Сахарин $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ был введен в электролит в качестве блескообразующей добавки. Сахарин также позволяет увеличить допустимый предел плотности тока. Кроме того, сахарин уменьшает внутренние напряжения покрытия, позволяя избежать растрескивания и прочих дефектов осадка. Калий-натрий виннокислый ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), также известный как сегнетова соль, ввели в электролит в качестве комплексообразователя. Сегнетова соль - распространенный в химической промышленности комплексообразователь. Сегнетова соль может способствовать формированию стабильных комплексов ионов никеля и кобальта, что повлияет на морфологию и свойства получаемых покрытий.

Также в электролит был введен сульфат натрия Na_2SO_4 (60 г/л) в качестве добавки, повышающей электропроводность электролита. Сульфат натрия в растворе распадается на ионы и способствует передаче электрического заряда. Поскольку ионы натрия (Na^+) и сульфата (SO_4^{2-}) обладают зарядом и могут свободно двигаться в растворе, добавление сульфата натрия в электролит повышает его электропроводность. Электропроводность определяет способность электролита проводить электрический ток. С увеличением электропроводности увеличивается способность электролита передавать заряды. Перенос ионов металла из объема раствора на поверхность электрода связан со скоростью ионного переноса. Поэтому добавление сульфата натрия обеспечивает более эффективную диффузию ионов металлов к поверхности катода и позволяет увеличить скорость осаждения.

Химический состав синтезированных пленочных образцов был определен методом энергодисперсионного анализа (EDX) с использованием спектрометра AZtec Life Advanced с приставкой Ultima Max 40 (Oxford Instruments, Bognor Regis, UK). Данный метод является прямым измерением и погрешность определяется гарантией производителя, согласно которой точность определения концентрации химических элементов не менее 99.5% в точке измерения. Микроструктуру пленочных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа Zeiss EVO 10 (Zeiss, Oberkochen, Germany). Погрешность измерения микроструктуры определяется гарантией производителя, согласно которой разрешающая способность составляет 1 нм. Магнитные свойства (полевые зависимости удельной намагниченности) были исследованы методом вибрационной магнитометрии (VSM) с использованием универсальной измерительной системы Liquid Helium Free High Field Measurement System (Cryogenic Limited, UK) в диапазоне полей до 35 кЭ при 300К. Используемый метод характеризуется высокой точностью при погрешности измерения намагниченности не ниже 1,5 % в случае значения намагниченности выше $\pm 10^{-6}$ А·м². Программно-аппаратный комплекс Liquid Helium Free High Field Measurement System (Cryogenic Limited, UK) позволяет автоматически проводить не менее 10 измерений в заданной точке магнитного поля в секунду с последующим обобщением и формированием среднего значения для повышения точности измерений магнитных свойств. Погрешность прямых измерений магнитных характеристик (значение удельной намагниченности) Δx или ее абсолютное значение вычислялось автоматически программно-аппаратным комплексом по формуле (согласно информации производителя):

$$\Delta x = \frac{t_{p,n}\sigma}{\sqrt{n}}$$

где $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента, определяемый соответственно количеству измерений n и доверительной вероятностью P ;

σ – стандартное отклонение.

Результаты и обсуждение

1. Химический состав

Химический состав синтезированных пленочных образцов был определен методом энергодисперсионного анализа (EDX) с использованием спектрометра AZtec Life Advanced с приставкой Ultima Max 40 (Oxford Instruments, Bognor Regis, UK). Состав электрохимически осажденных образцов представлен на Рисунке 1.

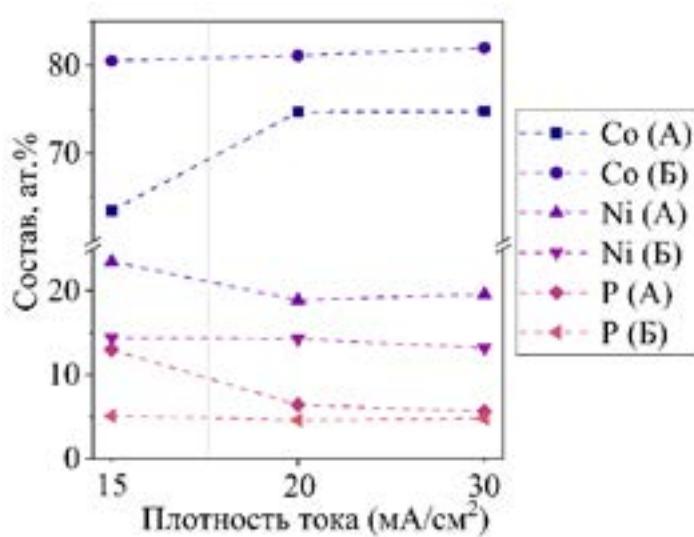


Рисунок 1. Состав пленочных образцов CoNiP (соотношение Co-Ni-P), синтезированных методом электролитического осаждения из электролитов А и Б в диапазоне плотностей тока от 15 до 30 mA/cm².

Можно отметить, что, несмотря на одинаковую концентрацию солей никеля и кобальта в электролитах А и Б, для всех образцов отмечается высокое содержание кобальта (от 63,6 до 82 ат.%). Этот результат соответствовал стехиометрическому соотношению при формировании электролитов. Таким образом, подтверждено, что тройные сплавы CoNiP из сульфатных электролитов осаждаются по аномальному типу электрохимического осаждения. Обычно если в электролите имеются ионы нескольких металлов, то при электролизе, в первую очередь, выделяются металлы, обладающие более положительными потенциалами. Однако при электрохимическом осаждении аномального типа предпочтительно осаждается менее благородный металл, в нашем случае более электроотрицательный кобальт. В таком случае кобальт осаждается с деполяризацией, а никель со сверхполяризацией. Деполяризация разряда катиона металла при образовании сплава на катоде – это смещение потенциала разряда этого металла в положительную сторону по отношению к чистому металлу при одной и той же плотности тока. Сверхполяризация – это смещение потенциала разряда металла в отрицательную сторону по отношению к чистому металлу при одной и той же плотности тока. Таким образом, при осаждении тройного сплава CoNiP из сульфатного электролита происходит ускорение разряда ионов кобальта (деполяризация) с одновременным замедлением разряда ионов никеля (сверхполяризация).

Увеличению поляризации более электроположительного компонента могут содействовать различные факторы, такие, как: образование на поверхности катода адсорбционных пленок, тормозящих протекание одного из процессов разряда; связывание катионов металлов в комплексы; увеличение катодной плотности тока, приводящее к возрастанию химической поляризации более электроположительного компонента сплава. В нашем случае лимитирующим фактором выступает увеличение катодной плотности тока.

Из Рисунка 1 видно, что с увеличением плотности тока от 15 до 30 $\text{mA}/\text{см}^2$ приводит к увеличению концентрации кобальта и снижению концентрации никеля и фосфора в образцах. Данная тенденция отмечена для образцов двух партий (как электролит А, так и электролит Б). Показано, что изменение химического состава для образцов, синтезированных из электролита А, является более значительным по сравнению с образцами из электролита Б. Так, содержание основных компонентов пленок для электролита А изменялось более существенно при увеличении плотности тока (Co от 63,6 ат.% до 74,8 ат.%; Ni от 23,1 ат.% до 19,5 ат.% и P от 13,3 ат.% до 5,6 ат.%) по сравнению с образцами, синтезированными из электролита Б в том же диапазоне плотностей тока (Co от 80,5 ат.% до 82,0 ат.%; Ni от 14,5 ат.% до 13,3 ат.% и P от 5,0 ат.% до 4,7 ат.%), соответственно. Это указывает на возможность контролируемого изменения химического состава пленок в системе CoNiP в широких диапазонах при использовании комплексообразователя по сравнению с пленками, синтезированными из электролита без сегнетовой соли.

2. Микроструктура

Микроструктуру пленочных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа Zeiss EVO 10 (Zeiss, Oberkochen, Germany). Микроструктура полученных покрытий представлена на Рисунке 2. Из приведенных SEM-изображений можно увидеть следующую зависимость: с увеличением плотности тока микроструктура пленки становится мельче. Это известная зависимость, которая подтверждается практикой электрохимического осаждения металлов. Высокие плотности тока позволяют получать мелкокристаллические осадки, поскольку образование кристаллических зародышей протекает более интенсивно. При повышенных плотностях тока скорость образования зародышей оказывается больше скорости их роста.

У образцов, осажденных из электролита А, при плотностях тока 15 и 20 $\text{mA}/\text{см}^2$ наблюдается схожая микроструктура поверхности. Зерна совмещаются в агрегаты и стремятся к сферической форме. При дальнейшем повышении плотности тока до 30 $\text{mA}/\text{см}^2$ агрегаты принимают неправильную, далекую от сферической форму. При увеличении плотности тока до 30 $\text{mA}/\text{см}^2$ наблюдается уменьшение размера зерна, и пленка становится более мелкодисперсной и приобретает волокнистую структуру (форма зерен становится игольчатой).

Из SEM-снимков видно, что поверхность образцов, полученных из электролита Б при низких плотностях тока (15 $\text{mA}/\text{см}^2$) сильно развита. Морфология поверхности представляет собой совокупность зерен с произвольной формой. Структура поверхности разупорядочена и сформирована из агрегатов различной формы. При дальнейшем увеличении плотности тока размер агрегатов резко снижается, структура поверхности становится волокнистой.

Металлы переходной группы железа выделяются из растворов с высоким перенапряжением. И могут образовывать мелкозернистые осадки с волокнистой структурой. Высокое перенапряжение при выделении этих металлов может быть связано с замедлением разряда ионов. Это может быть обусловлено адсорбцией на поверхности катода гидроокисей, замедляющих разряд ионов металла, что приводит к пассивации катода и увеличению перенапряжения.

К образованию гидроокисей с высокой вероятностью могло привести содержание в электролите сульфата натрия. Сульфат натрия в растворе диссоциирует и распадается на катион металла (Na^+) и отрицательно заряженный кислотный остаток (SO_4^{2-}). В присутствии ионов щелочных металлов значение pH прикатодного слоя в процессе электрохимического осаждения быстро возрастает. В прикатодном пространстве образуются гидроокиси.

На Рисунке 2 также показано изменение фактора формы ($\Phi\Phi$) зерен с изменением плотности тока и состава электролита. Форм-фактор в электрохимически осажденных покрытиях CoNiP был изучен с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) NT-206 в контактном режиме. Этот режим адаптирован для высокоточной визуализации границ и форм отдельных зерен. $\Phi\Phi$ был рассчитан с использованием данных ACM- и SEM-изображений как отношение средней кратчайшей оси (амин) к средней наибольшей оси (амакс) эллипсоида:

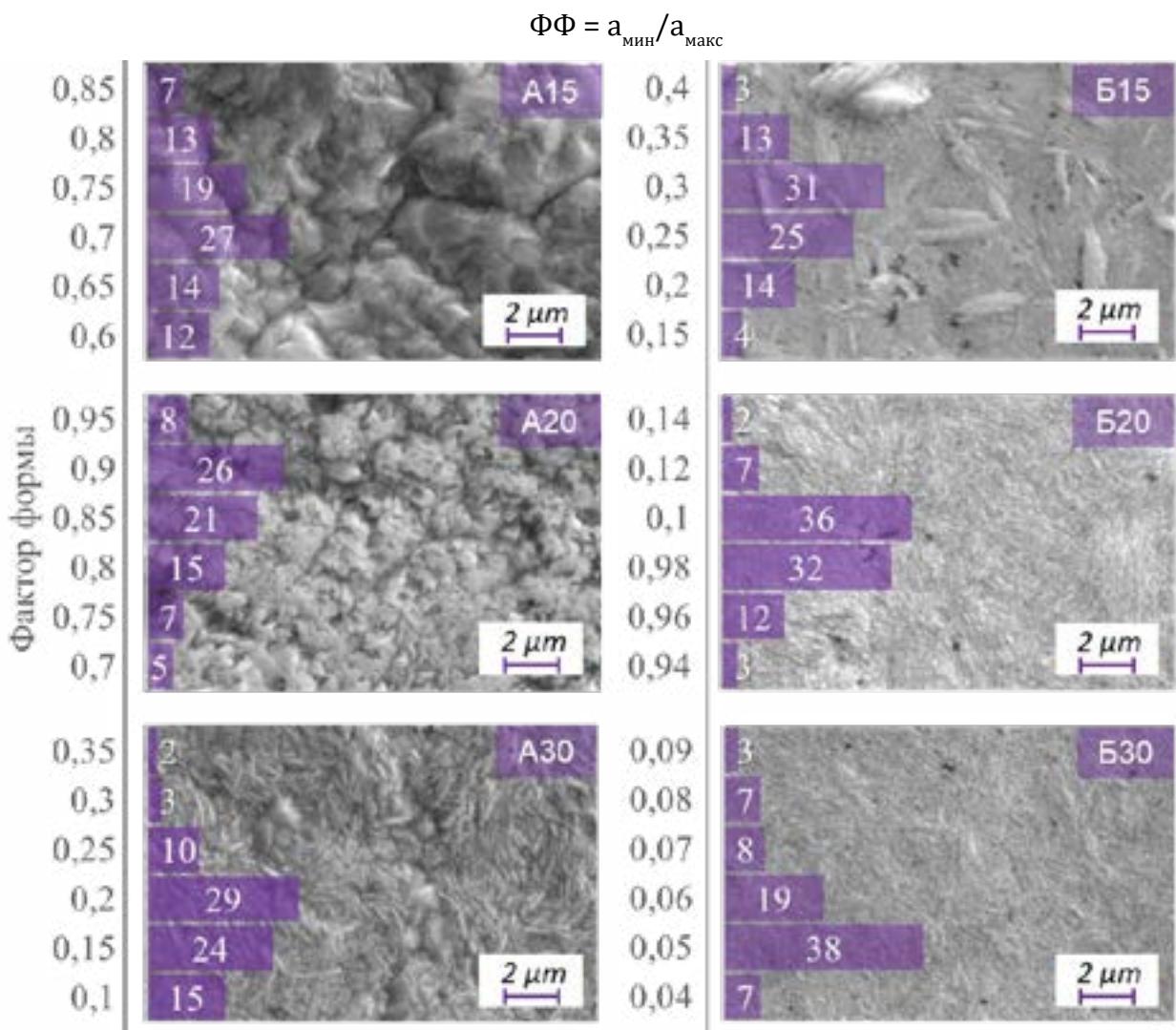


Рисунок 2. Микроструктура пленочных образцов CoNiP (SEM-изображения), синтезированных методом электролитического осаждения из электролитов А и Б в диапазоне плотностей тока от 15 до 30 mA/cm^2 .

Максимальная близость зерен к сферической форме ($\Phi\Phi = 0,9$) обнаружена для пленки А20, выращенной в электролите А. Заметное отклонение $\Phi\Phi$ от сферической формы наблюдалось при осаждении из электролита Б, а минимальное значение $\Phi\Phi = 0,05$ было обнаружено для покрытия Б30 осажденного из электролита Б.

Таким образом отмечено, что добавление комплексообразователя (сегнетова соль) в сульфатный электролит позволяет формировать пленки CoNiP с приближенными к сферической форме зернами при плотностях тока 15-20 mA/cm^2 , в то время, как в случае электролита Б данного факта не отмечено.

3. Магнитные свойства

Магнитные свойства (полевые зависимости удельной намагниченности) были исследованы методом вибрационной магнитометрии (VSM) с использованием универсальной измерительной системы Liquid Helium Free High Field Measurement System (Cryogenic Limited, UK) в диапазоне полей до 35 кЭ при 300К. Полевые зависимости удельной намагниченности для образцов, синтезированных из электролита А и Б, измеренных в параллельной ориентации внешнего магнитного поля (поле параллельно плоскости пленки), представлены на Рисунке 3. Зависимости удельной намагниченности в перпендикулярной ориентации представлены на Рисунке 4.

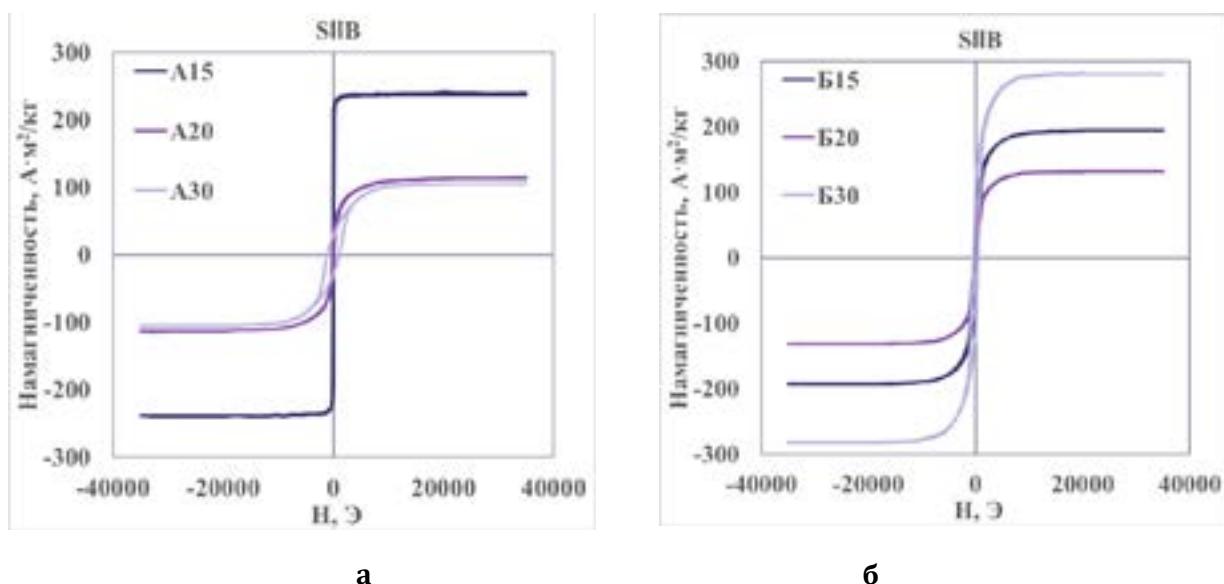


Рисунок 3. Полевые зависимости удельной намагниченности в параллельной ориентации для пленочных образцов CoNiP, синтезированных методом электролитического осаждения из электролитов А (а) и Б (б) в диапазоне плотностей тока от 15 до 30 mA/cm^2 .

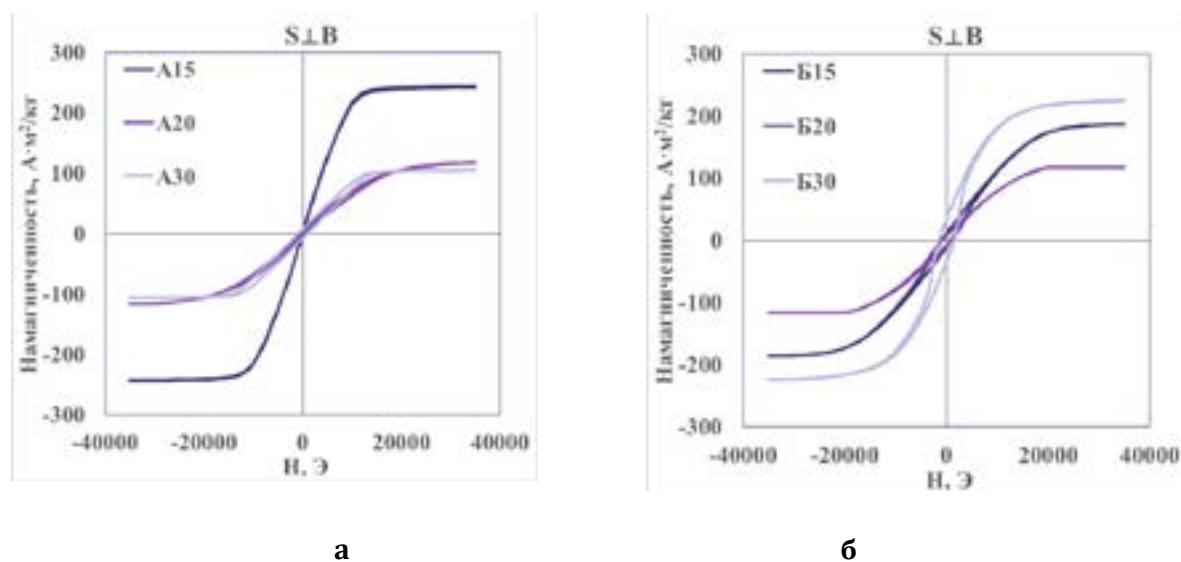


Рисунок 4. Полевые зависимости удельной намагниченности в перпендикулярной ориентации для пленочных образцов CoNiP, синтезированных методом электролитического осаждения из электролитов А (а) и Б (б) в диапазоне плотностей тока от 15 до 30 mA/cm^2 .

Для электролита А можно отметить значительное увеличение намагниченности насыщения в ряду уменьшения плотностей тока $30 > 20 > 15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в полях как параллельно, так и перпендикулярно образцу. Так, показано, что в параллельной ориентации намагниченность насыщения для образца А15 ($243 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) значительно превышает значения намагниченности для образцов А20 ($104 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) и А30 ($98 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$). Что может быть обусловлено как особенностями микроструктуры (переход от крупнозернистой структуры к более мелкозернистой, иглообразной), так и возможным образованием второй магнитной фазы. Также следует отметить и значительное увеличение коэрцитивной силы для образцов, синтезированных из электролита А с увеличением плотности тока (Рисунок 3а). В то же время для электролита Б данная зависимость изменяется. В электролите Б можно отметить уменьшения намагниченности насыщения в ряду плотностей тока $30 > 15 > 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в полях как параллельно, так и перпендикулярно образцу. Так, показано, что в параллельной ориентации намагниченность насыщения для образца Б30 ($289 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) значительно превышает значения намагниченности для образцов Б15 ($183 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) и Б20 ($121 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$). Следует отметить, что образец А15 характеризуется максимальной квадратностью петли и выходит в состояние магнитного насыщения в полях до 0,5 кЭ.

Следует отметить значительную разницу в петлях магнитного гистерезиса образцов в поле, параллельном образцу (Рисунок 3) и перпендикулярном (Рисунок 4). Из анализа характера полевых зависимостей удельной намагниченности можно сказать, что у образцов как из электролита А, так и из электролита Б ось легкого намагничивания находится в плоскости образца. Следует отметить схожий характер для кривых

магнитного гистерезиса для измерения в перпендикулярно-ориентированном поле. При этом отмечена тенденция уменьшения намагниченности насыщения по сравнению с параллельной ориентацией в особенности для образцов, синтезированных их электролита Б (Рисунок 4б).

Волокнистая структура вызывает появление ярко выраженной оси легкого намагничивания. Чем меньше значение ФФ, тем ярче выражена анизотропия магнитных свойств. Также можно заметить, что с появлением волокнистой структуры на петлях магнитного гистерезиса появляется уширение. Данное уширение может быть обусловлено наличием двух магнитных фаз с различным механизмом намагничивания. Для более детального анализа магнитной структуры (особенности намагничивания каждой из фаз), а также механизма межфазного взаимодействия будут проведены дальнейшие исследования в более широком диапазоне температур.

Заключение

С целью определения влияния комплексообразующей добавки (сегнетова соль) при синтезе пленок CoNi с аморфизирующим агентом (Р) на их химический состав, микроструктуру и магнитные свойства в широком диапазоне плотностей тока ($15-30 \text{ mA/cm}^2$) были синтезированы пленки CoNiP. Пленки синтезированы методом электролитического осаждения из электролитов двух типов: классический сульфатный электролит (электролит Б) и сульфатный электролит с добавлением комплексообразователя сегнетовой соли (электролит А). Актуальность определения влияния добавления комплексообразователя обусловлена определением возможности контролируемого изменения химического состава объектов исследований, микроструктуры и, как следствие, магнитных характеристик.

Установлено, что при соразмерных концентрациях солей кобальта и никеля в образцах преобладает никель (от 63,6 ат.%; до 82,0 ат.%). При обсуждении отмечено, что вариация химического состава пленок является результатом суперпозиции двух конкурирующих факторов в электролите: деполяризация с одновременным замедлением разряда ионов никеля (сверхполяризация). Показано, что использование комплексообразующей добавки позволяет изменять концентрацию компонентов пленки в более широких диапазонах (Со от 63,6 ат.% до 74,8 ат%; Ni от 23,1 ат.% до 19,5 ат.% и Р от 13,3 ат.% до 5,6 ат.%) при увеличении плотности тока от 15 до 30 mA/cm^2 по сравнению с образцами, синтезированными из классического электролита в том же диапазоне плотностей тока (Со от 80,5 ат.% до 82,0 ат.%; Ni от 14,5 ат.% до 13,3 ат.% и Р от 5,0 ат.% до 4,7 ат.%), соответственно. Это указывает на возможность контролируемого изменения химического состава пленок в системе CoNiP в широких диапазонах при использовании комплексообразователя по сравнению с пленками, синтезированными из электролита без сегнетовой соли.

Проведен анализ эволюции микроструктуры образцов CoNiP. Установлено, что максимальная близость зерен к сферической форме ($\Phi\Phi = 0,9$) отмечена для пленки А20, выращенной в электролите А при плотности тока 20 mA/cm^2 . Заметное отклонение ФФ от сферической формы наблюдалось при осаждении из электролита Б, а минимальное

значение $\Phi\Phi = 0,05$ было обнаружено для покрытия Б30 осажденного из электролита Б при плотности тока 30 mA/cm^2 . Таким образом, отмечено, что добавление комплексообразователя (сегнетова соль) в сульфатный электролит позволяет формировать пленки CoNiP с приближенными к сферической форме зернами при плотностях тока $15-20 \text{ mA/cm}^2$, в то время, как в случае электролита Б данного факта не отмечено.

Была обнаружена четкая корреляция между форм-фактором и анизотропией магнитных свойств магнитных пленок CoNiP. Показано, что при появлении волокнистой структуры и уменьшении форм-фактора в пленках образуются две фазы с различными механизмами намагничивания. Дальнейшие исследования будут посвящены определению механизма межфазного взаимодействия путем измерения температурных зависимостей удельной намагниченности в ZFC-FC-режимах. Необходимо отметить, что технологическая возможность управляемого изменения химического состава и, как следствие, магнитных характеристик пленочных образцов многокомпонентных сплавов путем варьирования составом электролита и плотностью тока открывает широкие возможности для практического использования результатов. Так, варьирование химическим составом в широких пределах в системе CoNiP позволит получать градиентные многослойные структуры с заданными магнитными характеристиками, изменяющимися по толщине структуры. Подобные структуры могут найти свое применение в качестве «подмагничающих» слоев в сенсорных системах, устройствах спинtronики и электромагнитных экранах.

Благодарность, конфликт интересов

Исследования были выполнены при поддержке Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (No. 189/ГФ24-26 по теме No. AP23490338).

Вклад авторов

Зубарь Т.И., Андрейчик Н.Е., Тишкевич Д.И., Труханов А.В. – проведение анализа, обработка и интерпретация данных, подготовка иллюстраций, написание и редактирование текста статьи.

Список литературы

1. H. Zhai, X. Li, S. Yu, J. Wang, Y. Chang, J. Li, X. Cheng, L. Zhou, Y. Fang, T. Liu, X. Yu, M. Zhu, B. Li, W. Li, *Review on the 3D printing technology and application of magnetic materials*, Material-process-structure-application, Composites Part B: Engineering, 298 (2025).
2. A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, I.S. Kazakevich, A.M. Balagurov, *Crystal structure and magnetic properties of the BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x=0.1–1.2) solid solutions*, J. Magn. Magn. Mater. 393: c. 253-259 (2015)
3. Z. Hongna, Z. Yue, Q. Haili, B. Huhe, Z. Ruifen, *Magnetic phosphate-based transition Metal-Containing porous Materials*, Recent Advances, synthetic Approaches, and applications, Inorganic Chemistry Communications 178(1) (2025).

4. A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, P. Thakur, A. Thakur, Y. Yang, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, E.L. Trukhanova, S.V. Trukhanov, *Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites*, J. Alloys Compd. 754: c. 247-256 (2018).
5. L. Liu, H. Wang, Y. Fu, L. Gao, Z. Yang, X. Zheng, Y. Chen, Y. Huang, X. Wang, X. Yi, Z. Dang, *Application of a superior magnetic hydroxy iron material for arsenic removal from soil*, Environmental Research, 274 (2025).
6. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, An.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, D.I. Tishkevich, V.M. Ivanov, T.I. Zubar, M. Salem, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, D.A. Vinnik, S.A. Gudkova, *Polarization origin and iron positions in indium doped barium hexaferrites*, Ceram. Int. 44: c. 290-300 (2018).
7. Myung, N., & Nobe, K. *Electrodeposited iron group thin-film alloys: structure-property relationships*, Journal of the Electrochemical Society 148(3), (2001).
8. Kim, D., Park, D. Y., Yoo, B. Y., Sumodjo, P. T. A., Myung, N. V. *Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths*, Electrochimica Acta 48(7): c. 819-830 (2003).
9. Lebedeva, O., Fishgoit, L., Knyazev, A., Kultin, D., Kustov, L. *Electrodeposition of Iron Triad Metal Coatings*, Metals 13(4) (2023).
10. Li, S., & Yuan, Q. *Study on electrodeposition of CoNiW coating on 1045 steel as piston ring materials and its wear resistance performance*, International Journal of Electrochemical Science 18(1): c. 38-44 (2023).
11. Theis, M., Bill, T., Knoll, H., Starke, P., Saumer, M., *Electrochemical deposition of CoP and CoNiP as hard magnetic scales in a position measurement system*, Metals 12(2), (2022).
12. Kotnana, G., Cheng, Y., & Lin, C. C., *Triggering Magnets for Wiegand Sensor by Electrodeposited and Origami Magnetized CoNiP Micro-magnets* (2023)
13. Haque, M. S., Rahman, M. F., Zaman, M. M., Matin, M. A., Hakim, A. K. M. A., & Islam, M. F., *Fabrication of CoNiP Thin Films with Improved Magnetic Property for Application in MEMS*, Applied Mechanics and Materials 860: c. 87-92(2017).
14. Yu, Y., Wei, G., Ge, H., Jiang, L., & Sun, L., *CoNiMn magnetic films prepared by magnetic field induced codeposition technology*, Surface Engineering, 33(7): c. 483-491 (2017).
15. Wang, K., Zhao, R., Wang, Z., Zhang, X., Ouyang, A., Zhou, C., Chu, Y., *Controlled tuning the morphology of CoNiP catalysts with ultra-high activity for water splitting at large current densities in alkaline medium*, Applied Surface Science 626, (2023).
16. Wang, X., Xie, Y., Zhou, W., Wang, X., Cai, Z., Xing, Z., Pan, K., *The self-supported Zn-doped CoNiP microsphere/thorn hierarchical structures as efficient bifunctional catalysts for water splitting*, Electrochimica Acta 339, (2020).
17. Chen, Y., Feng, K., Yuan, G., Kang, Z., & Zhong, J., *Highly efficient CoNiP nanoboxes on graphene oxide for the hydrolysis of ammonia borane*, Chemical Engineering Journal 428, (2022).
18. Wang, X., Zhang, W., Yu, Q., Liu, X., Liang, Q., Meng, X., Wang, L. *Fe-doped CoNiP@ N-doped carbon nanosheet arrays for hydrazine oxidation assisting energy-saving seawater splitting*, Chemical Engineering Journal 446, (2022).
19. Qiao, L., Zhu, A., Liu, D., Feng, J., Chen, Y., Chen, M., Pan, H., *Crystalline phosphides/amorphous oxides composite for energy-saving hydrogen production assisted by efficient urea oxidation reaction*, Chemical Engineering Journal 454 (2023).
20. Abd El-Lateef, H. M., Khalaf, M. M., Alnajjar, A. O., Mohamed, I. M., *Facile synthesis of Co/Ni bimetallic phosphate as electrode material for urea fuel cells: Effect of synthetic strategy on the physicochemical and electrocatalytic behavior*, Fuel 334 (2023).

21. Jiang, Y., Chen, C. Y., Luo, X., Yamane, D., Mizoguchi, M., Kudo, O., Chang, T. F. M., *Electrodeposition and micro-mechanical property characterization of nickel-cobalt alloys toward design of MEMS components*. *Electrochem* 3(2): c.198-210, (2022).
22. Timoshkov, Y., Stognij, A., Timoshkov, V., Kurmashev, V., *Novel way of microreliefs fabrication for MEMS*, In XV International Symposium on Advanced Display Technologies 6637: c. 129-133.
23. Yang, H. H., Myung, N. V., Yee, J., Park, D. Y., Yoo, B. Y., Schwartz, M., Judy, J. W. *Ferromagnetic micromechanical magnetometer*, *Sensors and Actuators A: Physical* 97: c.88-97 (2002).

Т.И. Зубарь¹, Н.Е. Андрейчик¹, Д.И. Тишкевич¹, А.В. Труханов^{*1}

¹Беларусь Үлттыхылым академиясының Материалтану бойынша ғылыми-өндірістік орталығы, Беларусь Республикасы
(E-mail:truhanov86@mail.ru)

Комплекстүзуші қоспаның аморфтандыру агенті бар CoNi электролиттік тұнба пленкаларының химиялық құрамы, микроструктурасы және магниттік қасиеттеріне әсері

Анната. Бұл жұмыстың мақсаты – аморфтандыру агенті (Р) бар CoNi пленкаларын синтездеу кезінде комплекстүзуші қоспа (сегнет тұзы) әсерін олардың химиялық құрамы, микроструктурасы және магниттік қасиеттері түрфысынан зерттеу. Зерттеу нысандары (CoNiP пленкалары) екі түрлі электролиттен: дәстүрлі сульфатты электролиттен және комплекстүзуші ретінде сегнет тұзы ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) қосылған сульфатты электролиттен электролиттік тұндыру әдісімен синтезделді. Пленкалардың екі тобы 15, 20 және 30 mA/cm^2 токтығыздығы жағдайында алынды. Электролитті модификациялау және комплекстүзушінің әсерін анықтау міндеті – зерттелетін нысандардың химиялық құрамын басқарып өзгерту және соның нәтижесінде олардың магниттік сипаттамаларын өзгерту болып табылды. CoNiP пленкаларының құрамына сегнет тұзының енгізуіндегі әсері анықталды. Комплекстүзуші қоспаны қолдану пленка компоненттерінің концентрациясын кеңірек диапазонда өзгертуге мүмкіндік беретіні көрсетілді (токтығыздығы 15-тен 30 mA/cm^2 -ге дейін артқанда: Co – 63,6 ат.%-тен 74,8 ат.%-ке дейін; Ni – 23,1 ат.%-тен 19,5 ат.%-ке дейін және Р – 13,3 ат.%-тен 5,6 ат.%-ке дейін), бұл классикалық электролиттен алынған ұлғілермен салыстырғанда (Co – 80,5 ат.%-тен 82,0 ат.%-ке дейін; Ni – 14,5 ат.%-тен 13,3 ат.%-ке дейін және Р – 5,0 ат.%-тен 4,7 ат.%-ке дейін). Пленкалардың құрамы мен олардың магниттік параметрлері арасындағы корреляция сыртқы магнит өрісінің түрлі бағыттарында көрсетілді. Алынған нәтижелер көпкомпонентті қорытпалар пленкаларын электролиттік синтездеудің ерекшеліктері олардың құрылымдық және магниттік қасиеттеріне қалай әсер ететінін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: магниттік пленкалар; CoNi қорытпасы; электролиттік тұндыру; микроструктура; магниттік қасиеттер

T.I. Zubar¹, N.E. Andreichyk¹, D.I. Tishkevich¹, A.V. Trukhanov*¹

¹*Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, Republic of Belarus*
(E-mail:truhanov86@mail.ru)

Effect of a Complexing Additive on the Chemical Composition, Microstructure, and Magnetic Properties of Electrodeposited CoNi Films with an Amorphizing Agent

Abstract. The work aims to determine the influence of the complexing additive (Rochelle salt) in the synthesis of CoNi films with an amorphizing agent (P) on their chemical composition, microstructure, and magnetic properties. The objects of study (CoNiP films) were synthesized by electrolytic deposition from two types of electrolytes: a classic sulfate electrolyte and a sulfate electrolyte with the addition of the complexing agent Rochelle salt (KNaC₄H₄O₆ 4H₂O). Two groups of films were obtained under conditions of varying the deposition current density (15-20-30 mA/cm²). The task of modifying the electrolyte and establishing the influence of the complexing agent consisted of a controlled change in the chemical composition of the objects of study and, as a consequence, the magnetic characteristics. The effect of the introduction of Rochelle salt on the composition of CoNiP films was established. It is shown that the use of a complexing additive allows changing the concentration of the film components in wider ranges (Co from 63.6 at.% to 74.8 at.%; Ni from 23.1 at.% to 19.5 at.% and P from 13.3 at.% to 5.6 at.%) with an increase in the current density from 15 to 30 mA/cm² in comparison with the samples synthesized from the classical electrolyte in the same range of current densities (Co from 80.5 at.% to 82.0 at.%; Ni from 14.5 at.% to 13.3 at.% and P from 5.0 at.% to 4.7 at.%), respectively. A correlation between the composition of the films and their magnetic parameters in different orientations of the external magnetic field is shown. The obtained results expand the understanding of the influence of the features of electrolytic synthesis of multicomponent alloy films on their structural and magnetic characteristics.

Keywords: magnetic films; CoNi alloy; electrodeposition; microstructure; magnetic properties.

References

1. H. Zhai, X. Li, S. Yu, J. Wang, Y. Chang, J. Li, X. Cheng, L. Zhou, Y. Fang, T. Liu, X. Yu, M. Zhu, B. Li, W. Li, *Review on the 3D printing technology and application of magnetic materials, Material-process-structure-application, Composites Part B: Engineering*, 298 (2025).
2. A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, I.S. Kazakevich, A.M. Balagurov, *Crystal structure and magnetic properties of the BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x=0.1-1.2) solid solutions*, J. Magn. Magn. Mater. 393: pp. 253-259 (2015)
3. Z. Hongna, Z. Yue, Q. Haili, B. Huhe, Z. Ruifen, *Magnetic phosphate-based transition Metal-Containing porous Materials, Recent Advances, synthetic Approaches, and applications, Inorganic Chemistry Communications* 178(1) (2025).
4. A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, P. Thakur, A. Thakur, Y. Yang, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, E.L. Trukhanova, S.V. Trukhanov, *Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites*, J. Alloys Compd. 754: pp. 247-256 (2018).
5. L. Liu, H. Wang, Y. Fu, L. Gao, Z. Yang, X. Zheng, Y. Chen, Y. Huang, X. Wang, X. Yi, Z. Dang, *Application of a superior magnetic hydroxy iron material for arsenic removal from soil*, Environmental Research, 274 (2025).

6. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, An.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, D.I. Tishkevich, V.M. Ivanov, T.I. Zubar, M. Salem, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, D.A. Vinnik, S.A. Gudkova, *Polarization origin and iron positions in indium doped barium hexaferrites*, Ceram. Int. 44: pp. 290-300 (2018).
7. Myung, N., & Nobe, K. *Electrodeposited iron group thin-film alloys: structure-property relationships*, Journal of the Electrochemical Society 148(3), (2001).
8. Kim, D., Park, D. Y., Yoo, B. Y., Sumodjo, P. T. A., Myung, N. V. *Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths*, Electrochimica Acta 48(7): pp. 819-830 (2003).
9. Lebedeva, O., Fishgoit, L., Knyazev, A., Kultin, D., Kustov, L. *Electrodeposition of Iron Triad Metal Coatings*, Metals 13(4) (2023).
10. Li, S., & Yuan, Q. *Study on electrodeposition of CoNiW coating on 1045 steel as piston ring materials and its wear resistance performance*, International Journal of Electrochemical Science 18(1): pp. 38-44 (2023).
11. Theis, M., Bill, T., Knoll, H., Starke, P., Saumer, M., *Electrochemical deposition of CoP and CoNiP as hard magnetic scales in a position measurement system*, Metals 12(2), (2022).
12. Kotnana, G., Cheng, Y., & Lin, C. C., *Triggering Magnets for Wiegand Sensor by Electrodeposited and Origami Magnetized CoNiP Micro-magnets* (2023).
13. Haque, M. S., Rahman, M. F., Zaman, M. M., Matin, M. A., Hakim, A. K. M. A., & Islam, M. F., *Fabrication of CoNiP Thin Films with Improved Magnetic Property for Application in MEMS*, Applied Mechanics and Materials 860: pp. 87-92(2017).
14. Yu, Y., Wei, G., Ge, H., Jiang, L., & Sun, L., *CoNiMn magnetic films prepared by magnetic field induced codeposition technology*, Surface Engineering, 33(7): pp. 483-491 (2017).
15. Wang, K., Zhao, R., Wang, Z., Zhang, X., Ouyang, A., Zhou, C., Chu, Y., *Controlled tuning the morphology of CoNiP catalysts with ultra-high activity for water splitting at large current densities in alkaline medium*, Applied Surface Science 626, (2023).
16. Wang, X., Xie, Y., Zhou, W., Wang, X., Cai, Z., Xing, Z., Pan, K., *The self-supported Zn-doped CoNiP microsphere/thorn hierarchical structures as efficient bifunctional catalysts for water splitting*, Electrochimica Acta 339, (2020).
17. Chen, Y., Feng, K., Yuan, G., Kang, Z., & Zhong, J., *Highly efficient CoNiP nanoboxes on graphene oxide for the hydrolysis of ammonia borane*. Chemical Engineering Journal 428, (2022).
18. Wang, X., Zhang, W., Yu, Q., Liu, X., Liang, Q., Meng, X., Wang, L. *Fe-doped CoNiP@ N-doped carbon nanosheet arrays for hydrazine oxidation assisting energy-saving seawater splitting*, Chemical Engineering Journal 446, (2022).
19. Qiao, L., Zhu, A., Liu, D., Feng, J., Chen, Y., Chen, M., Pan, H., *Crystalline phosphides/amorphous oxides composite for energy-saving hydrogen production assisted by efficient urea oxidation reaction*, Chemical Engineering Journal 454 (2023).
20. Abd El-Lateef, H. M., Khalaf, M. M., Alnajjar, A. O., Mohamed, I. M., *Facile synthesis of Co/Ni bimetallic phosphate as electrode material for urea fuel cells: Effect of synthetic strategy on the physicochemical and electrocatalytic behavior*, Fuel 334 (2023).
21. Jiang, Y., Chen, C. Y., Luo, X., Yamane, D., Mizoguchi, M., Kudo, O., Chang, T. F. M., *Electrodeposition and micro-mechanical property characterization of nickel-cobalt alloys toward design of MEMS components*. Electrochim 3(2): pp. 198-210, (2022).
22. Timoshkov, Y., Stognij, A., Timoshkov, V., Kurmashev, V., *Novel way of microreliefs fabrication for MEMS*, In XV International Symposium on Advanced Display Technologies 6637: pp. 129-133.

23. Yang, H. H., Myung, N. V., Yee, J., Park, D. Y., Yoo, B. Y., Schwartz, M., Judy, J. W. *Ferromagnetic micromechanical magnetometer, Sensors and Actuators A: Physical* 97: pp. 88-97 (2002).

Информация об авторах:

Зубарь Т.И. – ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок, канд. физ.-мат. наук, доцент, ГО «НПЦ НАН Беларусь по материаловедению», 220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 19, Республика Беларусь.

Андрейчик Н.Е. – научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок, канд. хим. наук, доцент, ГО «НПЦ НАН Беларусь по материаловедению», 220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 19, Республика Беларусь.

Тишкевич Д.И. – старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок, канд. физ.-мат. наук, доцент, ГО «НПЦ НАН Беларусь по материаловедению», 220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 19, Республика Беларусь.

Труханов А.В. – автор для корреспонденции, ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок, докт. физ.-мат. наук, доцент, ГО «НПЦ НАН Беларусь по материаловедению», 220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 19, Республика Беларусь.

Зубарь Т.И. – магниттік қабыршақтар физикасы зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент, «Беларусь ҰҒА Материалтану бойынша ғылыми-өндірістік орталығы» ММ, 220072, Минск қ., П.Бровки көшесі, 19 үй, Беларусь Республикасы

Андрейчик Н.Е. – магниттік қабыршақтар физикасы зертханасының ғылыми қызметкері, химия ғылымдарының кандидаты, доцент, «Беларусь ҰҒА Материалтану бойынша ғылыми-өндірістік орталығы» ММ, 220072, Минск қ., П.Бровки көшесі, 19 үй, Беларусь Республикасы

Тишкевич Д.И. – магниттік қабыршақтар физикасы зертханасының аға ғылыми қызметкері, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент, «Беларусь ҰҒА Материалтану бойынша ғылыми-өндірістік орталығы» 220072, Минск қ., П.Бровки көшесі, 19 үй, Беларусь Республикасы

Труханов А.В. – хат-хабар авторы, магниттік қабыршақтар физикасы зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, физика-математика ғылымдарының докторы, доцент, «Беларусь ҰҒА Материалтану бойынша ғылыми-өндірістік орталығы» ММ, 220072, Минск қ., П.Бровки көшесі, 19 үй, Беларусь Республикасы

Zubar T.I. – leading researcher of the magnetic films physics laboratory, PhD, Ass.Prof., Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 220072, Minsk, 19 P. Brovki str., Republic of Belarus

Andreichyk N.E. – researcher of the magnetic films physics laboratory, PhD, Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 220072, Minsk, 19 P. Brovki str., Republic of Belarus

Tishkevich D.I. – leading researcher of the magnetic films physics laboratory, PhD, Ass.Prof., Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 220072, Minsk, 19 P. Brovki str., Republic of Belarus

Trukhanov A.V. – corresponding author, leading researcher of the magnetic films physics laboratory, Full Doctor, Ass.Prof., Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 220072, Minsk, 19 P. Brovki str., Republic of Belarus



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).