

# FeSO<sub>4</sub>水溶液超薄液层电沉积物的形貌选择及其磁性研究

于光伟, 刘宏, 王继扬

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

**摘要:** 利用 FeSO<sub>4</sub> 水溶液进行超薄液层电沉积实验研究, 重点考察沉积物的形貌选择及其磁性特征。在较大的沉积电流条件下, 可获得纳米量级厚度的纤维状电沉积物; 而在较小的沉积电流条件下, 获得的薄膜状电沉积物的厚度达到了亚微米量级。在此基础上, 利用磁力显微镜检测具有不同形貌的 Fe 的电沉积物经自发磁化以及经不同外加恒稳磁场磁化后所形成的表面杂散磁场分布, 以此推断磁畴在样品中的分布规律。最后, 利用交变梯度磁强计检测所得电沉积物的磁性特征, 所得实验结果表明样品的易磁化轴位于电沉积物生长所在平面, 不同方向饱和磁化强度的大小取决于样品的生长方向、几何尺寸及其形貌特征。

**关键词:** FeSO<sub>4</sub> 水溶液; 超薄液层电沉积; 形貌选择; 磁性

**中图分类号:** O646.54; O441.6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)01-0209-07

由于具有低成本, 工艺参数易调控、适用范围广等优点, 电化学沉积工艺在微纳电子及光电子器件制造以及磁性功能材料开发等领域的研究和探索受到人们的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。其中, 电沉积物的形貌形成及形貌选择与体系中电沉积反应类型及离子输运过程密切相关, 相应的物理化学过程直接影响到电沉积物的形貌形成并最终决定了电沉积物在不同空间尺度下的物理化学特性。

南京大学 M. Wang 研究组率先将一种具有亚微米厚度的超薄电解液层实验系统引入到准二维电化学沉积物的形貌形成和形貌选择研究中<sup>[5]</sup>。在超薄液层电沉积过程中, 自然对流和电致对流得到有效抑制, 电沉积物可通过凹角形核机制在二维衬底表面优先形核生长并可最终获得牢固附着于衬底材料表面的致密的电沉积物<sup>[6]</sup>。在此过程中, 沉积物生长前沿不同空间尺度范围内受局域电场及浓度场控制的离子输运过程将最终决定电沉积物的形貌形成和形貌选择。

迄今为止, CuSO<sub>4</sub> 水溶液及 CoSO<sub>4</sub> 水溶液超薄液层电沉积物的物理化学特性及其形貌选择机制得到了较为深入的研究和探讨<sup>[5-10]</sup>。其中, CuSO<sub>4</sub> 水溶液电沉积物主要由 Cu 及 Cu<sub>2</sub>O 的微晶颗粒聚集而成, 在较大的生长驱动力 (较大的沉积电流或沉积电压) 条件下, 沉积物更多呈现出密集分叉 (dense branching morphology, DBM) 及分形 (fractal) 形貌; 而当生长

驱动力 (较小的沉积电流或沉积电压) 减小到一定程度后, 形成薄膜状电沉积物的几率显著提高<sup>[11-13]</sup>。此外, 纤维状 CoSO<sub>4</sub> 水溶液超薄液层电沉积物主要由金属 Co 的微晶颗粒或单晶纤维所构成, 在电沉积物生长过程中, 纤维状的 Co 晶枝可通过自组织过程实现自身微、纳米尺寸磁畴的有序排列, 以达到体系能量的最小化。在外加磁场作用下, Co 的单晶纤维表现出明显的磁电阻的各向异性特征<sup>[9]</sup>。同时, 实验及理论研究表明, 磁性金属及合金微纳米纤维中磁畴的分布及其磁性特征将受到其自身形貌及几何尺寸特征的直接影响<sup>[10, 14-16]</sup>。

在上述实验及理论研究的基础上, 本工作进行 FeSO<sub>4</sub> 水溶液超薄液层电沉积实验研究, 在考察不同生长驱动力条件下所形成的电沉积物的形貌特征的基础上, 利用扫描探针显微方法表征不同生长驱动力条件下所形成的纤维状及薄膜状电沉积物的形貌、分析和比较超薄液层电沉积物中自发形成的磁畴以及经不同方向外加恒稳磁场磁化后沉积物中磁畴的空间分布特征, 进而借助交变梯度磁强计 (alternating gradient magnetometer, AGM) 对不同形貌电沉积物的磁性进行表征。实验结果表明, 纤维状 Fe 的超薄液层电沉积物具有与已报道的纤维状 Co 的超薄液层电沉积物相似的微观形貌和自发磁畴分布特性; 经外加恒稳磁场磁化后, 存在于金属纤维中的磁畴分布与样品的局域微

收稿日期: 2019-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50802055)

作者简介: 于光伟, 男, 1973 年生, 博士, 副教授, 山东大学晶体材料研究所, 山东 济南 250100, E-mail: gwyu@sdu.edu.cn

纳米尺寸特征直接相关。而具有亚微米厚度的薄膜状 Fe 的超薄液层电沉积物并未呈现出类似的样品表面杂散磁场分布与样品形貌以及外加恒稳磁场作用之间的显著的对立关系。此外,本实验所获得的 Fe 的超薄液层电沉积物的易磁化轴均位于沉积物生长平面而与具体的沉积形貌无关。

## 1 实验

超薄液层电沉积实验装置如图 1 所示,其中超薄液层电沉积室置于铜制的恒温室内。以直径 0.25 mm 的纯 Fe 丝(纯度 99.995%, Alfa Aesar Co., Ltd.)作为电沉积的阴极和阳极。Fe 丝间距 1 cm,固定在洁净的盖玻片表面;之后将适量的浓度为 0.05 mol/L 的 FeSO<sub>4</sub> (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)和 5 g/L 的抗坏血酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)水溶液<sup>[17,18]</sup>滴加到两电极之间的盖玻片表面、并用另一片盖玻片覆盖于 Fe 丝电极上方以形成厚度均匀的初始电解液层。密封恒温室、利用恒温循环水浴将恒温室温度从室温降至-3 °C。之后,借助恒压或恒流电源调节流经电沉积室底部半导体制冷(热)片(Peltier 元件)的电流,从而可对电沉积室以及电解液层中的温场分布进行精确的调控。

首先,利用 Peltier 元件的制冷效果使电解液层迅速降温并快速结冰。之后,调节流经 Peltier 元件的直流电流,使电沉积室温度缓慢上升并使已结冻的冰层逐渐融化,直至剩余最后的单一冰核。在适合的温度梯度下,单一冰核可在 FeSO<sub>4</sub> 电解液层中缓慢长大、直至铺展到整个电解液层。上述实验过程均可通过恒温室上方中央的观察窗口实时地进行观测。随

后,启动恒温循环水浴的温度程序控制系统,使恒温室温度缓慢下降并最终稳定在-5 °C。这样,即可保证冰层在电解液层中缓慢生长并逐步填满整个电解液层空间,以此可获得所需的厚度较为均匀的冰层以及冰层与上、下盖玻片之间具有亚微米厚度的超薄 FeSO<sub>4</sub> 电解液层。由于溶质的分凝现象,超薄液层中 FeSO<sub>4</sub> 溶液的浓度应接近恒温室最终设定温度下溶液的饱和浓度。

随后,进行恒电流电沉积实验。待阴极生长出的电沉积物不断延展并即将抵达阳极时,切断电源并将电沉积室从恒温室中取出。利用去离子水冲洗、并利用高纯氮气吹扫盖玻片表面,从而可获得牢固附着于玻片衬底上的电沉积物。

利用光学显微镜(Olympus Co.)进行电沉积物的形貌观测,借助透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, TECNAI G2 F20, FEI Co.)及其选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)功能进行电沉积物的结构表征。利用扫描探针显微镜(scanning probe microscope, Dimension Icon, Bruker Inc.)的原子力显微镜(atomic force microscope, AFM, ScanAsyst 探针)及磁力显微镜(magnetic force microscope, MFM, MESP-RC 探针)功能检测样品的微观形貌及表面杂散磁场分布。利用 AGM(Micromag 3900, Princeton measurements co.)测定样品的磁滞回线、对 FeSO<sub>4</sub> 水溶液超薄液层电沉积物的磁学特性做进一步的表征和分析。

## 2 结果与分析

图 2 所示为不同生长驱动力条件下 FeSO<sub>4</sub> 超薄液层电沉积物的 2 种典型形貌,即低生长驱动力条件下(10 及 8 μA)的薄膜形貌及高生长驱动力条件下(30 μA)的纤维状沉积形貌。如图 2 所示,本实验所获得的附着在衬底表面的具有单一形貌的沉积物面积达到 100 μm×100 μm 量级。图 3 所示为样品的 TEM 表征结果。分析表明,FeSO<sub>4</sub> 溶液超薄液层电沉积物主要由 Fe(PDF#65-4150)及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(PDF#39-1346)的多晶颗粒聚集而成,而 Fe 占据其中的主导地位。作者推断,沉积物主要由 Fe 的多晶颗粒聚集而成,而样品中存在的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能是 Fe 在空气环境中受到氧化的结果。

在电沉积过程中,流过枝状或薄膜状 Fe 的电沉积物的直流电流所产生的局域磁场将诱导沉积物中未成对电子的重排以及相应的磁畴的自组织排列,从而达到体系能量的最小化。借助于 MFM,作者首先对不同形貌电沉积物表面杂散磁场的分布进行检测;在此基础上,利用外加恒稳磁场对具有不同形貌的 Fe 的电沉

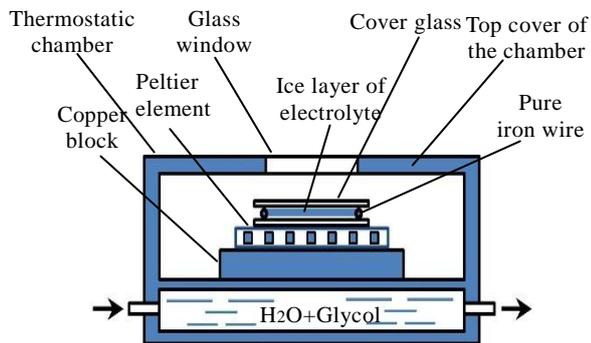


图 1 超薄液层电沉积实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of ultrathin solution layer electrodeposition setup

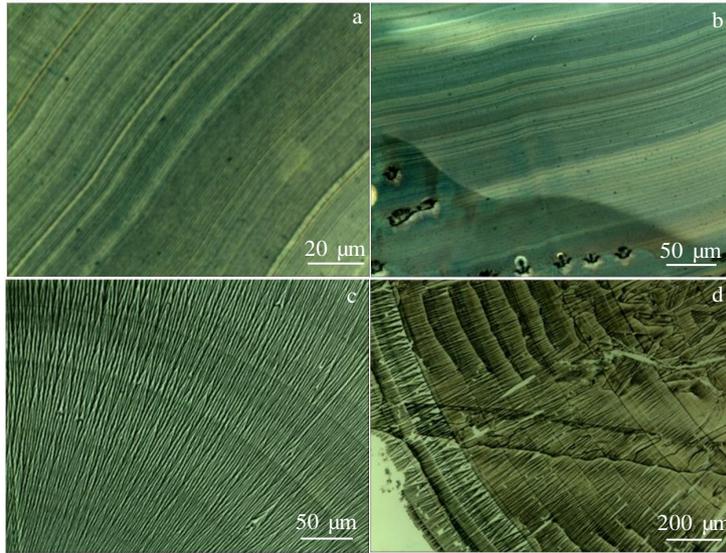


图 2 不同沉积电流条件下的电沉积物形貌

Fig.2 Morphologies of electrodeposits under different electro-deposition currents: (a) 10 μA, (b) 8 μA, and (c, d) 30 μA

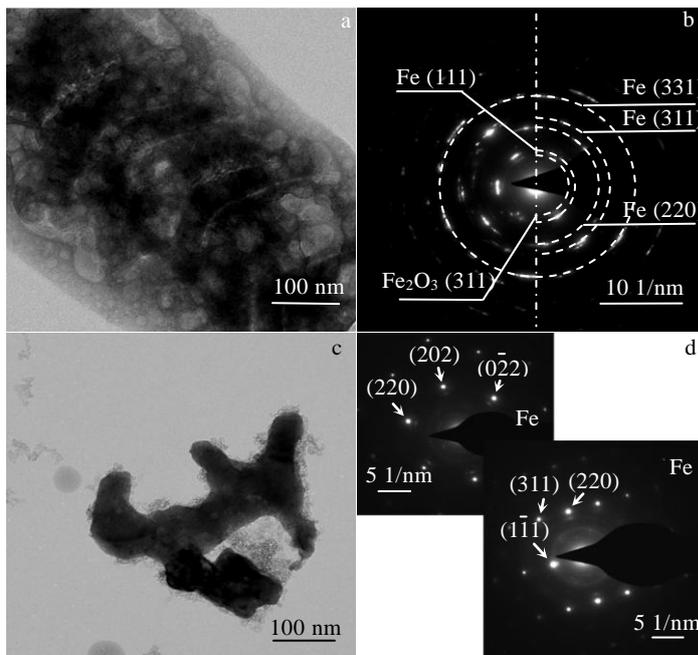


图 3 电沉积物的 TEM 及 SAED 表征结果

Fig.3 TEM image (a, c) and SAED patterns (b, d) of electrodeposits

积物进行磁化<sup>[19]</sup>并利用 MFM 再次检测沉积物表面的杂散磁场, 以此比较和分析磁畴在电沉积物中的空间分布特性。

图 4a 为利用外加恒稳磁场对样品进行磁化的示意图。磁化过程中, 样品置于两块钕铁硼永磁体的中心, 磁场方向如图中箭头方向所示。按照磁场方向与沉积物生长方向之间的对应关系, 可将磁化方向分别设定为 M1、M2 和 M3。其中, M1 与磁场及样品的生

长方向一致; M2 与 M1 及承载样品的盖玻片位于同一平面、且与 M1 方向垂直; M3 同时垂直于 M1 及 M2 方向所确定的平面。图 4b 所示为实测获得的永磁体磁极中心横截面处恒稳磁场的空间分布情况(数字高斯计, 北京亿良科技有限公司)。实验中, 将永磁体磁极用宽度为 15 mm 的纯铜块隔开, 样品磁化时放置于磁极中心横截面处的铜块表面。

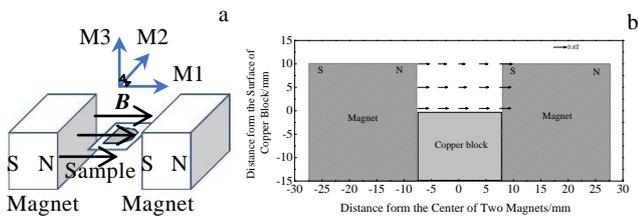


图 4 恒稳磁场检测示意图及恒稳磁场的空间分布

Fig.4 Schematic diagram of the measurement for static magnetic field (a) and the measured magnetic field (b)

图 5 及图 6 所示为纤维状及薄膜状电沉积物在不同尺寸范围内的微观形貌及不同磁化条件下样品的 MFM 表征结果。MFM 检测过程中，磁性扫描探针与样品之间磁作用力梯度的大小可通过探针悬臂振动相位的改变 (Phase) 得以反映。对应于不同的扫描范围，图 5 及图 6 分别给出纤维状及薄膜状电沉积物 MFM 检测的相位图以及该图的均方根粗糙度值 ( $R_q$ )，以

此对不同实验条件下电沉积物表面杂散磁场强度及其空间分布的均匀性进行半定量的分析和表征。如图 5 所示，在经 M3 方向磁化后，纤维状电沉积物具有比在 M1 和 M2 方向磁化后更大的表面杂散磁场强度。此外，在 M3 磁化条件下，原单根纤维中沿宽度方向排列的小尺寸磁畴基本消失，沿着纤维的生长方向，磁畴分布变得更加均匀，其在纤维宽度方向上的尺寸相应增大，分布于纤维状沉积物表面的周期褶皱结构成为相邻磁畴表面杂散磁场方向发生转换的边界。

如图 6 所示的 MFM 检测结果表明，与纤维状电沉积物有所不同，在较为平整的薄膜状电沉积物表层并未形成规则排布的磁畴结构。在 M3 磁化条件下，薄膜表面杂散磁场强度有所提高，在薄膜表面周期褶皱结构附近出现磁畴反转的几率变大。

为了考察不同形貌电沉积物磁畴结构存在差异的原因，利用 AFM 检测纤维状及薄膜状电沉积物的截面轮廓。如图 7 所示，Fe 的纤维状电沉积物的厚度为 60~70 nm，而薄膜状电沉积物厚度达到了 300~400 nm。因此，认为 Fe 的超薄液层电沉积物的厚度差异是导致沉积物中磁畴分布发生改变的重要因素<sup>[9]</sup>。

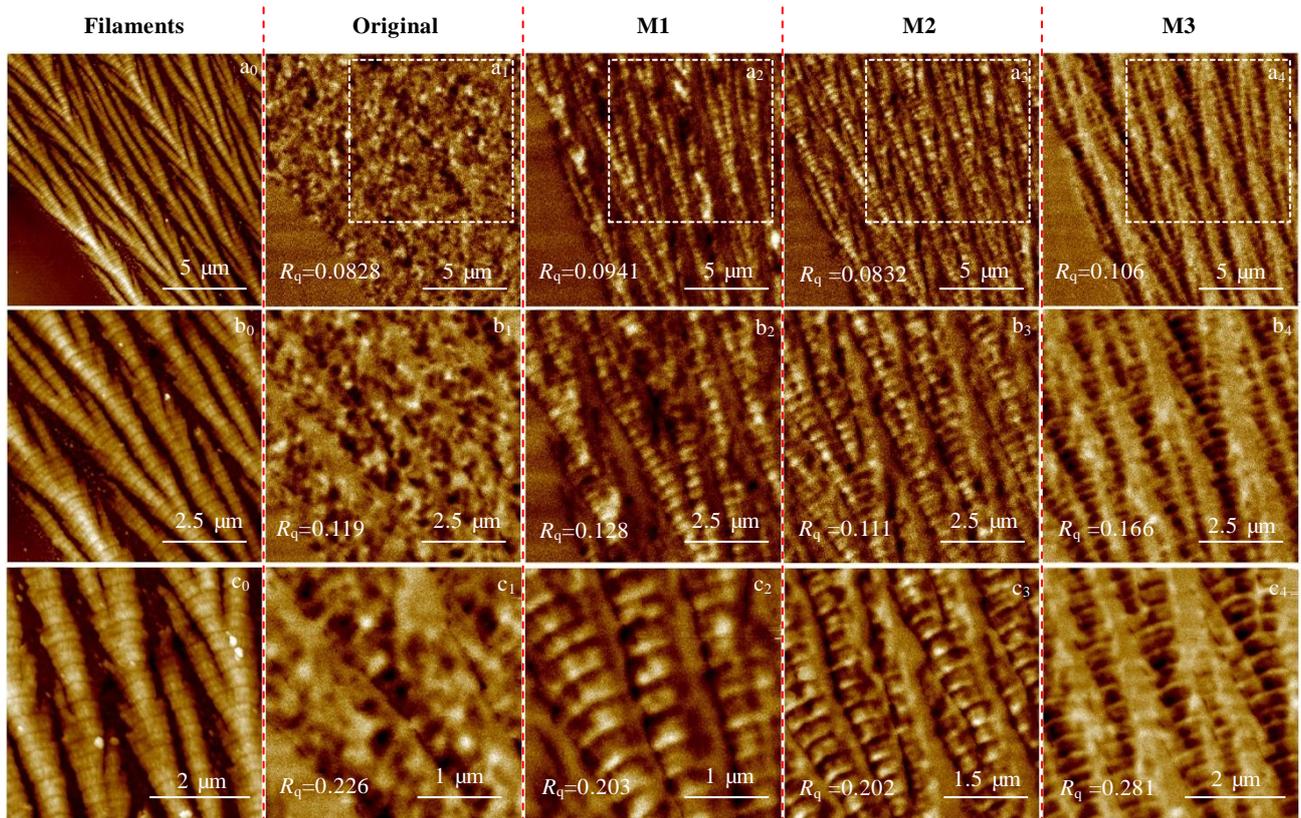


图 5 纤维状电沉积物表面杂散磁场空间分布的 MFM 检测结果

Fig.5 Distribution of stray magnetic field measured with MFM around the electrodeposits with the filament like morphology; the horizontal rows are corresponding to the different condition (0~4) and the columns are corresponding to the different scanning area 1, 2, 3 under the same MFM measurement condition

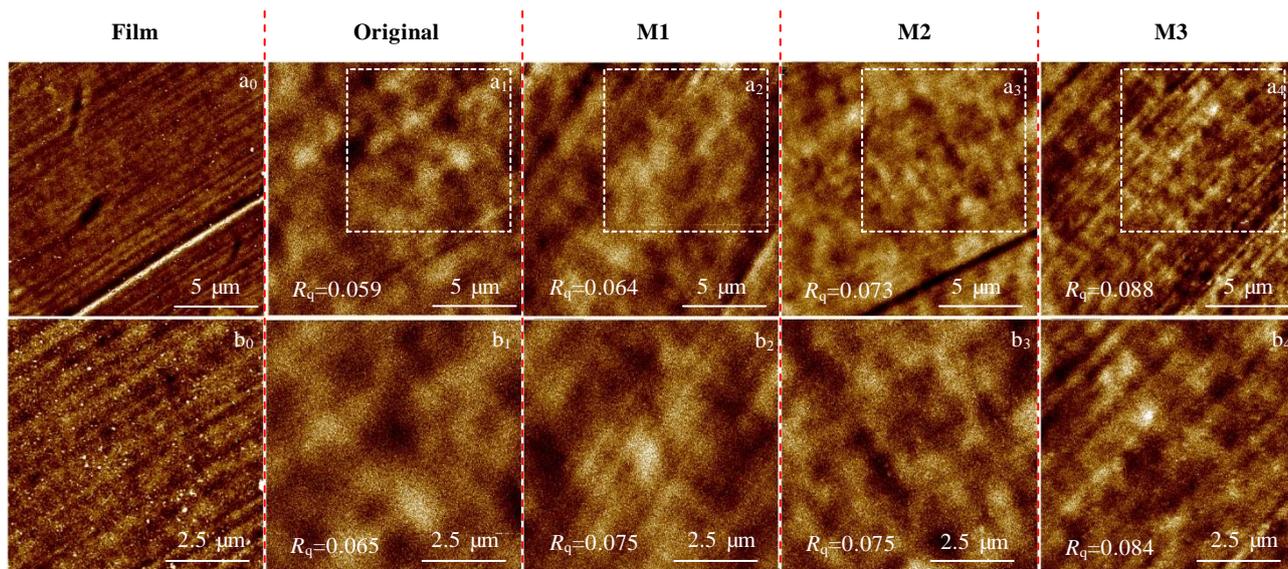


图 6 薄膜状电沉积物表面杂散磁场空间分布的 MFM 检测结果

Fig.6 Distribution of stray magnetic field measured with MFM around the electrodeposit with the film like morphology; the horizontal rows are corresponding to the different experimental condition (0~4) and the columns are corresponding to the different scanning area 1, 2 under the same MFM measurement condition

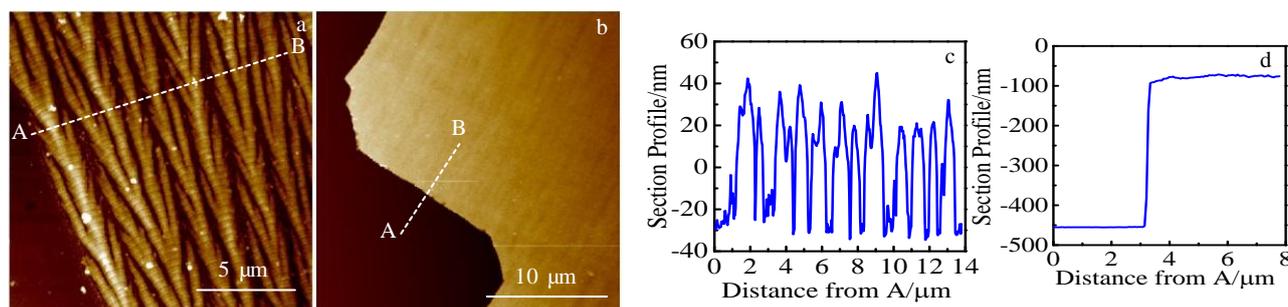


图 7 电沉积物的 AFM 形貌表征及样品在图中虚线处的横截面

Fig.7 AFM images of electrodeposits (a, b) and the section profile of the electrodeposits noted at the dot line (c, d) of the corresponding image: (a) filament like electrodeposits and (b) film like electrodeposits

图 8 所示的磁滞回线检测结果表明, 纤维状 (图 8a) 及薄膜状 (图 8b) Fe 的超薄液层电沉积物均表现出一定的磁各向异性。其易磁化轴方向 (M1 或 M2 方向) 位于样品生长所在平面, 而垂直于样品生长平面的方向为难磁化轴方向 (M3 方向)。在本实验中, 纤维状电沉积物近似于放射状地分布在盖玻片表面 (图 2d 及图 7a 所示样品), 其在 M1 及 M2 方向具有相近的饱和磁化强度, 而其在 M3 方向具有较小的饱和磁化强度。与之不同, 厚度明显增加的薄膜样品 (图 2b 及图 7b 所示样品) 在不同方向具有相近的饱和磁化强度。因此, Fe 的超薄液层电沉积物的磁性特征应与其生长方向、生长形貌及其几何尺寸等因素直接相关<sup>[10, 20]</sup>。

MFM 检测结果表明, Fe 的纤维状电沉积物并未呈现出如文献所报道的 Co 的超薄液层电沉积物所具有的清晰的空间磁畴分布特性<sup>[8-10]</sup>, 沉积物表面杂散磁场分布更多地受到沉积物表面周期褶皱结构的影响。此外, 当 Fe 的电沉积物的横向尺寸超越了微纳米特征尺度范围后, 所形成的薄膜状电沉积物表面杂散磁场分布的无序程度增大, 且其分布仍受到存在于沉积物表面的周期褶皱结构的影响。本研究有助于进一步了解具有微纳米尺寸特征的 Fe 的电沉积物中磁畴的自发形成及其在外加磁场作用下所形成的磁畴的空间分布特性, 从而有助于学者在不同种类微纳米磁性金属材料的制备合成以及微纳米磁性器件的设计制造方面开展更为深入的研究工作。

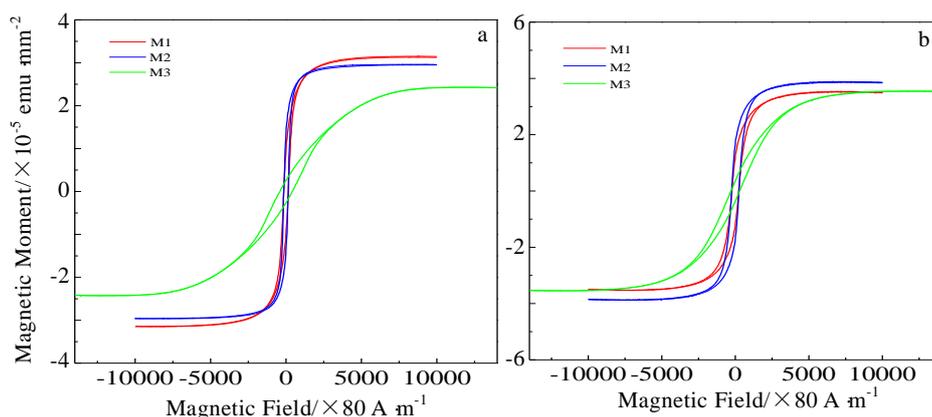


图 8 不同形貌样品的磁滞回线

Fig.8 Measured hysteresis loops of different samples by AGM: (a) filament like electrodeposits and (b) film like electrodeposits

### 3 结 论

1) 在不同的生长驱动力条件下, 附着在衬底材料表面的由 Fe 的微晶颗粒聚集而成的电沉积物可分别呈现出纤维状或薄膜状的形貌特征。

2) 在外加恒稳磁场作用下, 纤维状沉积物中自发形成的磁畴的尺寸和空间分布发生改变, 其规律可通过样品表面杂散磁场的分布得以体现; 而磁畴在厚度较大的薄膜状电沉积物内部的分布并未呈现出明显的规律性。

3) 纤维状及薄膜状 Fe 的电沉积物的易磁化轴均位于样品生长所在平面, 样品在不同方向上的饱和磁化强度的大小取决于样品的生长方向、几何尺寸及其形貌特征。

#### 参考文献 References

- [1] Wang H, Zhu Y, Zhou J *et al. Chinese Physics Letters*[J], 2018, 35(7): 077 304
- [2] Bajpai O P, Kumar S, Bhandari S *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2018, 183: 107
- [3] Prida V M, Salaheldeen M, Pfitzer G *et al. Acta Physica Polonica A*[J], 2017, 131(4): 822
- [4] Wodarz S, Hasegawa T, Ishio S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2017, 430: 52
- [5] Wang M, Zhong S, Yin X B *et al. Physical Review Letters*[J], 2001, 86(17): 3827
- [6] Jia F, Zhao D, Wang M. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*[J], 2016, 62(2): 252
- [7] Zhong S, Wang Y, Wang M *et al. Physical Review E*[J], 2003, 67: 061 601
- [8] Huang X, Shi Z, Wang M *et al. Advanced Materials*[J], 2010, 22(24): 2711
- [9] Chen F, Wang F, Jia F *et al. Physical Review B*[J], 2016, 93(5): 054 405
- [10] Chen F, Li J, Yu F *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(33): 7193
- [11] Yu G W, Wang J Y, Liu D *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2007, 611(1-2): 169
- [12] Weng Y, Zhang B, Fu S *et al. Physical Review E*[J], 2010, 81: 051 607
- [13] Yu G, Hu X, Liu D *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2010, 638(2): 225
- [14] Belliard L, Miltat J, Thiaville A *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1998, 190(1-2): 1
- [15] Sun Shiqing(孙世清). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1594
- [16] Wang Tianle(王天乐), Feng Shangshen(冯尚申), Li Yanping(李艳萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 406
- [17] Xing Ru(邢茹), Lu Yi(鲁毅), Zhao Jianjun(赵建军) *et al. Yinshan Academic Journal, Natural Science Edition*(阴山学刊, 自然科学版)[J], 2009, 23(3): 32
- [18] Mao Xingyu(毛兴宇), Ke Zhijian(柯志坚), Dai Leyang(戴乐阳) *et al. Journal of Jimei University, Natural Science*(集美大学学报, 自然科学版)[J], 2006, 11(4): 361
- [19] Cao Derang(曹德让). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016
- [20] Feng E, Wang Z, Du H *et al. Journal of Applied Physics*, 2014, 115: 17A307

## Pattern Selection and the Magnetic Property of Electrodeposits Grown within a Ultrathin FeSO<sub>4</sub> Solution Layer

Yu Guangwei, Liu Hong, Wang Jiyang

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Through the ultrathin FeSO<sub>4</sub> solution layer electrodeposition process, the iron electrodeposits with the filament or the film like morphology grown under different electrodeposition currents were obtained. Compared with the Fe filaments with nanometer thickness formed under the higher electrodeposition current, the film like electrodeposit formed under the lower electrodeposition current presented the sub-micron thickness. Further, based on the magnetic force microscopy (MFM), we measured the distribution of the stray magnetic field around the electrodeposits with different morphology, which is resulted from the magnetic domains formed in the electrodeposits through the self-assembled process or the magnetization process under applied static magnetic field. Finally, the magnetic property of samples was measured with the alternating gradient magnetometer (AGM). The obtained hysteresis loops present that the ease axis is located in the plane of the electrodeposits growth, and the saturation magnetization at different directions should be determined by the growth direction, the geometry, and the morphological characteristics of electrodeposits.

**Key words:** FeSO<sub>4</sub> aqueous solution; ultrathin electrolyte layer deposition; pattern selection; magnetic property

---

Corresponding author: Wang Jiyang, Professor, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China,  
E-mail: jywang@sdu.edu.cn