

室温化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金的制备及磁性能研究*

赵美峰, 刘影, 王建朝, 胡博, 陆军, 黄严
(青海师范大学化学系, 青海 西宁 810008)

摘要: 本文采用非水室温化学镀的方法制备了 Tb-Fe-Co-B 合金薄膜, 并利用 SEM、EDS、XRD 和 VSM 分析了稀土 Tb 对镀层形貌、成分、结构和磁性能的影响。结果表明: 稀土 Tb 的添加量在 3 g/L 时, 镀层更趋于平整致密, 镀速明显提高, 而镀层结构并未有明显转变; 但对镀层的饱和磁化率和矫顽力均有所提高。此外, 通过 600 °C 热处理可改变镀层的结构从而对合金的磁性产生较大的影响。

关键词: Tb-Fe-Co; 化学镀; 磁性能

中图分类号: 0646 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2014)05-0088-05

Electroless Plating and Magnetic Properties of Tb-Fe-Co-B Alloy at Room Temperature

ZHAO Meifeng, LIU Ying, WANG Jiancha, HU Bo, LU Jun, HUANG Ya
(Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

Abstract: The Tb-Fe-Co-B thin films were prepared through a non-aqueous electroless plating method at room temperature. The structures and magnetic properties of Sm-Fe-Ni-B alloys were characterized using SEM, EDS, XRD and VSM analyses. The results indicated that the coating was smooth. The density, deposition rate were improved with 3 g/L of Tb solution. An amorphous of Fe-Co-B was changed with a microcrystalline state of Tb-Fe-Co-B. The saturation magnetization rate and coercivity were enhanced in the meantime. In addition, the structure could be changed to produce a greater effect on the magnetic alloy at 600 °C.

Key words: Tb-Fe-Co; electroless plating; magnetism

化学镀是一种不需外加电源, 利用镀液中的还原剂还原金属离子使其沉积在制件表面的镀覆方法, 以其工艺设备简单、镀层均匀、环保节能等优点备受关注。近几年, 随着计算机科技迅猛发展, 信息的存储和处理就显得尤为重要, 使得存储材料向着微型化、高频化、低成本方向发展。在所知的存储材料中磁记录介质因具有高密度、可重复使用、性能优越等特点成为很好的存储材料。而稀土/铁族合金薄膜因其独特的结构和磁性能被认为是较好的磁记录材料的研究方向^[1]。

由于稀土金属的标准电极电位较低 (-2.5 ~ -2.25 V), 极难在水体系中沉积, 所以选择在非水体系中进行, 另外稀土元素 Tb 具有未充满的 4f 电子层结构, 可以产生多种电子能级, 为其广泛的应用提供了基础^[2]。本文采用非水室温化学镀制备了 Tb-Fe-Co-B 合金薄膜, 并进一步研究了掺杂稀土 Tb 后对镀层成分、结构和性能的影响, 并探讨和分析了稀土元素的作用机理, 发现通过热处理改变镀层的组织结构可对合金的磁性产生较大的影响^[3]。

* 收稿日期: 2014-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51061016)

作者简介: 赵美峰(1985年生), 女; 研究方向: 稀土功能材料研究; 通讯作者: 王建朝; E-mail: wangjc@qhnu.edu.cn

1 实验

1.1 工艺流程

实验采用的基体材料为 $0.1\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 的紫铜片，制备 Tb-Fe-Co-B 合金的工艺流程：抛光→除油→醇洗→碱洗→醇洗→酸洗→醇洗→PdCl₂ 活化→施镀→醇洗→烘干→样品检测分析。

1.2 化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金镀层的工艺试验

镀液工艺配方如表 1（溶液均以无水乙醇为溶剂，室温 25 °C）。

表 1 镀液配方

Table 1 Prescription for coating of coating solutions

原料	名称	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Tb 源	无水硝酸铽	10
Fe 源	无水氯化亚铁	10
Co 源（主盐）	无水氯化钴	3
B 源	硼氢化钠	10
稳定剂	己二酸、苹果酸	15
还原剂	DMAB	10
pH 调节	NaOH	1.0
络合剂	柠檬酸钠	15

镀后样品在 Ar 气保护下经高温管式晶化炉 60 min 升温到预设温度，保持 180 min 后自然冷却，并对处理好的样品进行 XRD 测试和磁性测试。

1.3 镀层分析与测试

采用低真空扫描电子显微镜（SEM JSM-5610LV）观察镀层表面的形貌，能谱仪测试其成分，加速电压为 20 kV，分辨率为 3 nm；利用 X 射线衍射仪（XRD-6000 型，日本岛京制作所）对镀层进行物相分析鉴定，管压为 40 kV，管流为 5 mA，扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$ ，扫描范围为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ；通过振动样品磁强计（VSM Laker Shore7304）测定稀土 Tb 对其磁性能的影响，振幅为 2 mm，振荡频率为 40 Hz。

2 结果与讨论

2.1 稀土 Tb 对镀层的镀速影响

图 1 为稀土 Tb 对 Tb-Fe-Co-B 合金镀层中镀速的影响。稀土元素的电极电位比较低，难以与其他元素一起化合析出，但在合适的过渡金属和络合剂的诱导作用下，使得稀土 Tb 的析出电位正移，过渡金属元素 Fe、Co 的电极电位负移，实现 Tb 与 Fe、Co 共同沉积^[4]。

由图 1 可知，在施镀过程中，Tb 的含量对镀

层质量和速度有着很大的影响。当镀液中的 Tb 浓度低于 3 g/L 时，镀层的镀速随 Tb 浓度的增加呈增长趋势，这是因为稀土可填充镀层的空位缺陷，降低其表面能^[5]，提高沉积速度和成核率^[6-8]；而在高于 3 g/L 时，随稀土 Tb 浓度的增加呈下降趋势，这是由于 Tb 加入量太多使得镀液消耗掉大量还原剂 DMAB，造成沉积速度下降且镀层表面有所脱落^[9]，因此 Tb 含量选择为 3g/L。

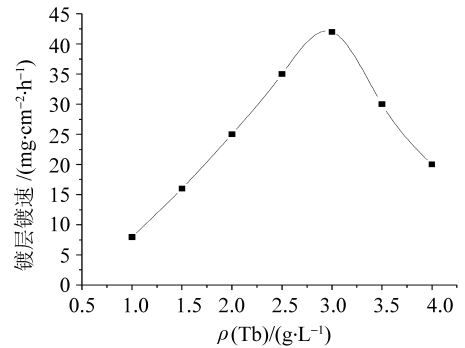


图 1 稀土 Tb 对镀层中镀速的影响

Fig. 1 Effect of deposition rate on Tb at coating

2.2 Tb-Fe-Co-B 镀层的化学成分分析

图 2 是化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金镀层的成分分析图。由图 2 可以看出 Tb、Fe、Co 元素都已存在于镀层中，另外还含有一定量的 O，这些可能是镀液含氧化物和空气的成分所有，而元素 B 由于仪器的原因无法检测出来，其中稀土 $w(\text{Tb})$ 为 1.99%（见表 2），结果说明稀土 Tb 已进入化学镀 Fe-Co-B 合金镀层中。

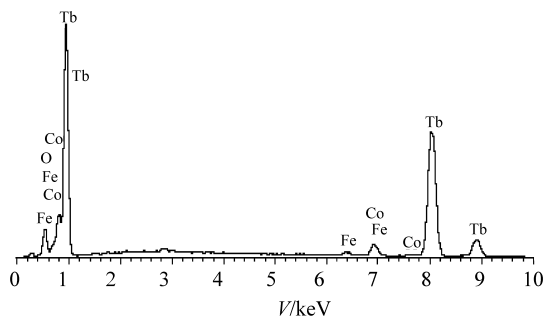


图 2 Tb-Fe-Co-B 合金的 EDS 分析结果

Fig. 2 EDS analysis of Tb-Fe-Co-B alloy

2.3 稀土 Tb 对镀层表面形貌的影响

图 3 是室温下稀土 Tb 对 Fe-Co-B 合金镀层表面形貌的影响。图 3a 是化学镀 Fe-Co-B 镀层形貌，其表面晶粒度比较大，且镀层表面粗糙且有少量空

表 2 Tb-Fe-Co-B 合金的成分组成

Table 2 The composition of Tb-Fe-Co-B alloy

Element	w/%	w (atomic) %
O	41.74	70.54
Co	45.14	20.71
Fe	11.13	5.39
Tb	1.99	0.43

洞。图 3b 是化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金镀层表面形貌, 与图 3a 相比, 晶粒已细化, 且镀层表面平整致密。结果表明稀土 Tb 使得 Fe-Co-B 镀层微观结构更加平整致密。

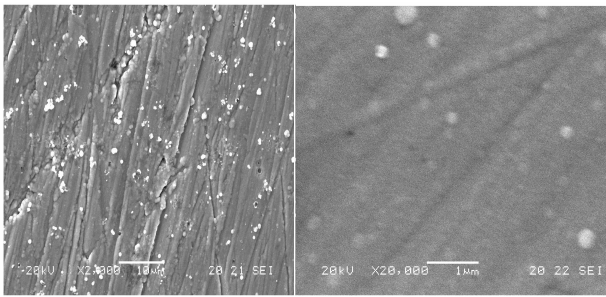


图 3 室温下化学镀 Fe-Co-B (a) 及 Tb-Fe-Co-B (b) 合金的 SEM

Fig. 3 SEM image of Fe-Co-B (a) and Tb-Fe-Co-B (b) alloy film at room temperatures

2.4 稀土 Tb 对镀层结构的影响

图 4 是化学镀 Fe-Co-B 和 Tb-Fe-Co-B 合金薄膜的 X-射线衍射图谱, 由 XRD 图像在 $20^\circ \sim 40^\circ$ 、 $60^\circ \sim 70^\circ$ 处出现的馒头状衍射峰知, 两种合金均为非晶态结构, 且为不稳定高能态结构, 对比加入 Tb 前后的图像, 会发现 Tb 的添加并未对镀层的结构产生有太大影响, 但加入 Tb 的镀层的馒头状衍射峰半高宽减小且凸起高度增加。通过与数据库 PDF 卡分析比较, 从图 4 可以看出在 $15^\circ \sim 22^\circ$ 处主要出现 B 合金的衍射峰; $43^\circ \sim 52^\circ$ 处出现的主要是 Co、B 合金的衍射峰, 比如 46° 处有 B_7Co_{13} 、 49° 处 B_6Co_{23} ; 在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 处则主要是 Tb、Fe、B 合金 ($Tb_2Fe_{14}B$) 的衍射峰, $20^\circ \sim 70^\circ$ 之间主要是 Tb、B 的合金 (TbB_4 、 TbB_6) 衍射峰, $20^\circ \sim 60^\circ$ 之间集中了 Co、B、Tb 的合金 ($CoTbB_{13}$ 、 Co_3TbB_2) 和 Co、Tb 合金 (Co_3Tb 、 $Co_{17}Tb_2$) 的衍射峰, $40^\circ \sim 50^\circ$ 之间集中了 Fe、Co (如 45.3° 的 Co_7Fe_3 、 44.5° 处的 Co_3Fe_7) 和 Fe、B 合金 (Fe_3B 、 $Fe_{3.5}B$ 、 BFe_3) 及 Fe 的衍射峰, $50^\circ \sim 60^\circ$ 处则分布 Tb 的衍射峰, 结果表明, 稀土 Tb 很好的进入了 Fe-Co-B

合金镀层, 并与 Fe、Co、B 发生复合形成新的合金镀层。

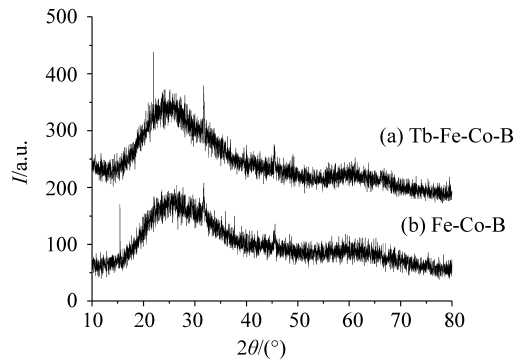


图 4 室温下化学镀 Fe-Co-B (a) 及 Tb-Fe-Co-B (b) 合金的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of Fe-Co-B (a) and Tb-Fe-Co-B (b) alloy film at room temperatures

2.5 稀土 Tb 对镀层磁性的影响

图 5 是室温下化学镀 Fe-Co-B 及 Tb-Fe-Co-B 合金的磁滞回线。由图 5 知, 稀土 Tb 添加到 Fe-Co-B 合金薄膜中使得镀层里面未耦合的电子数目与合金体系有成键倾向, 与此同时为充满的 4f 层单电子磁矩对过渡金属的磁矩有加强作用^[10], 使 Tb-Fe-Co-B 合金的饱和磁化强度和矫顽力和剩余磁化力均有所提高, 即稀土添加前后最大饱和磁化强度相差了 0.030 emu/cm^3 左右, 矫顽力也提高了 200 Oe。由此可见 Tb-Fe-Co-B 合金薄膜可以作为磁记录介质材料。

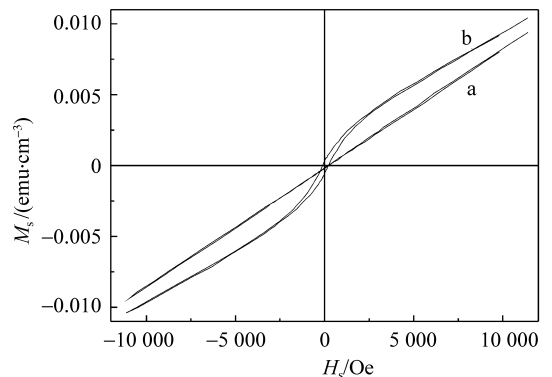


图 5 室温下化学镀 Fe-Co-B (a) 及 Tb-Fe-Co-B (b) 合金的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops of Fe-Co-B (a) and Tb-Fe-Co-B (b) alloy film at room temperatures

2.6 热处理对化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金的结构的影响
化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金不同温度下的 X 射线衍射图如图 6 所示, 室温下的 X 射线衍射图像在

$2\theta = 25^\circ$ 左右出现了“馒头包”状的衍射峰，表明化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金在室温下为非晶态；200 °C 时 X 射线衍射图为发生明显变化，只是衍射峰半宽度略有减小，说明此时合金仍是非晶态的；400 °C 热处理后，“馒头包”状的衍射峰略有减小，同时出现了几个不太尖锐的衍射峰，经分析认为是 Tb-Fe-Co-B 合金结构发生了变化，由非晶态向微晶化转变，但晶化程度不高；600 °C 时出现的衍射峰都比较尖锐，同时出现了 Co_2Tb ， B_6Co_{23} ， CoFe_7 的衍射峰，说明此时晶型有较大转变，晶体完整性有了提高；800 °C 高温下，衍射峰变窄，说明晶粒在长大。

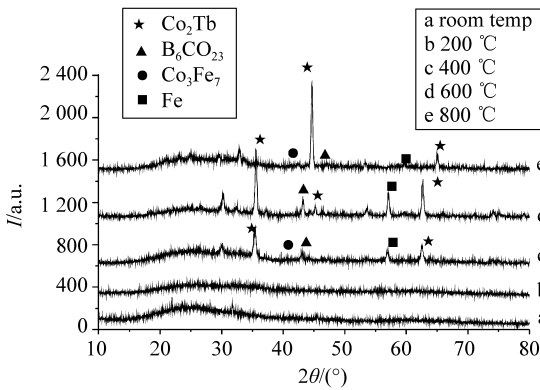


图 6 不同温度下化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金的 X 射线衍射图
Fig. 6 XRD patterns of Tb-Fe-Co-B ally film at room temperatures

2.7 热处理对化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金的磁性的影响

图 7 是不同温度下的 Tb-Fe-Co-B 合金的磁滞回线，由图知温度从室温到 800 °C，饱和磁化强度极大提高，即从 $0.009\ 39\ \text{emu}/\text{cm}^3$ 升高至 $3.536\ 7\ \text{emu}/\text{cm}^3$ ，随着热处理温度的上升，Tb-Fe-Co-B 合金的矫顽力呈上升趋势，这是由于镀层的物相结构对磁性的影响，在加热温度小于 600 °C 时，镀层由非晶态转变为微晶态、晶态，使晶粒细化，晶界增多，导致镀层的磁各向异性更为明显，使得镀层矫顽力逐渐提高^[9]，且在 600 °C 达到最大，但在 800 °C 时矫顽力反而减小，是由于温度太高使得晶粒细化程度较大、晶粒尺寸太小而引发矫顽力明显下降^[11-12]。

鉴于此，选择 600 °C 热处理 Tb-Fe-Co-B 合金，这是因为在此温度下，Tb-Fe-Co-B 合金薄膜具有较高的饱和磁化强度和矫顽力，有利于存储的信息长时间不受杂散场影响而丢失^[13]。

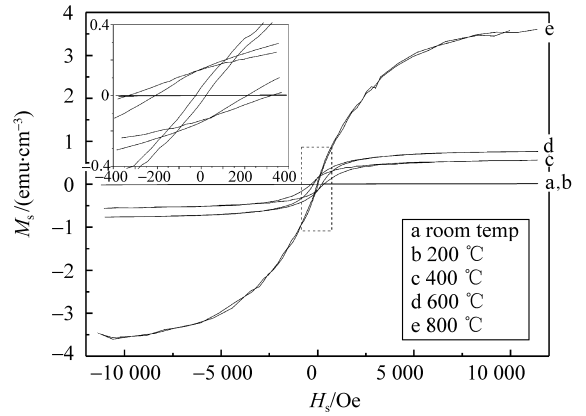


图 7 不同温度的化学镀 Tb-Fe-Co-B 合金的磁滞回线
Fig. 7 Hysteresis loops of Tb-Fe-Co-B ally film at differential temperatures

3 结 论

1) 当稀土 Tb 的含量为 3 g/L 时，Tb-Fe-Co-B 合金镀层具有最佳镀速，且 Tb 的掺杂使镀层表面更加平整致密，但未改变镀层的晶型。

2) 经 600 °C 热处理，使 Tb-Fe-Co-B 合金薄膜由微晶态逐渐转变为晶态，提高了镀层的饱和磁化强度和矫顽力，改善了合金的磁性能，有利于存储的信息长时间不受杂散场影响而丢失，可以作为磁记录介质材料。

参考文献：

- [1] 张佳,张敬刚. Sm-Co/ α -Fe/Sm-Co 三层膜磁性的微磁学模拟[J]. 中国稀土学报,2011,29(5):528-532.
- [2] 刘影,赵美峰,王建朝,等. 室温非水化学镀 Sm-Fe-Ni-B 合金的制备及性能研究[J]. 华中师范大学学报:自然科学版,2014,48(1):71-74.
- [3] 宣天鹏,郑晓华,刘玉,等. 化学镀 Co-B 合金层磁性的研究[J]. 兵器材料科学与工程,1999,22(1):1-6.
- [4] 宣天鹏,贾韦. 钼对化学镀 Co-Ni-P 合金薄膜结构及磁性的影响[J]. 电镀与精饰,2009,31(7):4-6.
- [5] 叶广,王建朝,翟博,等. 化学镀 La-Co-P 合金薄膜的制备及性质研究[J]. 四川师范大学学报:自然科学版,2013,36(4):614-617.
- [6] 程海斌,李丹虹,王晋春,等. NiTi 形状记忆合金化学镀 CoNiWP 薄膜及磁性研究[J]. 功能材料,2005,36(9):1331-1333.
- [7] 王海成,杜中美,王立锦,等. 化学镀 Co-P 薄膜的磁性及其研究[J]. 功能材料,2007,38(3):359-365.
- [8] 陈强,王新庆,葛洪良,等. 化学镀 CoWP 薄膜的制备及磁性研究[J]. 电镀与涂饰,2007,26(3):20-23.

- [8] 卢豪良, 严重玲. 秋茄根系分泌低分子量有机酸及其对重金属生物有效性的影响[J]. 生态学报, 2007, 27(10): 4173-4181.
- [9] 李春强, 刘志昕, 黎娟华, 等. 红树植物化感作用对中肋骨条藻生长的影响[J]. 热带作物学报, 2009, 30(6): 862-867.
- [10] 缪绅裕. 广东湛江红树林保护区植物群落生态研究[J]. 广州师院学报: 自然科学版, 1999, 21(3): 65-69.
- [11] 郝杰, 张长虹, 曹学丽. 七种谷物麸皮中的酚酸类成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 263-267.
- [12] 阎飞, 杨振明, 韩丽梅. 植物化感作用(Allelopathy)及其作用物的研究方法[J]. 生态学报, 2000, 20(4): 692-696.
- [13] 张淑香, 高子勤. 连作障碍与根际微生态研究 II. 根系分泌物与酚酸物质[J]. 应用生态学报, 2000, 11(1): 152-156.
- [14] 谭秀梅, 王华田, 孔令刚, 等. 杨树人工林连作土壤中酚酸积累规律及对土壤微生物的影响[J]. 山东大学学报(理学版), 2008, 43(1): 14-19.
- [15] 王胜春, 蒋永培, 迂苏宁, 等. 五灵丸中丹参总酚性成分的测定[J]. 第四军医大学学报, 1993, 14(5): 386-387.
- [16] 黄喜茹, 高洁, 马骊, 等. 铁氰化钾-三氯化铁显色体系测定野生和栽培丹参及其制剂中水溶性酚酸总量[J]. 化学试剂, 2007, 29(9): 532-534.
- [17] YU J Q, MATSUI Y. Phytotoxic substances in the root exudates of *Cacumis sativus* L [J]. Journal of Chemical Ecology, 1994(20): 21-31.
- [18] 王小兵, 骆永明, 刘五星, 等. 花生根分泌物的鉴定及其化感作用[J]. 生态学杂志, 2011, 30(12): 2803-2808.
- [19] KOEPPE E, SOUTHWICK L M, BITTELL D J E. The relationship of tissue chlorogenic acid concentrations and leaching of phenolics from sunflowers grown under varying phosphate nutrient conditions [J]. Canadian Journal Botany, 1976, 54: 593-599.
- [20] TANG C S, YOUNG C C. Collection and identification of allelopathic compounds from the undisturbed root system of *Bigalita limpograss* (*Hemarthria altissima*) [J]. Plant Physiology, 1982, 69(1): 155-160.
- [21] 张俊英, 王敬国, 许永利. 不同大豆品种根系分泌物中有机酸和酚酸的比较研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(23): 7127-7129, 7131.
- [22] 张淑香, 高子勤, 刘海玲. 连作障碍与根际微生态研究 III. 土壤酚酸物质及其生物学效应[J]. 应用生态学报, 2000b, 11(5): 741-744.
- [23] CECCHI A M, KOSKINEN W C, CHENG H H, et al. Sorption-desorption of phenolic acids as affected by soil properties [J]. Biological Fertil Soils, 2004, 39: 235-242.
- [24] CHOU C H, LIN H J. Autotoxication mechanism of *Oryza sativa* L. Phytotoxic effect of decomposing rice residues in soil [J]. Journal of Chemical Ecology, 1976, 2: 253-367.
- [25] USELMAN S M, QUALLS R G, THOMAN R B. Effects of increased atmospheric CO₂, temperature and soil N availability on root exudation of dissolved organic carbon by a N-fixing tree (*Robinia pseudoacacia* L.) [J]. Plant and Soil, 2000, 222: 191-202.
- [26] HYDER P W, FREDRICKSON E L, ESTELL M E, et al. Transport of phenolic compounds from leaf surface of creosotebush and tarbush to soil surface by precipitation [J]. Journal of Chemical Ecology, 2002, 28: 2475-2482.

(上接第91页)

- [9] 黄芹华, 宣天鹏. 化学镀 Co-B 软磁合金工艺研究[J]. 材料保护, 2001, 34(8): 29-30.
- [10] 刘光华, 孙洪志, 李红英. 稀土材料与应用技术[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 143-233.
- [11] PFEIFER F, RADELOFF C. Soft magnetic Ni-Fe and Co-Fe alloys-some physical and metallurgical aspects [J]. Journal of Magnetic Materials, 1980, 19(1/2/3): 190-207.
- [12] 王剑侠, 张东涛, 黄俊, 等. 不同的烧结工艺对 Sm-Co 2:17 型高温磁体性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(2): 186-191.
- [13] 苏彩娜. 离子液体电沉积稀土-铁族合金的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.