

在二甲亚砜中脉冲电沉积 La-Co-Fe 合金膜的研究^{*}

袁定胜¹, 刘应亮¹, 刘冠昆², 童叶翔²

(1. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632;
2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 应用脉冲电解技术制备 La-Co-Fe 合金膜, 加入络合剂乙二胺后, 可制备出表面光滑、致密、粘附性好和有金属光泽的 La-Co-Fe 合金膜。室温下所得合金膜是非晶态的, 并对非晶态 La-Co-Fe 合金膜进行了磁性测试。经热处理后, La-Co-Fe 合金膜在物相中有 La 和 LaFeO₃。

关键词: 镧; La-Co-Fe 合金膜; 乙二胺 (EN); 二甲亚砜 (DMSO)

中图分类号: O614.33; TG153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 01-0126-03

稀土及其合金具有磁、光、电、贮氢等特殊性能, 被广泛应用于各种功能材料中, 其中 La-Co-Fe 合金主要用于磁性材料。据报导 LaCo₁₃Fe₁₃ 在 10 ~ 1 273 K 温度范围内具有良好的直流磁性^[1]。由于稀土金属的活泼性, 在水溶液中的电化学沉积很困难, 本研究组从在 20 世纪 80 年代开始应用了高温熔盐体系来电沉积稀土及其合金, 但电解需在高温下完成, 设备易腐蚀, 耗能; 90 年代中期发展到低温熔盐, 但仍需 403 K 左右; 近年来开展在室温条件下有机溶剂中电沉积制备稀土及其合金的研究^[2]。本文研究了室温下在有机溶剂二甲亚砜 (DMSO) 中电沉积 La-Co-Fe 合金。

1 实验

无水 LaCl₃ 是用 La₂O₃ ($w = 99.99\%$) 与盐酸 (AR) 反应得到 LaCl₃·6H₂O 后, 再控温在 393 K 下, 真空脱水制得。CoCl₂ (AR) 经真空脱水处理。FeCl₂ (AR) 用丙酮洗后, 通氩气保护, 经真空脱水处理。DMSO 用 0.4 nm 活化分子筛干燥后, 经减压蒸馏提纯处理。电沉积采用二电极体系, 工作电极 (WE) 为 Cu ($w = 99.9\%$), 辅助电极 (CE) 为 Pt 片, 使用 HDV-7C 晶体管恒电位仪、HD-1A 型低频超低频函数发生器、3086X-Y 函数记录仪进行电化学测量。MD-1 脉冲电镀调制器用于脉冲电沉积。以 Hitachi S-520 扫描电子显微镜及 Oxford SIS 300 能量色散谱仪分析沉积物的表面形态及组成。阴极还原产物用 D/MAX-3A X 射线衍射分析确定物相构成。用 SQUID MPMS-7 超导量子磁强计测试 La-Co-Fe 合金膜的磁性。

2 结果和讨论

2.1 脉冲电沉积技术制备 La-Co-Fe 合金膜 脉冲电解技术经常用于沉积合金, 因为该技术能使晶格细化, 从而改善沉积层的质量^[3]。从图 1 动态极化曲线可以看出中 La³⁺、Co²⁺ 和 Fe²⁺ 3 种金属离子共沉积时存在浓度极化, 应用脉冲技术可以消除浓差极化的影响, 有利于提高电流效率改善沉积层的质量, 选用脉冲电沉积技术是比较理想的。对 $3.30 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LaCl}_3 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CoCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4 - \text{DMSO} - \text{EN}$ (离子浓度比为 1:3:3) 体系进行了脉冲电沉积。沉积条件为: 脉冲频率 1 000 Hz, 脉冲工作比 10%, 电流密度 $4 \sim 9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。电流密度控制在 $4 \sim 8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 所得 La-Co-Fe 合金膜是均匀致密、黏附性好、有金属光泽的。

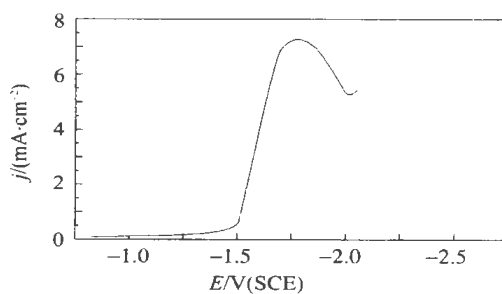


图 1 脉冲体系的动态极化曲线

Fig. 1 Polarization curve of pulse system

WE: Cu 0.55 cm^2

2.2 La-Co-Fe 合金的表征与磁性测试 沉积得到的合金膜与稀盐酸反应能产生的连续均匀的小气

* 收稿日期: 2004-06-01

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (011215, 36706)

作者简介: 袁定胜 (1970 年生), 男, 讲师; E-mail: tydsh@jnu.edu.cn

泡。证明沉积层是金属。通过 EDS 分析合金膜的 3 种金属元素含量。La Co Fe 合金膜中 La 的含量为 10.67%~16.29%。通过扫描电镜来观察脉冲电沉积所得合金膜表面形貌，发现脉冲（6 mA·cm⁻²）技术所得的合金膜金属颗粒沉积在基体表面是层状有序的，高温（893 K）处理后依然保持了层状有序的形貌（图 2）。



图 2 合金膜晶化后的 SEM 形貌图

Fig 2 SEM photograph of alloy film by thermal treatment

表 1 La Co Fe 合金膜热处理后的卡片 *d* 值与实验 *d* 值的对比

Tab 1 Comparison of *d* values of card and experiment after La-Co-Fe alloy film treated by thermal method nm

<i>d</i>	La			LaFeO ₃			FeO		
	<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃	<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃	<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃
卡片数据	0.306 _x	0.160 _x	0.123	0.278 _x	0.197 ₈	0.227 ₇	0.215 _x	0.249 ₈	0.152 ₆
实验数据	—	0.160 ₃	0.124 ₃	0.279 ₆	0.197 ₆	0.228 ₃	0.211 ₃	0.249 ₄	—

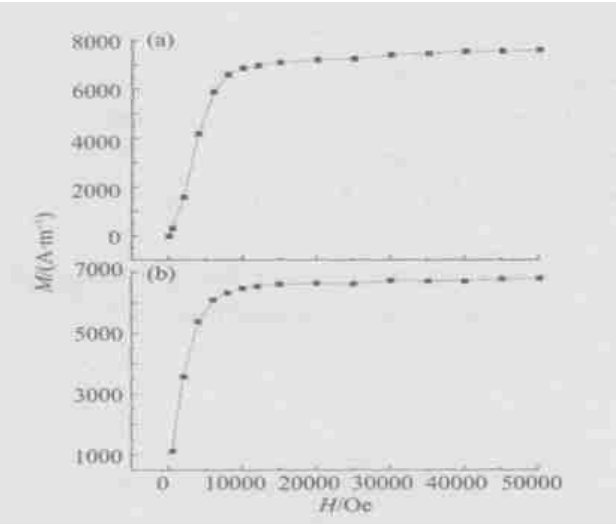


图 3 La-Co-Fe 合金膜的磁化曲线

Fig 3 Magnetization curve of La-Co-Fe alloy film

(a) 5 K; (b) 293 K

在 5 K 低温下，由 La Co Fe 合金膜的磁化曲线可知，首先磁化强度随外磁场快速增大，外场达到 8 842 Oe 后，磁化强度增加趋于缓慢，出现平台，

D/MAX 3A X 射线衍射分析仪分析物相的构成。室温下所得合金膜的 XRD 的谱图在 2θ=45°附近有一个宽的衍射峰，说明室温下所得合金膜是非晶态的。La Co Fe 合金膜在 893 K 进行热处理 1 h，自然退火，通过 XRD 光谱分析 La Co Fe 合金膜晶化后的物相。在表 1 中列出 La Co Fe 合金膜热处理后的卡片 *d* 值^[4]与实验 *d* 值，对比这些数据可以肯定的物相是铜和 LaFeO₃，可能还有 FeO，没有发现 Co 的衍射峰数据，估计是转晶温度不够高造成的，另外，物相中还出现了氧化物，尽管实验过程中，向密封陶瓷管通入高纯氩气抽真空驱除氧气，但还是造成了 LaFeO₃ 生成。造成漏氧的原因可能是密封气路中有微量残余氧气以及氩气中还 10⁻⁶ 级的氧气。另外，铜和铁极易生成 LaFeO₃。

用 SQUID MPMS 7 超导量子磁强计测试La(w=11.88%) Co(w=46.71%) Fe(w=41.41%)合金膜的磁性。分别在 5 K 和 293 K 温度下测量 La Co Fe 合金膜的磁性（如图 3 所示）。

饱和磁化强度 *M_s* 为 7 613.3 A·m⁻¹。依据退磁曲线可求得矫顽力 *H_c* 和剩磁 *B_r* 分别为 1 000.41 Oe、1 985.8 A·m⁻¹。在 293 K 室温下，La Co Fe 合金膜的磁化曲线显示，合金膜的磁化强度随外磁场急剧增大，而后出现平台，饱和磁化强度 *M_s* 为 6 786.6 A·m⁻¹。从退磁曲线可求得矫顽力 *H_c* 和剩磁 *B_r* 分别为 247 Oe、530 A·m⁻¹。

3 结 论

利用脉冲电沉积技术制备的 La Co Fe 合金膜，可获得均匀致密、黏附性好和有金属光泽的合金膜。合金中 La 的质量含量可达 10.67%~16.29%。室温下所得合金膜是非晶态的，经热处理后，La Co Fe 合金膜在物相中有 La 和 LaFeO₃。对非晶态 La Co Fe 合金膜进行了磁性的表征：在 5 K 时，La Co Fe 合金的饱和磁化强度 *M_s*，矫顽力 *H_c* 和剩磁 *B_r* 分别为 7 613.3 A·m⁻¹、1 000.41 Oe、1 985.8 A·m⁻¹。在 293 K 下，饱和磁化强度 *M_s*，矫顽力 *H_c* 和剩磁 *B_r* 分别为 6 786.6 A·m⁻¹、247 Oe、530 A·m⁻¹。

参考文献:

[1] HUANG M Q, WALLACE W E, MCHENRY M E, et al. Soft magnetic properties of LaCo₁₃ and La(Co, Fe)₁₃ alloys [J]. J Appl Phys. 1998, 83(11): 6471—6473.

[2] YUAN D S, LIU G K, TONG Y X. Electrochemical behavior of Tm³⁺ ion and cyclic electrodeposition of a Tm—Co alloy film in dimethylsulfoxide [J]. J Electroanal Chem. 2002, 536 (1—2): 123—127.

[3] 屠振密. 电镀合金原理与工艺 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.

[4] JCPDS. Powder diffraction file inorganic phases [M]. Swarthmore Pennsylvania, 1992.

Pulse Electrodeposition of La-Co-Fe Alloy Films in Dimethylsulfoxide

YUAN Ding sheng¹, LIU Ying liang¹, LIU Guan kun², TONG Ye xiang²

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: La-Co-Fe alloy films were prepared by pulse technique in dimethylsulfoxide. Smooth, adhesive, compact and metallic luster alloy films were obtained when ethylenediamine was used as a complex reagent. La-Co-Fe alloy films were amorphous proven by XRD. The magnetism of the amorphous La-Co-Fe alloy films was measured. The alloy films were treated by thermal method containing La and LaFeO₃.

Key words: lanthanum; La-Co-Fe alloy film; ethylenediamine; dimethylsulfoxide

(上接第 125 页)

The Design of Automatic Ellipsometer

GUO Yang ming¹, MO Dang¹, ZHANG Yue li¹, TANG Zhen fang²

(1, State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology and Department of Physics,

Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. College of Science and Technologies, Jinan University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: The designs of automatic ellipsometer are reported. The experiment results show that the repeatability of tan Ψ and cos Δ is 0.000 4 and 0.001 respectively. The relative error of film thickness is less than 0.5%.

Key words: ellipsometer; photometry; hardware; software