

离子液体电沉积 Tb-Fe-Co 合金的工艺研究¹

苏彩娜¹, 安茂忠¹, 杨培霞^{1,2}, 徐加民¹, 谷红微¹

1. 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 (150001)

2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 (150001)

E-mail: caina_su@yahoo.com.cn

摘要: 以离子液体[Bmim]BF₄作为溶剂, 加入自制的无水氟硼酸盐组成电解液, 采用脉冲方式电沉积制备了外观均匀一致、结晶致密、镀层含铽量较高且具有金属光泽的Tb-Fe-Co合金镀层。考察了脉冲占空比、脉冲频率、脉冲电压、电解液温度等工艺条件对镀层外观及合金镀层各元素含量的影响, 当改变工艺条件时, 可得到Tb质量分数为5%~50%的Tb-Fe-Co合金镀层。

关键词: 电沉积; Tb-Fe-Co合金; 离子液体; 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐; 脉冲技术

中图分类号: O646

1 引言

稀土-过渡族金属合金磁性薄膜广泛应用于磁、光、电等各种功能材料领域, 特别是在磁性材料方面有着巨大的潜在应用价值。磁光记录光盘普遍使用的介质是稀土(RE)-过渡族金属(TM)合金非晶薄膜, 其代表性材料为Tb-Fe-Co合金, 并已获得实用化。Tb-Fe-Co合金薄膜由于具有较大的磁各向异性 K_u , 针对其磁光存储性能人们进行了广泛而深入的研究。目前, Tb-Fe-Co合金薄膜主要采用真空蒸镀和磁控溅射等物理方法制备, 这些方法存在成本高、效率低、沉积层组成不易控制等缺点^[1-3]。与真空蒸镀和磁控溅射等物理方法相比, 电沉积法能克服上述缺点, 且可大面积生产。电沉积制备稀土合金薄膜主要有非水有机溶液及水溶液两种方法。但由于稀土金属的电极电势较负, 一般在-2.52~ -2.25 V, 使得其在水溶液中的电沉积非常困难。另外, 在水溶液中进行电沉积时析氢是不可避免的。所以通常选择在非水溶剂体系中进行稀土-过渡金属的电沉积, 如低温熔盐体系和有机溶剂体系。中山大学童叶翔等对在低温熔盐体系电沉积稀土-过渡金属合金薄膜做了大量的研究工作, 他们在100℃的尿素-NaBr-KBr熔体中进行电解处理, Tb能被Co诱导共沉积, 在金属基体上可得到Tb-Co合金镀层, 合金镀层中Tb的质量分数可达60%^[4]。Castrillejo等^[5]以LiCl-KCl溶盐作电解液, 研究了Tb在钨电极上的电化学行为。计时电流法研究表明, 铊在钨电极上的电结晶过程符合三维瞬时成核的生长机理。Liu等^[6]通过在有机溶剂DMF中溶解甲苯磺酸钆来电沉积制备非晶态的Gd-Co合金薄膜。离子液体与普通有机溶剂相比, 不仅对大多数无机物和有机物具有良好的溶解性, 同时还具有很宽的电化学窗口、优良的导电性、几乎没有蒸汽压、较高的热稳定性等优点。因此, 离子液体作为新一代的绿色溶剂正日益受到人们的重视。Tsuda等人^[7]在AlCl₃-EMIC-LaCl₃熔盐体系中加入过量的LiCl₃和50 mmol/kg SOCl₂, 当沉积电势为-1.95V时, 可电沉积得到金属La。Bhatt等^[8]研究了La³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺在离子液体[Me₃N⁺Bu]NTf₂中的电沉积, 稀土阳离子在溶液中以[Ln(NTf₂)₃(H₂O)₃](Ln=La³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺)形式存在, 该配合物在电极上还原可得到金属状态的稀土金属。Legeai等^[9]首次报道了在室温下采用离子液体1-辛基-1-甲基吡咯烷鎓盐双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺作为电解液来电沉积制备金属La。然而, 至今人们对室温离子液体中电沉积稀土-过渡族合金薄膜的研究仍未见报道。我们采用恒电位电沉积方式, 在[Bmim]CF₃SO₃离子液体中已制备了不同La含量的La-Co合金薄膜^[10]。本文是以离子液体BmimBF₄作溶剂, 采用脉冲方式来电沉积制备Tb-Fe-Co合金薄膜。

¹ 本课题得到国家自然科学基金(50774025)和高等学校博士学科点专项科研基金(20060213020)的资助

2 实验部分

在充满氩气的真空手套箱内进行电解液的配制,称取一定量的1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(99%, 上海成捷有限公司生产),加入相应的无水钴盐、铁盐和铽盐,使之全部溶解配成溶液。采用脉冲方式进行电沉积,阴极采用99.99%的铜片,阳极采用99.99%的铂片。基体的前处理采用常规的碱性除油、20%HCl水溶液酸洗及水洗,干燥后进行电沉积。电沉积后,从电解液中取出试样,用乙醇和蒸馏水小心地将附着的离子液体洗掉,干燥储存。实验所用试剂均为分析纯。采用美国Perkin-Elmer Optima公司PHI5700型X射线光电子能谱仪(EDAX)对合金镀层微区元素进行定量分析。本实验采用目测法对镀层外观进行评价,局部或边缘有镀层时,得分<50分;镀层表面呈灰黑时,得分为50~60分;镀层表面为灰白色时,得分为61~70分;镀层有金属光泽时,得分为71~80分;镀层为半光亮时,得分为81~90分;镀层光亮、均匀时,得分>91分。同一分数段不同分值为光亮度和均匀性的差异。

3 结果与讨论

3.1 脉冲电压对镀层组成及外观的影响

考察了脉冲电压对Tb-Fe-Co合金镀层组成和外观形貌的影响。工艺条件如下:脉冲频率为3.0kHz,脉冲占空比为40%,电解液温度为50°C,搅拌速度600rpm。脉冲电压的变化对镀层外观和镀层中各元素含量的影响见图1。

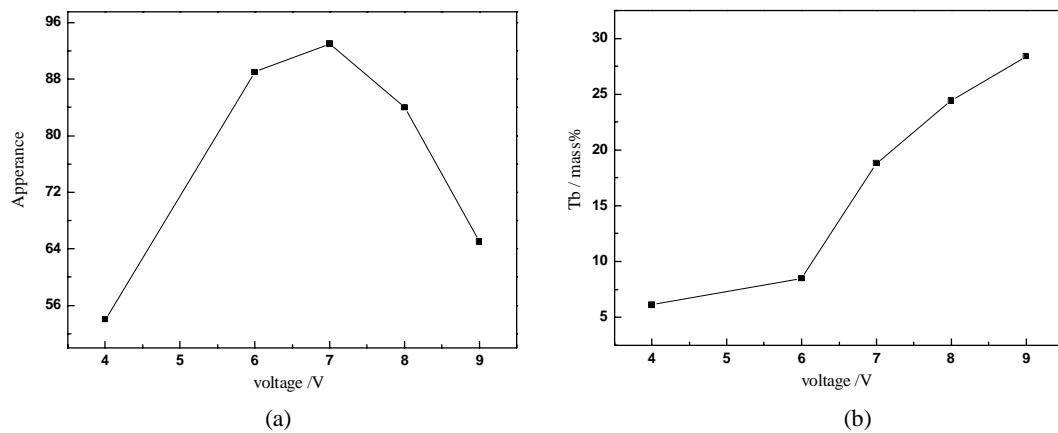


图 1 脉冲电压对Tb-Fe-Co合金镀层外观(a)和Tb含量(b)的影响
Figure 1 Effect of pulse voltage on appearance(a) and Tb content(b) of Tb-Fe-Co deposits

由图1可以得知,随着脉冲电压的增大,Tb-Fe-Co合金镀层外观光亮性和均匀性变好,Tb-Fe-Co合金镀层中铽含量也逐渐增加。但当脉冲电压足够大时,Tb-Fe-Co合金镀层外观形貌变差。高超电势是脉冲电沉积的重要特性。通过提高脉冲电压获得高超电势有利于提高成核速率,从而改善镀层的表面形貌。超电势越大,成核速率越快,有利于提高合金的沉积速率,从而获得结晶细致、均匀光亮的Tb-Fe-Co合金镀层。另外,脉冲电压越高,越有利于电极电势较负的元素的电沉积,即Tb-Fe-Co合金镀层中铽含量会逐渐增大。由图1还可以看出,当脉冲电压为7.0V左右时,可以得到均匀光亮的Tb-Fe-Co合金镀层,并且Tb-Fe-Co合金镀层中铽含量也相对较高,而在同样电压下恒压电沉积是不可能的。这主要是因为一方面在导通时间内可以使金属离子处在恒压电沉积实现不了的极高超电势下沉积,另一方面在关断时间内可以使阴极附近的放电金属离子得以恢复,使得沉积极限电流密度增大。因此,在其他脉

冲参数不变时,脉冲电压为7.0~8.0V下镀层质量最佳。而当脉冲电压过高时,阴极电流密度过高,金属离子在稳态扩散层中也被强烈地消耗,此时Tb-Fe-Co合金镀层就变得比较粗糙。因此,脉冲电压过高时得到的合金镀层容易脱落。

3.2 脉冲占空比对镀层组成及外观的影响

考察了脉冲占空比对Tb-Fe-Co合金镀层组成和外观形貌的影响。工艺条件如下:脉冲频率为3.0kHz,电压为7.5V,电解液温度为50℃,搅拌速度600rpm。脉冲占空比的变化对镀层外观及镀层中各元素含量的影响见图2所示。

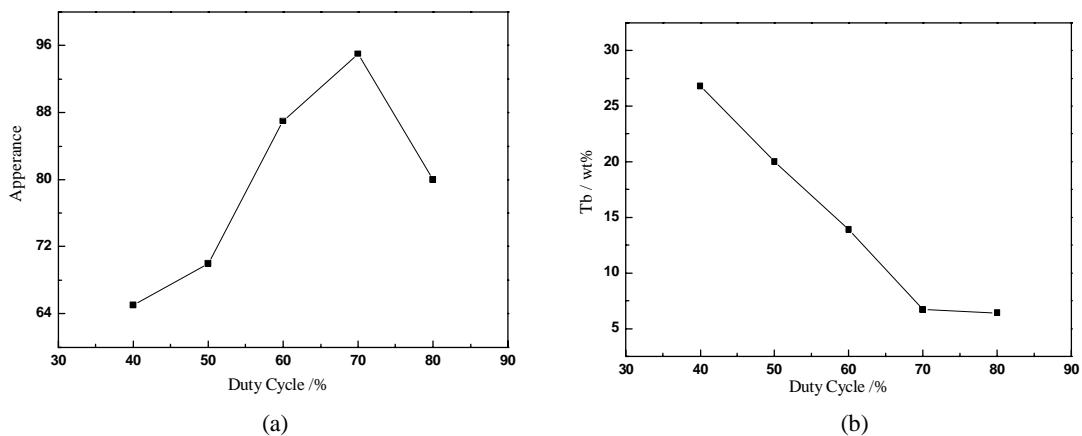


图 2 脉冲占空比对Tb-Fe-Co合金镀层外观(a)和Tb含量(b)的影响

Figure 2 Effect of duty cycle on appearance(a) and Tb content(b) of Tb-Fe-Co deposits

由图2可以得知,脉冲占空比对Tb-Fe-Co合金镀层的外观形貌和铽含量都有较明显的影响。随着脉冲占空比的增加,Tb-Fe-Co合金镀层外观的光亮性和均匀性先增加后减小,但是Tb-Fe-Co合金镀层中的铽含量逐渐下降。保持脉冲频率不变时,脉冲占空比的高低影响导通时间和关短时间的比例,从而影响阴极附近放电离子的恢复速度,还会发生一些与电结晶过程有关的现象,例如:重结晶、吸脱附等现象。实验发现,当脉冲占空比较低(<30%)时,脉冲电压上限达不到7.5V,由图2可以看出,随着脉冲占空比的增加,Tb-Fe-Co合金镀层中铽含量明显下降,但是镀层外观均匀性和光亮性逐渐变好。而过高的脉冲占空比与过低的脉冲占空比都不利于得到外观均匀光亮的Tb-Fe-Co合金镀层。

由图2(a)可以看出,保持脉冲频率不变,当脉冲占空比较低时,Tb-Fe-Co合金镀层外观均匀性较差。这是由于脉冲占空比较低时,导通时间较短,瞬时电流密度可能会超过极限电流密度,导致结晶粗糙。由图2(b)可以看出,当脉冲占空比较低时,Tb-Fe-Co合金镀层中铽含量较高。在平均电流不变的条件下,脉冲占空比反映了脉冲电流幅值的大小。脉冲占空比较低时,脉冲峰值电流密度则较大,这有利于电极电势较负的Tb³⁺在阴极上放电,所以合金镀层中铽含量较高。当脉冲占空比较高时,放电离子恢复较慢,浓差极化较大,相对的阴极附近Tb³⁺贫乏,导致结晶粗大,镀层外观质量较差。

3.3 脉冲频率对镀层组成及外观的影响

考察了脉冲频率对Tb-Fe-Co合金镀层组成和外观形貌的影响。工艺条件如下:脉冲占空比为30%,电压为7.5V,电解液温度为50℃,搅拌速度600rpm。脉冲频率的变化对镀层外观及镀层中各元素含量的影响见图3。

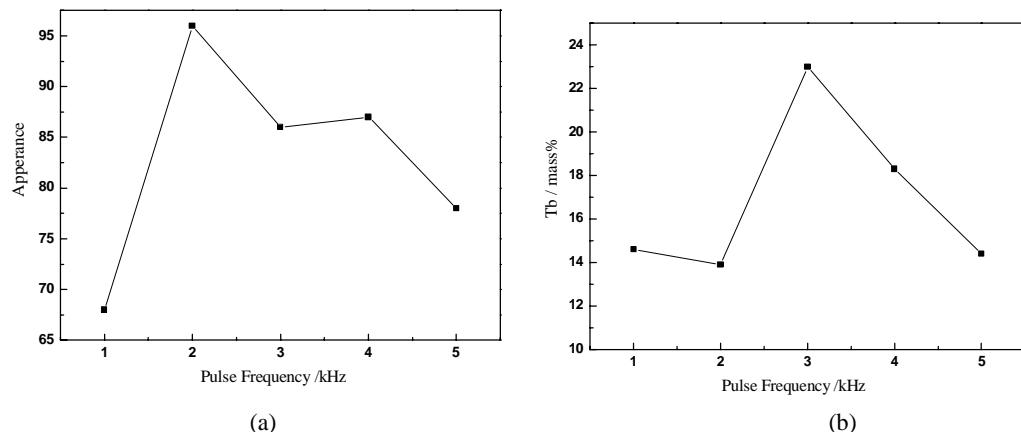


图 3 脉冲频率对Tb-Fe-Co合金镀层外观(a)和Tb含量(b)的影响

Figure 3 Effect of pulse frequency on appearance(a) and Tb content(b) of Tb-Fe-Co deposits

脉冲频率反映了脉冲周期的长短。由图3(a)可以得知,脉冲频率对于镀层外观的影响相对脉冲占空比而言不是很明显,当保持脉冲占空比不变时,在高频与低频处镀层外观较差,而处于中间频率附近的外观较好,原因在于当脉冲频率过低时类似于直流间歇电镀;而当脉冲频率过高时,脉冲停留时间过短,金属离子不能及时扩散到电极表面,使电极表面放电金属离子贫乏,从而使合金镀层的外观均匀性变差。由图3(b)可以看出,当脉冲频率小于3kHz时,Tb-Fe-Co合金镀层中铽含量随着脉冲频率的增加而增加,但脉冲频率的变化对Tb-Fe-Co合金镀层中铽含量的影响程度较小。保持脉冲占空比不变,随着脉冲频率的增加,晶粒生长时间短,离子较顺利地在阴极上放电,从而使Tb-Fe-Co合金镀层中的铽含量增加。基于以上分析,可以得出:相对于脉冲占空比而言,脉冲频率的变化对Tb-Fe-Co合金镀层外观形貌和合金镀层组成的影响较小。

3.4 电解液温度对镀层组成及外观的影响

考察了电解液温度对Tb-Fe-Co合金镀层组成和外观形貌的影响。工艺条件如下:脉冲频率为3.0kHz,脉冲占空比为30%,电压为7.5V,搅拌速度600rpm。电解液温度的变化对Tb-Fe-Co合金镀层外观形貌和Tb含量的影响如图4所示。

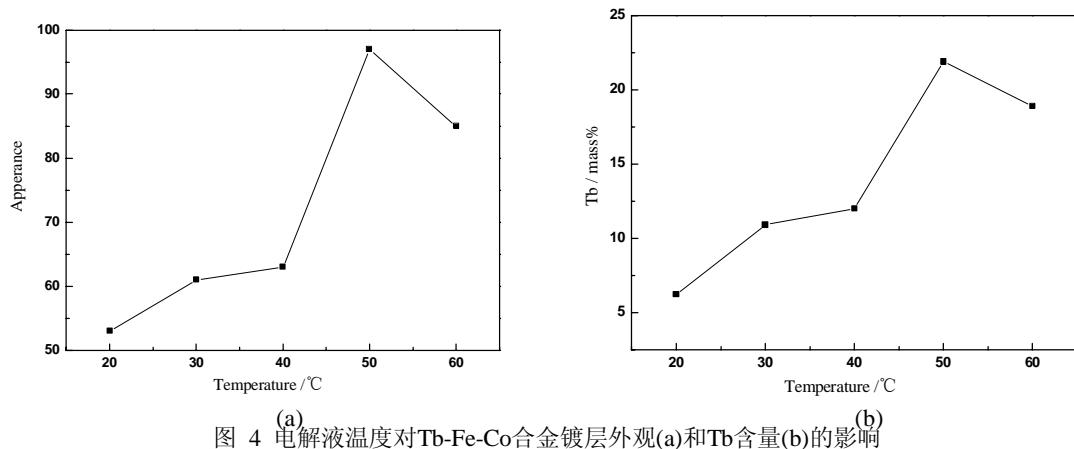


图 4 电解液温度对Tb-Fe-Co合金镀层外观(a)和Tb含量(b)的影响

Figure 4 Effect of electrolyte temperature on appearance(a) and Tb content(b) of Tb-Fe-Co deposits

电解液温度对合金镀层组成的影响是通过它对阴极极化、金属离子在扩散层中的浓度以及金属在阴极沉积时的电流效率等综合影响体现的。随着电解液温度的升高,金属离子的扩

散和迁移速度增大,即增加了金属离子在阴极扩散层中的浓度,无论是电极电势较正还是电极电势较负的金属离子,它们的阴极极化都会降低。由图4可以得知,当电解液温度变化时,Tb-Fe-Co合金镀层外观光亮性、均匀性和合金镀层中铽含量变化较大。由图4(a)可以看出,随着电解液温度的升高,Tb-Fe-Co合金镀层外观的均匀性和光亮性得到较大的改善,主要是升高电解液温度使阴极表面放电离子增多,形成更多的生长点,成核速度增加,从而使得Tb-Fe-Co合金镀层均匀性增加。但当电解液温度继续升高时,阴极极化降低,镀层结晶粗大,所以外观形貌变差。由图4(b)可以看出,随着电解液温度的升高,Tb-Fe-Co合金镀层中电极电势较负的金属铽含量逐渐上升。主要原因在于较高的电解液温度使放电离子具有更大的活化能,金属沉积更容易进行,相对来说,难沉积的金属Tb的沉积速度增长得更明显一些,所以Tb-Fe-Co合金镀层中铽含量随温度升高逐渐上升。

4 结论

本文采用以离子液体BMImBF₄为溶剂、添加无水铽盐、铁盐、钴盐得到的电解液,采用脉冲方式电沉积制备Tb-Fe-Co合金镀层,所得到的Tb-Fe-Co合金镀层外观均匀,结晶致密,结合力较好,且具有金属光泽。研究得出如下结论:

- (1) 脉冲电压、脉冲占空比和电解液温度对Tb-Fe-Co合金镀层的组成和镀层外观形貌的影响比较明显,脉冲频率对Tb-Fe-Co合金镀层的组成和镀层外观形貌的影响程度较小;
- (2) 脉冲电压增大、脉冲占空比降低和电解液温度升高都有利于提高Tb-Fe-Co三元合金镀层中铽的含量。结果表明:在最优工艺条件下,在离子液体中采用脉冲方式电沉积得到的Tb-Fe-Co合金镀层中Tb的质量分数可达50%。

致谢

感谢国家自然科学基金(50774025)和高等学校博士学科点专项科研基金(20060213020)的鼎力资助。

参考文献

- [1] M. Murakami, M. Birukawa. Sputtering gases and pressure effects on the microstructure, magnetic properties and recording performance of TbFeCo films[J]. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008, 320:608~611.
- [2] Z. Liu, S. M. Zhou, X. B. Jiao. Correlation between perpendicular magnetic anisotropy and microstructure in TbFeCo and TbFeCo-SiO₂ films[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, 42(5pp): 015008.
- [3] W. R. Hendren, R. Atkinson, R. J. Pollard, et al. Optical and magneto-optical characterization of TbFeCo and GdFeCo thin films for high-density recording[J]. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003, 15: 1461~1468.
- [4] 沙励娣, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 尿素-NaBr-KBr 熔体中Tb-Co电沉积的研究[J]. 稀土, 1997, 18(1):18~20.
- [5] M. R. Bermejo, J. Gómez, A. M. Martínez, et al. Electrochemistry of terbium in the eutectic LiCl-KCl[J]. *Electrochim. Acta.* 2008, 53: 5106~5112.
- [6] P. Liu, Q. Q. Yang, Y. X. Tong, Y. S. Yang. Electrodeposition of Gd-Co film in organic bath[J]. *Electrochim. Acta.* 2000, 45:2147~2152.
- [7] T. Tsuda, T. Nohira, Y. Ito. Electrodeposition of Lanthanum in Lanthanum Chloride Saturated AlCl₃-1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Molten Salts[J]. *Electrochim. Acta.* 2001, 46(12): 1891~1897
- [8] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, et al. Structural Characterization of a Lanthanum Bistriflimide Complex, La(N(SO₂CF₃)₂)₃(H₂O)₃, and an Investigation of La, Sm, and Eu Electrochemistry in a Room-Temperature Ionic Liquid, [Me₃NnBu][N(SO₂CF₃)₂] [J]. *Inorg. Chem.* 2005, 44(14): 4934~4940.
- [9] S. Legeai, S. Diliberto, N. Stein, et al. Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition[J]. *Electrochim. Commun.* 2008, 10:1661~1664.
- [10] 苏彩娜, 安茂忠, 杨培霞, 谷红微. 离子液体电沉积La-Co合金的研究[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(suppl): 87~90.

Study on the Technology of Pulse Electrodeposition of Tb-Fe-Co Alloy from an Ionic Liquid

Su Caina¹, An Maozhong¹, Yang Peixia^{1,2}, Xu Jiamin¹, Gu Hongwei¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Research Station on Material Science and Engineering for Postdoctoral Fellows, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract

TbFeCo alloy is the topical magneto-optical materials. In this paper, TbFeCo alloy functional films prepared were electrodeposited by pulse technique on copper coils in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[BmIm]BF_4$) ionic liquid at 50°C. The smooth, adhesive, compact and metallic luster TbFeCo alloy films were prepared by pulse technique in $[BmIm]BF_4$ ionic liquid. Several main processing parameters on the composition and the appearance of Tb-Fe-Co alloy films were studied by using odd factor test, such as pulse voltage, duty cycle, pulse frequency, electrolyte temperature. Energy dispersive X-ray analysis (EDAX) examined the composition of Tb-Fe-Co alloy film obtained, the results indicated that the contents of Tb in the Tb-Fe-Co alloy film obtained was 5.0%~50%.

Key words: Ionic liquid; Tb-Fe-Co alloy film; 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; Pulse technique; Electrodeposition