



(51) МПК  
*C23C 18/32* (2006.01)  
*C23C 18/34* (2006.01)  
*H01F 10/14* (2006.01)  
*H01F 10/16* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*C23C 18/32 (2019.08); C23C 18/34 (2019.08); H01F 10/14 (2019.08); H01F 10/16 (2019.08)*

(21)(22) Заявка: 2018123882, 29.06.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 29.06.2018

Дата регистрации:  
 30.12.2019

Приоритет(ы):  
 (22) Дата подачи заявки: 29.06.2018

(45) Опубликовано: 30.12.2019 Бюл. № 1

Адрес для переписки:  
 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,  
 ФГАОУ ВО СФУ, отдел правовой охраны и  
 защиты интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):  
 Чеканова Лидия Александровна (RU),  
 Денисова Елена Александровна (RU),  
 Исхаков Рауф Садыкович (RU),  
 Столяр Сергей Викторович (RU),  
 Черемискина Елена Владимировна (RU),  
 Ярославцев Роман Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):  
 Федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Сибирский федеральный  
 университет" (RU),  
 Федеральное государственное бюджетное  
 научное учреждение "Федеральный  
 исследовательский центр "Красноярский  
 научный центр Сибирского отделения  
 Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ СО  
 РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: SU 1157132 A, 23.05.1985. SU 240441  
 A1, 21.03.1969. RU 2260500 C1, 20.09.2005. US  
 8039045 B2, 18.10.2011. JP 58-003963 A,  
 10.01.1983.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению магнитных металлических покрытий на медных или стеклянных подложках. Первый вариант способа включает химическое осаждение металлического покрытия на подготовленную подложку из водного раствора, содержащего, г/л: сульфат кобальта 10, сульфат никеля 15, арабиногалактан 80, цитрат натрия 50, трилон Б 20 и аммиак водный до pH 11. Второй вариант способа включает химическое осаждение

металлического покрытия на подготовленную подложку из водного раствора, содержащего, г/л: сульфат кобальта или никеля 25, арабиногалактан 40, цитрат натрия 50, трилон Б 20 и аммиак водный до pH 11. Техническим результатом изобретения является получение беспримесных металлических магнитных покрытий 3d металлов. 2 н.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C23C 18/32* (2006.01)  
*C23C 18/34* (2006.01)  
*H01F 10/14* (2006.01)  
*H01F 10/16* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C23C 18/32 (2019.08); C23C 18/34 (2019.08); H01F 10/14 (2019.08); H01F 10/16 (2019.08)*(21)(22) Application: **2018123882, 29.06.2018**(24) Effective date for property rights:  
**29.06.2018**Registration date:  
**30.12.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **29.06.2018**(45) Date of publication: **30.12.2019 Bull. № 1**

Mail address:

**660041, g. Krasnoyarsk, pr. Svobodnyj, 79, FGAOU  
VO SFU, otdel pravovoj okhrany i zashchity  
intelektualnoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Chekanova Lidiya Aleksandrovna (RU),  
Denisova Elena Aleksandrovna (RU),  
Iskhakov Rauf Sadykovich (RU),  
Stolyar Sergej Viktorovich (RU),  
Cheremiskina Elena Vladimirovna (RU),  
Yaroslavtsev Roman Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sibirskij federalnyj universitet"  
(RU),  
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj  
issledovatel'skij tsentr "Krasnoyarskij nauchnyj  
tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii  
nauk" (FITS KNTS SO RAN) (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING METALLIC MAGNETIC COATINGS**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to production of magnetic metal coatings on copper or glass substrates. First version of method involves chemical deposition of metal coating on prepared substrate from aqueous solution containing, g/l: cobalt sulphate 10, nickel sulphate 15, arabinogalactan 80, sodium citrate 50, trilon B 20 and aqueous ammonia to pH 11. Second

version of the method involves chemical deposition of a metal coating on a prepared substrate from an aqueous solution containing, g/l: cobalt or nickel sulphate 25, arabinogalactan 40, sodium citrate 50, trilon B 20 and aqueous ammonia to pH 11.

EFFECT: obtaining pure metal magnetic coatings of 3d metals.

2 cl, 3 dwg, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к способам получения магнитных металлических покрытий путем химического восстановления из водных растворов солей.

Известны различные способы получения металлических покрытий из водных растворов:

- 5 1. Контактный [п.РФ №2210623, МПК С23С 18/54, опубл. 20.08.2003].
2. Контактно-химический [Вайнер Я.В., Дасоян М.А. Технология электро-химических покрытий. М.: Машгиз, 1962, с. 306].
3. Метод. химического осаждения, основанный на реакции восстановления переходных металлов из растворов соответствующих солей. Для химического осаждения металлов используют различные восстановители: гипофосфит, гидразин, формальдегид, борогидрид, боразины, гидразинборан, а также ионы металлов в низшей степени окисления ( $Fe^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ). [Петрова Т.П. Химические покрытия // Соросовский образовательный журнал, Том 6, №11, 2000, Химия, с. 57-62].

К существенным недостаткам этих способов можно отнести наличие значительных примесей фосфора или бора в образующемся покрытии.

Известны способы получения металлических (Co, Fe, Ni) покрытий в процессах, основанных на реакции восстановления ионов металла в водном растворе, с помощью восстановителя - гипофосфита натрия [Физико-химические основы процесса химического кобальтирования, Под ред. Горбуновой К.М., М.: Наука. 1974. 219 с]. Заметное образование металлического покрытия при таком способе получения происходит только при нагревании до 80-90°C. Существенным недостатком данного способа является большое содержание фосфора (3-10%) в кобальтовом покрытии, в частности, в виде фосфидов  $Co_2P$  и  $CoP_3$ , которые ухудшают магнитные характеристики покрытий.

Получение беспримесных покрытий возможно лишь при использовании в качестве восстановителя гидразина, так как реакция окисления гидразина в щелочной среде приводит к образованию лишь азота и воды:  $N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e$ . Однако применение гидразина при химическом никелировании ограничено из-за недостаточной стабильности растворов и небольших скоростей осаждения. В связи с этим, метод химического осаждения никеля из водных растворов с использованием в качестве восстановителя гидразина не нашел применения.

Известен способ химического никелирования [п. РФ №2023749, МПК С23С 18/32, С22В 23/00, опубл. 30.11.1994] из раствора, содержащего бисгидразин дихлорид никеля. В данном способе на первой стадии готовят никельсодержащий комплекс. Далее, для увеличения растворимости полученного комплекса, добавляют водный раствор аммиака. Затем при температуре 80-90°C его подвергают автокаталитическому разложению с образованием никелевого покрытия на металлической поверхности. Недостатком данного способа является многостадийность процесса, и необходимость получения промежуточного соединения - бис-гидразин дихлорида никеля.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности является способ получения наноразмерных металлических и металлоксидных частиц [п. РФ №2260500, МПК В22F 9/24, опубл. 20.09.2005], согласно которому металлсодержащие частицы получают взаимодействием водного раствора природного полисахарида арабиногалактана с концентрацией 1-50% с водным раствором соли металла в присутствии гидроксида аммония или натрия. Однако данный способ предназначен только для получения наночастиц.

Технический результат предлагаемого изобретения состоит в получении беспримесных металлических магнитных покрытий 3d металлов и их твердых растворов с

использованием доступного нетоксичного, природного полисахарида арабиногалактана как восстановителя.

Технический результат достигается путем химического восстановления из водных растворов сульфата кобальта и сульфата никеля, с содержанием солей металлов 25 г/л при использовании в качестве восстанавливающего агента природного полисахарида арабиногалактана с концентрацией в растворе от 40 до 80 г/л, в качестве комплексообразователей и стабилизаторов - цитрата натрия 50 г/л, трилона Б 20 г/л и аммиака водного - рН 11 при температуре 80°C. При составе раствора с содержанием сульфата кобальта - 10 г/л, сульфата никеля - 15 г/л, арабиногалактана - 80 г/л на подложках образуется покрытие Co-Ni, при составе раствора с содержанием: сульфат кобальта - 25 г/л, арабиногалактан - 40 г/л на подложках образуется покрытие Co, при составе раствора с содержанием: сульфат никеля - 25 г/л, арабиногалактан - 40 г/л на подложках образуется покрытие Ni. Осаждение магнитных металлических покрытий проводится на медные или стеклянные подложки.

Сначала готовят реакционный раствор, используя в качестве растворителя дистиллированную воду, в который помимо солей металлов и арабиногалактана добавляются цитрат натрия и трилон Б в качестве комплексообразователей и стабилизаторов, далее в полученный раствор добавляют аммиак водный до тех пор, пока рН раствора не приобретет значение 11. Раствор нагревают, осаждение ведут при температуре 80°C. Необходимую температуру раствора поддерживали с помощью термостата водяного ТЖ-ТС-01. В полученный нагретый раствор опускают подготовленную подложку, и выдерживают ее в растворе в течение 20-100 минут. Затем вынимают из раствора и просушивают при комнатной температуре. В результате на всей поверхности подложки, контактировавшей с раствором, образуется равномерное магнитное металлическое покрытие, химический состав которого зависит от используемых солей металлов в составе реакционного раствора.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение:

Пример 1.

Приготавливается раствор состава: сульфат кобальта - 10 г/л, сульфат никеля - 15 г/л, цитрат натрия - 50 г/л, арабиногалактан - 80 г/л, трилон Б - 20 г/л, аммиак водный - рН 11. Раствор нагревают до температуры 80°C. В полученный таким образом раствор опускают подготовленную подложку, и выдерживают ее в растворе в течение 20-100 минут. Затем вынимают из раствора и просушивают при комнатной температуре. В результате на подложке образуется металлическое покрытие Co-Ni.

Пример 2.

Осуществляется аналогично примеру 1, за исключением того, что используется раствор состава: сульфат кобальта - 25 г/л, цитрат натрия - 50 г/л, арабиногалактан - 40 г/л, трилон Б - 20 г/л, аммиак водный - рН 11. В результате образуется металлическое покрытие Co.

Пример 3.

Осуществляется аналогично примеру 1, за исключением того, что используется раствор состава: сульфат никеля - 25 г/л, цитрат натрия - 50 г/л, арабиногалактан - 40 г/л, трилон Б - 20 г/л, аммиак водный - рН 11. В результате на подложках образуется металлическое покрытие Ni.

Осаждение магнитных металлических покрытий может проводиться на стеклянные или на медные подложки. В случае стеклянных подложек необходима предварительная обработка поверхности в растворах PdCl<sub>2</sub> и SnCl<sub>2</sub> для создания центров кристаллизации [Fisher R.D., Chilton W.H. // J. Electrochem. Soc. 1962 109(6): 485-490], а осаждение должно

идти в контакте с медью и алюминием. Толщина полученных магнитных металлических покрытий на стеклянных подложках составляет 100-300 нм. В случае медных подложек, активация поверхности не нужна, осаждение проводится в контакте с алюминием, толщина металлических покрытий равна примерно 1 мкм.

5 Полученные образцы магнитных металлических покрытий исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700, ЭПР-спектрометра ЭПА-2М, рентгеновского дифрактометра ДРОН-4. На фигурах приведены исследования магнитного металлического покрытия Co-Ni.

Фиг. 1 представлено изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа и карты распределения химических элементов в образце.

Фиг. 2 представлена угловая зависимость резонансного поля ФМР (ферромагнитный резонанс). На вставке угловая зависимость ширины линии ФМР.

На фиг.3 представлены рентгенограммы исходного образца металлического покрытия Co-Ni и образцов прошедших отжиг. 1 - исходный образец, 2 - отжиг в течении часа при 15 T=150°C. 3 - еще час отжига при T=250°C. 4 - еще час отжига при T=400°C. 5 - еще час отжига при T=600°C.

На фиг.1 приведено изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, а также распределения элементов, полученные энергодисперсионным рентгеновским анализом. Элементный анализ (таблица 1) показал, 20 что металлическое покрытие состоит из никеля и кобальта с примесью углерода. Наличие кислорода в результатах анализа обусловлено стеклянной подложкой, палладия - тонким подслоем, образованным в результате активации подложки. Содержание других элементов на фоновом уровне.

Таблица 1. Результаты элементного анализа

Элемент	%, вес.	%, ат.
Кобальт	55.25	44.14
Никель	32.58	26.13
Углерод	4.06	15.90
30 Кислород	3.55	10.45
Другие (Si, Pd и др)	4.56	3.37

Для выявления морфологических особенностей полученных сплавов на стеклянной подложке, и изучения их магнитных свойств был использован метод ферромагнитного резонанса (ФМР) на частоте 9.2 ГГц при комнатной температуре. Использование 35 метода ФМР обусловлено следующими обстоятельствами. Резонансное поле ФМР поликристаллического образца, зависит от намагниченности образца и от размагничивающих факторов, которые определяется формой образца [Боровик Р.С., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму, Харьков. 1966. 360 с.]:

$$40 \quad (\omega / \gamma)^2 = [H_0 + (N_x - N_z)M_0] [H_0 + (N_y - N_z)M_0],$$

где  $\gamma$  - гиромагнитное отношение,  $\omega$  - частота,  $N_x, N_y, N_z$  - размагничивающие факторы образца,  $H_0$  - резонансное магнитное поле,  $M_0$  - намагниченность.

Для случая тонкой пластины, характеризуемой размагничивающими факторами 45  $N_x=N_z=0, N_y=4\pi$  (постоянное поле приложено вдоль плоскости пластины), соответствует резонансная частота  $\omega_0 = \gamma[(H + 4\pi I_z)H]^{1/2}$ . Для плоской пластины, характеризуемой размагничивающими факторами  $N_x=N_y=0, N_z=4\pi$  (постоянное поле

приложено перпендикулярно к плоскости пластины), резонансная частота  $\omega_0 = \gamma(H - 4\pi I_z)$ .

На фиг. 2 представлены зависимости резонансного поля ФМР и ширины линии ФМР от угла между направлением приложенного магнитного поля и плоскостью металлического покрытия (угол изменяется от  $0^\circ$  - поле приложено в плоскости металлического покрытия до  $90^\circ$  - поле приложено вдоль нормали к плоскости металлического покрытия). Угловая зависимость является характерной для планарного магнитного покрытия. Резонансное поле при параллельной ориентации составило 550 Ое, а при перпендикулярной ориентации 14700 Ое. Величина эффективной намагниченности, рассчитанная из резонансных полей при параллельной и перпендикулярной ориентаций, составила 960 Гс.

На фиг. 3 приведена рентгенограмма полученного магнитного покрытия сплава Со-Ni толщиной ~1 мкм на медной подложке, а также рентгенограммы после температурной обработки. Видно, что исходный сплав Со-Ni характеризуется наличием как ГЦК, так и ГПУ фазы. В процессе отжига отражения ГПУ фазы пропадают, и после 4 часов отжига наблюдаются рефлексы только от ГЦК фазы. После отжига при температуре  $150^\circ\text{C}$  на рентгенограммах появляются отражения при  $2\Theta = 27^\circ$ , что связано с формированием углеродных структур. Отражений, характерных для парамагнитных карбидов,  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$  не обнаружено.

Проведенные исследования показали, что предлагаемый способ позволяет получать магнитные металлические покрытия из водных растворов солей металлов, используя в качестве восстановителя природный полисахарид - арабиногалактан.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ получения магнитного металлического покрытия на медной или стеклянной подложке, включающий химическое осаждение металлического покрытия на подготовленную подложку из водного раствора, содержащего сульфаты кобальта и никеля, восстановитель, комплексообразователь, стабилизатор и аммиак водный при температуре  $80^\circ\text{C}$ , отличающийся тем, что используют водный раствор, который в качестве восстановителя содержит природный полисахарид - арабиногалактан, а в качестве комплексообразователя и стабилизатора - цитрат натрия и трилон Б при следующих концентрациях, г/л:

сульфат кобальта	10
сульфат никеля	15
арабиногалактан	80
цитрат натрия	50
трилон Б	20
аммиак водный до рН	11

2. Способ получения магнитного металлического покрытия на медной или стеклянной подложке, включающий химическое осаждение металлического покрытия на подготовленную подложку из водного раствора, содержащего сульфат кобальта или никеля, восстановитель, комплексообразователь, стабилизатор и аммиак водный при температуре  $80^\circ\text{C}$ , отличающийся тем, что используют водный раствор, который в качестве восстановителя содержит природный полисахарид - арабиногалактан, а в качестве комплексообразователя и стабилизатора - цитрат натрия и трилон Б при следующих концентрациях, г/л:

сульфат кобальта или никеля

25

арабиногалактан	40
цитрат натрия	50
трилон Б	20
аммиак водный до pH	11

5

10

15

20

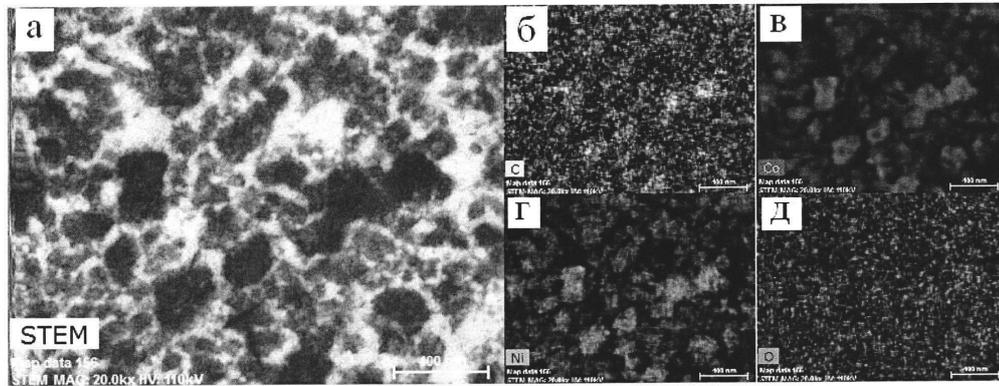
25

30

35

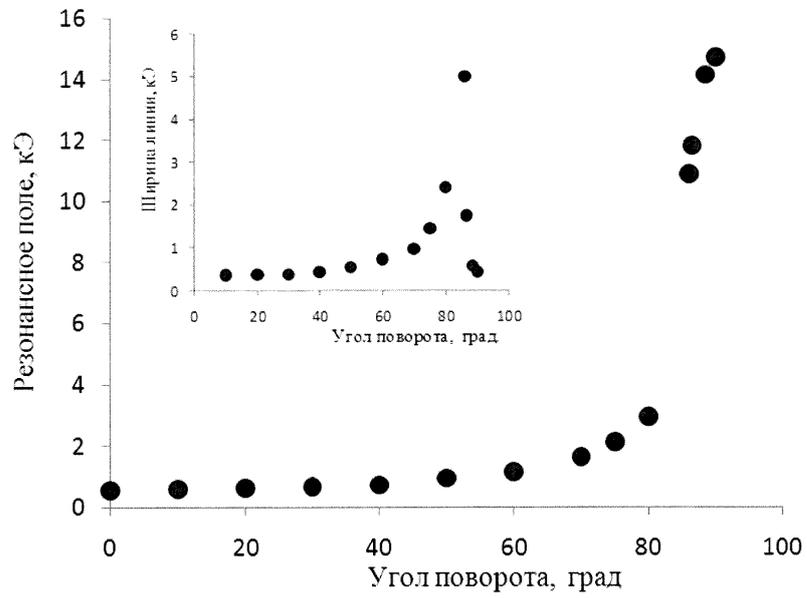
40

45



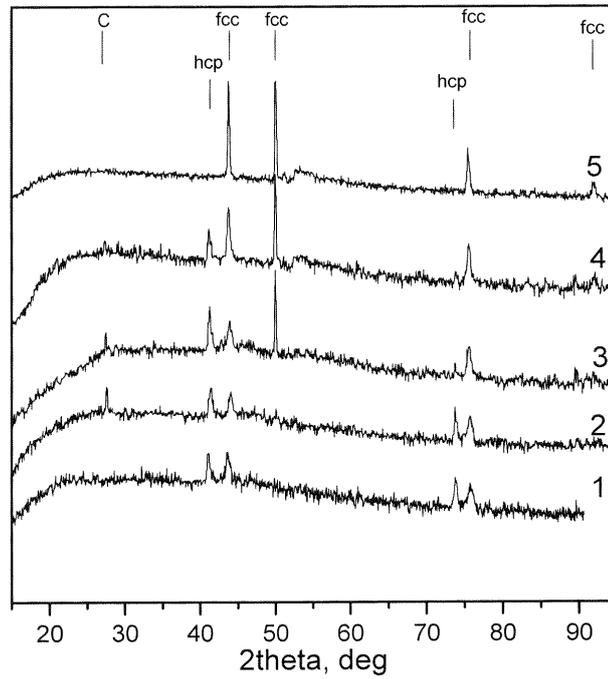
Фиг. 1

Изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (а) и распределение элементов в образце (б, в, г, д).



Фиг. 2

Угловая зависимость резонансного поля ФМР. На вставке угловая зависимость ширины линии ФМР.



Фиг. 3

Рентгенограммы исходного образца металлического покрытия Co-Ni и образцов прошедших отжиг. 1 - исходный образец. 2 - отжиг в течении часа при  $T = 150^\circ\text{C}$ . 3 - еще час отжига при  $T = 250^\circ\text{C}$ . 4 - еще час отжига при  $T = 400^\circ\text{C}$ . 5 - еще час отжига при  $T = 600^\circ\text{C}$ .