

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.12.012

电沉积铁基合金软磁薄膜材料研究进展

王 旭<sup>1\*</sup>, 乔 雪<sup>2</sup>

(1. 德阳深捷科技有限公司, 四川 德阳 618099, 2. 天津大学 化工学院, 天津 300350)

**摘要:** 铁基合金软磁薄膜材料广泛应用于电子、电力、电气等领域。电沉积铁基软磁薄膜材料主要包括电沉积晶态结构软磁薄膜和电沉积非晶态结构软磁薄膜。本文介绍了电沉积铁基合金软磁薄膜的国内外研究现状, 并对未来发展进行了展望。  
**关键词:** 电沉积; 铁基合金; 软磁薄膜材料  
**中图分类号:** O646      **文献标识码:** A

Development of electrodeposited ferroalloy soft magnetic thin film materials

Wang Xu<sup>1\*</sup>, Qiao Xue<sup>2</sup>

(1. Deyang Shenjie Tech. Co., Ltd., Deyang 618099, China, 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** Ferro-based alloy soft magnetic film materials are widely used in those areas as electronic engineering, electric power engineering, etc. Electrodeposited ferro-based soft magnetic thin film materials mainly include electrodeposited crystalline soft magnetic thin films and electrodeposited amorphous soft magnetic thin films. This paper introduced the recent related researches, and the prospect of future development is given.  
**Keywords:** electrodeposition; ferro-based alloy; soft magnetic film materials

软磁材料具备高磁通密度、超高导磁率、超高稳定性、低损耗、低矫顽力等优良特性, 广泛应用于电子工业和电力工业。近年, 随着科技的发展, 电子器件逐渐向小型化和微型化发展, 对软磁薄膜材料的研究成为热点<sup>[1-2]</sup>。软磁薄膜材料主要有晶态软磁薄膜材料和非晶态软磁薄膜材料两类。晶态软磁薄膜材料主要有铁镍合金软磁薄膜、铁钴合金软磁薄膜、镍钴合金软磁薄膜等。非晶态软磁薄膜材料是由含P或者含B或者含Mo的铁基合金构成。图1给出了主要软磁薄膜材料的矫顽力与磁通密度之间的关系<sup>[2]</sup>。铁钴合金具有较高的磁通密度, 而铁镍合金的矫顽力较小, 非晶和纳米晶材料普遍具有

较低的矫顽力。

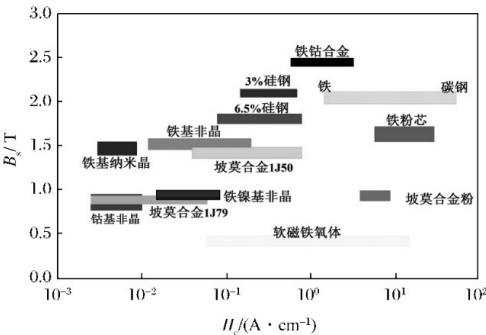


图 1 商品化软磁薄膜材料的静态软磁性能对比<sup>[2]</sup>  
Fig.1 Comparison of the static soft magnetic properties for commercial soft magnetic films<sup>[2]</sup>

目前,软磁薄膜材料的制备方法包括物理法和化学法。物理法主要有离子溅射法、真空蒸镀法等。化学法主要有化学气相沉积法、电沉积法等。电沉积软磁薄膜材料是一种基于电化学原理的薄膜材料制造技术,具有节能降耗、绿色环保、薄膜成分易于控制、薄膜无尺寸限制等优点<sup>[3]</sup>。本文重点介绍电沉积技术制备铁基合金软磁薄膜的研究现状。

## 1 电沉积晶态软磁薄膜材料

### 1.1 电沉积铁镍合金软磁薄膜材料

电解液中铁离子和镍离子的电沉积属于异常共沉积。Matlosz等人<sup>[4]</sup>的研究表明,一价铁离子的中间体会优先吸附在阴极表面,抑制了镍离子的电沉积,导致铁离子和镍离子的异常共沉积。含镍74%~82%的电沉积Fe-Ni合金薄膜为面心立方结构,当镍含量下降到27.8%时,转变为体心立方结构。面心立方结构的铁镍合金比体心立方结构的塑性好、应力小,磁导率越高。含镍74%~82%的Fe-Ni合金磁性薄膜的起始磁导率可达10万,最大磁导率可达30万。

A.Sanaty-Zadeh等人<sup>[5]</sup>对电沉积铁镍合金软磁薄膜的研究表明(图2),随着电解液中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子的浓度比增加, $\text{Fe}^{2+}$ 的沉积速率更高。随着镍含量的升高,饱和磁感应强度降低(图3)<sup>[6]</sup>。刘天成等人<sup>[7]</sup>的研究表明,电解液温度升高促进 $\text{Ni}^{2+}$ 的沉积而抑制 $\text{Fe}^{2+}$ 的沉积。迟玉中等人<sup>[8]</sup>的研究发现,pH在2~4.5的范围内,电沉积铁镍合金中的铁含量随pH升高而增加。过高pH电解液电沉积薄膜中氢氧化物夹杂的存在导致机械性能和软磁性能下降。Ispas等人<sup>[9]</sup>的研究表明, $\text{Fe}^{2+}$ 的电沉积受扩散步骤控制,高电流密度降低电沉积铁镍合金薄膜中的Fe含量,磁感应强度也随之降低。

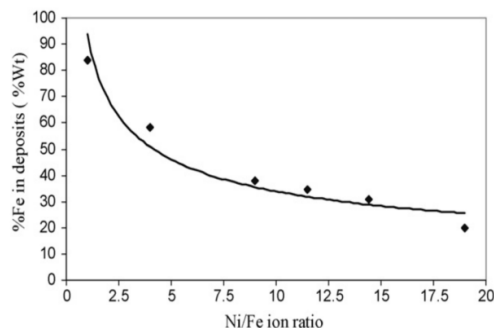


图2 电沉积铁镍合金磁性薄膜中的Fe含量与电解液中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子比的关系<sup>[5]</sup>

Fig.2 Relations between the Fe content in the electrodeposited film and  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  ion ratio in the electrolyte<sup>[5]</sup>

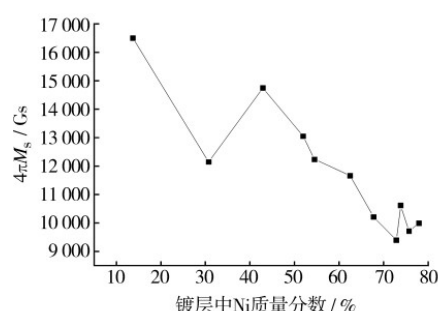


图3 饱和磁化强度随镍含量的变化<sup>[6]</sup>

Fig.3 Change of the saturation magnetization intensity with the nickel content<sup>[6]</sup>

Hoshino等人<sup>[10]</sup>研究了电沉积铁镍合金软磁薄膜中元素Cr及Mo的影响。1.5 at.%的Cr含量使电沉积铁镍合金薄膜的电阻率由 $42 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 增加到 $58 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,磁感应强度由1.6 T下降到1.5 T。1.5 at.%的Mo含量使电沉积铁镍合金软磁薄膜的电阻率从 $45 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 增加到 $60 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,磁感应强度从1.7 T减少到1.6 T。微量铜的存在可提高电沉积铁镍合金薄膜的磁导率并降低磁导率对合金成分的敏感性<sup>[11]</sup>。

### 1.2 电沉积铁钴合金软磁薄膜

铁钴合金的电沉积同样属于异常共沉积。图4给出了电沉积Fe-Co合金薄膜的饱和磁化强度 $M_s$ 和矫顽力 $H_c$ 与电解液pH的关系<sup>[12]</sup>。当电解液的pH为2.9时,薄膜的饱和磁化强度达到最大值,矫顽力达最小值。分析认为,低pH电解液中强烈的析氢反应降低了薄膜的晶粒尺寸。

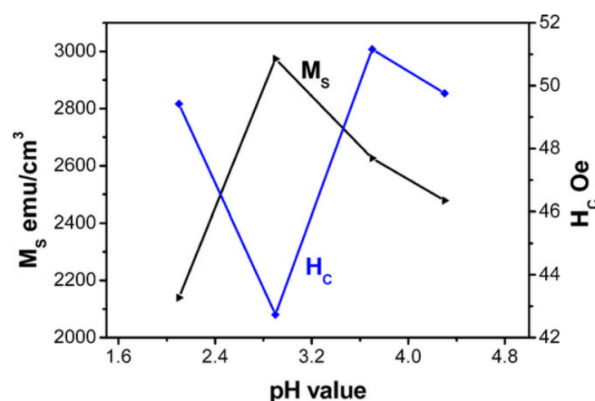


图4 电沉积Fe-Co合金薄膜的饱和磁化强度 $M_s$ 和矫顽力 $H_c$ 与电解液pH的关系<sup>[12]</sup>

Fig.4 Relations between the saturation magnetization and coercivity of electrodeposited Fe-Co films and the pH value<sup>[12]</sup>

### 1.3 电沉积铁钴镍合金软磁薄膜

铁钴镍合金的电沉积也属于异常共沉积。赵国刚等人<sup>[13]</sup>对电沉积Co-Ni-Fe合金薄膜的研究表明,随着 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的增加,电沉积薄膜中的Fe含量显著增加,电解液中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为0.012 mol/L左右时,薄膜的矫顽力和磁化强度较佳。

Zhang等人<sup>[14]</sup>以柠檬酸铵为添加剂,电沉积制备了Fe-Co-Ni合金。随着电解液中柠檬酸铵浓度的增加,电沉积Fe-Co-Ni合金薄膜的矫顽力逐渐降低,当柠檬酸铵浓度为30 g/L时,矫顽力达到最小,为18 Oe。进一步增加电解液中柠檬酸铵的浓度,电沉积Fe-Co-Ni合金薄膜的矫顽力又增大。Li等人<sup>[15]</sup>的研究表明,在添加硼砂的电解液中电沉积铁钴镍合金薄膜的矫顽力由851.48 A/m降低到604.79 A/m。而在添加次亚磷酸钠的电解液中电沉积铁钴镍合金薄膜的晶粒尺寸显著变大,矫顽力大幅提高至12 485.79 A/m,饱和磁通密度则大幅降低至1.25 T。分析认为,电沉积薄膜中的元素P改变了晶粒尺寸及晶体结构,降低薄膜的磁性能。

## 2 电沉积非晶结构软磁薄膜材料

### 2.1 电沉积含P的铁基合金非晶软磁薄膜

目前,文献报道的电沉积含P的铁基合金非晶软磁薄膜主要有Fe-P合金、Fe-Co-P合金和Fe-Ni-P合金,电解液中所采用的磷源主要有磷酸、亚磷酸以及次亚磷酸钠。磷的加入促进了薄膜非晶结构的形成,增加了薄膜的电阻率,但饱和磁化强度有所下降。

Armyanov等人<sup>[16]</sup>以次磷酸为磷源电沉积制备了Fe-P合金薄膜。强酸性溶液中电沉积Fe-P合金的P含量高于弱酸性溶液中的P含量。P含量的增加使薄膜的结构逐渐由多晶转变为非晶。非晶结构的Fe-P合金的饱和磁感应强度和矫顽力均低于多晶结构的Fe-P合金。Liu等人<sup>[17]</sup>的研究表明,在弱酸性溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 形成离子对 $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{PO}_2)_m]^{2n-m}$ ,之后离子对在阴极表面电沉积形成Fe-P合金。而在强酸性溶液中, $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 各自独立在阴极表面电沉积形成Fe-P合金。Wu等人<sup>[18]</sup>对激光辅助电沉积Fe-Ni-P合金非晶薄膜的研究表明,激光辐照促进了元素P的电沉积,增加了薄膜中的P含量,薄膜的非晶化程度也随之提高。王森林等人<sup>[19]</sup>对电沉积Fe-Co-P合金非晶薄膜的退火处理研究表明,随着退火温度升高,薄膜的饱和磁化强度及矫顽力不断增加,

经500℃退火的饱和磁化强度是退火前的1.99倍,矫顽力是退火前的2.46倍。作者认为,磁性能增大是由于退火形成强磁性立方Fe-Co和少量六方Co-Fe合金相。

### 2.2 电沉积含B的铁基合金非晶软磁薄膜

文献报道的电沉积含B铁基合金非晶软磁薄膜主要有Fe-B薄膜、Fe-B-P薄膜和Fe-Co-B薄膜。采用的硼源主要有硼氢化钾、硼氢化钠、二甲基氨硼烷、三甲基氨硼烷。周晓荣等人<sup>[20]</sup>以硼氢化钠为硼源、次亚磷酸钠为磷源,电沉积制备了Fe-10.40% P-2.26% B非晶薄膜。Sheng等人<sup>[21]</sup>以DMAB为硼源,电沉积制备了 $\text{Fe}_{2x-1}\text{-Co}_x\text{-B}_y$  ( $x=25\sim 29, y=14\sim 26$ )非晶薄膜。Ciureanu等人<sup>[22]</sup>针对添加剂硫脲和糖精对电沉积Fe-Co-B非晶薄膜的研究表明,采用硫脲制备的样品比糖精制备的样品柔软很多,并认为电极表面糖精是可逆物理吸附而硫脲是不可逆化学吸附。Wang等人<sup>[23]</sup>对电沉积Fe-Co-B薄膜软磁性能的研究表明,薄膜的饱和磁化强度随退火温度的升高而升高,并认为退火时硼原子会从薄膜表面扩散出来,因而饱和磁化强度增大。

### 2.3 电沉积含Mo铁基合金非晶软磁薄膜

研究者多以钼酸钠为钼源,通过钼酸根离子与铁离子的诱导共沉积制备含Mo合金磁性薄膜。Ved等人<sup>[24]</sup>对电沉积Fe-Mo合金薄膜的研究表明,电流密度从2.5增加到4.5 A/dm<sup>2</sup>时,薄膜中的钼含量从20%增加到24%。进一步增加电流密度,薄膜中的钼含量又下降。作者认为,这源自分步反应速率的重新分配。Yar-Mukhamedova等人<sup>[25]</sup>对电沉积Fe-Mo合金非晶薄膜的研究表明,脉冲电沉积模式制备Fe-Mo合金薄膜较直流电沉积模式更均匀。作者认为,脉冲之间的暂停有利于离子扩散,因而薄膜更均匀。

## 3 展望

近年,尽管越来越多的国内外学者针对电沉积软磁合金薄膜材料开展了研究,并取得了显著成果,但仍存在诸多不足,突出表现在电沉积软磁合金薄膜内应力大,矫顽力高。未来对电沉积软磁合金薄膜的研究可以集中在以下几方面:(1)聚焦电解液,深入研究配位剂及添加剂的作用机制,开发高性能添加剂;(2)聚焦电场施加模式,深入探究不同电场模式作用下离子的电化学还原机制;(3)聚焦电沉积薄膜的后处理,深入研究热处理工艺等对合金组织结构以及软磁性能的影响。

## 参考文献

- [1] 罗志伟. 软磁材料 Fe-Ni-Cr 微观结构的分子动力学模拟[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- [2] 何峻, 赵栋梁. 非晶软磁材料研究现状与发展趋势[J]. 金属功能材料, 2015, 22(6): 1-12.
- [3] 明平美, 李欣潮, 张新民, 等. 电化学三维微沉积技术及其研究进展[J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(4): 347-59.
- [4] Matlosz M. Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(8): 2272.
- [5] Sanaty-zadeh A, Raeissi K, Saidi A. Properties of nanocrystalline iron-nickel alloys fabricated by galvanostatic electrodeposition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485(1/2): 402-7.
- [6] 杨锋, 周少雄, 朱弢, 等. 电沉积铁镍合金薄膜及其结构与磁性能的研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 50-57.
- [7] 刘天成, 卢志超, 李德仁, 等. 电沉积铁镍纳米合金薄膜的结构和性能研究[J]. 功能材料, 2007(1): 138-41.
- [8] 迟玉中. 电沉积 Ni-Fe 纳米合金工艺研究[J]. 化工之友, 2006(2): 35-6.
- [9] Ispas A, Matsushima H, Plieth W, et al. Influence of a magnetic field on the electrodeposition of nickel-iron alloys[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(8): 2785-95.
- [10] Hoshino K, Sano M, Narumi S, et al. Magnetic properties and thermal stability of electroplated NiFeCr and NiFeMo films with high resistivity[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1999, 35(5): 3433-3441.
- [11] 李小明, 白涛涛, 崔雅茹, 等. 影响高镍软磁合金磁性能的因素分析[J]. 热加工工艺, 2015, 44(2): 32-39.
- [12] Qiang C, Xu J, Xiao S, et al. The influence of pH and bath composition on the properties of Fe-Co alloy film electrodeposition[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(5): 1371-1377.
- [13] 赵国刚, 邓福铭, 雷仁贵, 等. 电镀高饱和磁感应 (Bs)CoNiFe 软磁薄膜研究[J]. 功能材料, 2005(3): 359-361.
- [14] Zhang Y, Ivey D G. Characterization of Co-Fe and Co-Fe-Ni soft magnetic films electrodeposited from citrate-stabilized sulfate baths[J]. Materials Science and Engineering: B, 2007, 140(1-2): 15-22.
- [15] Li J M, Zhang Z, Li J F, et al. Effect of boron/phosphorus-containing additives on electrodeposited CoNiFe soft magnetic thin films[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3): 674-680.
- [16] Armanyan S, Vitkova S, Blajiev O. Internal stress and magnetic properties of electrodeposited amorphous Fe-P alloys[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(2): 185-191.
- [17] Liu T, Ji B, Wu Y, et al. Effects of the pH value on the electrodeposition of Fe-P alloy as a magnetic film material[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(36): 15472-15484.
- [18] Wu Y, Zhang Z, Xu K, et al. Effect of laser single pulse energy on micro-structural, mechanical and corrosion properties of amorphous Ni-Fe-P alloy prepared by laser-assisted electrodeposition[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 22: 100811-100820.
- [19] 王森林, 陈志明. 电沉积条件和热处理对 Fe-Co-P 合金结构和磁性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程. 2007, 36: 5-8.
- [19] 周晓荣, 胡宇, 方华, 等. 碱性条件下 Fe-PB 合金电镀 [J]. 材料保护, 2009(10): 37-45.
- [20] Sheng Z, Zhang K, Cheng Z Y. Magnetostrictive Fe-Co-B Alloys for High-frequency Sensor Applications[J]. ECS Transactions, 2015, 66(38): 43-49.
- [21] Ciureanu M, Beron F, Clime L, et al. Magnetic properties of electrodeposited CoFeB thin films and nanowire arrays[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(22): 4487-4497.
- [22] Wang Y H, Chen W C, Yang S Y, et al. Interfacial and annealing effects on magnetic properties of CoFeB thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(8): 308-317.
- [23] Ved M, Ermolenko I Y, Sakhnenko N, et al. Methods for controlling the composition and morphology of electrodeposited F-Mo and Fe-Co-Mo coatings[J]. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2017, 53(6): 525-532.
- [24] Yar-Mukhamedova G, Ved M, Sakhnenko N, et al. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten[J]. Applied Surface Science, 2016, 383: 346-352.