Fe 基软磁性薄膜的电化学合成研究进展

冀彬，王为

（天津大学 化工学院，天津 300350）

摘 要：Fe 基软磁材料主要有 FeNi 合金、FeCo 合金和 FeSi 合金等。由于它们具备高磁化强度、高磁化率和低矫顽力等优异的软磁性能，而被广泛应用于电子、电气、国防等领域。随着科技的发展，要求电子元器件具有更小的尺寸和更优异的性能，因而对软磁性材料薄膜化的需求也日益迫切。从电化学基本原理出发，针对当前的研究现状，对电沉积合成 Fe 基软磁性薄膜材料的各个工艺参数的影响与调控进行了简单的分析与介绍。主要介绍了电沉积方法，并介绍了电沉积法多种调控沉积层成分、形貌、厚度以及性能的手段。随后介绍了 Fe 基软磁性薄膜的电沉积工艺研究现状，研究表明，沉积电流、镀液组成、镀液 pH 值、温度、沉积时间、外加磁场等因素均会影响磁性薄膜的组成及性能。此外，单独介绍了 FeSi 合金电化学制备复合电沉积技术，主要介绍了 FeSi 合金复合共沉积中硅的分散性问题，并对铁硅合金的电沉积研究现状作了简单总结。主要的目的在于能对当前 Fe 基软磁性材料的研究现状有一定的掌握，并对以后的发展使用提供借鉴。

关键词：Fe 基软磁性材料；电沉积；复合电沉积；磁性能；工艺参数

中图分类号：TG174.44 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2021)04-0151-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.014

Research Progress in Electrochemical Synthesis of Fe-based Soft Magnetic Films

JI Bin, WANG Wei

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

ABSTRACT: Fe-based soft magnetic materials mainly include FeNi alloy, FeCo alloy and FeSi alloy. Due to their excellent soft magnetic properties such as high magnetization, high magnetic susceptibility and low coercivity, they are widely used in electronics, electrical, national defense fields. With the development of science and technology, electronic components are required to have smaller sizes and better performance, so the demand for thinning the soft magnetic materials is becoming increasingly urgent. From the basic principles of electrochemistry, this paper briefly analyzes and introduces the influence and control of various process parameters of the electrodeposition synthesis of Fe-based soft magnetic film materials based on the current research status. The first part of the paper mainly introduces the electrodeposition method. Electrodeposition refers to the

收稿日期：2020-07-29；**修订日期：**2020-12-23

Received：2020-07-29；**Revised：**2020-12-23

作者简介：冀彬（1996—），男，硕士研究生，主要研究方向为电沉积功能材料薄膜。

Biography：JI Bin (1996—), Male, Master student, Research focus: electrodeposition of functional material films.

通讯作者：王为（1962—），女，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为高比能化学电池、功能材料及纳米材料的制备技术及应用。邮箱：wangweipaper@tju.edu.cn

Corresponding author：WANG Wei (1962—), Female, Ph. D., Professor, Doctoral supervisor, Research focus: the preparation technology and application of high specific energy chemical batteries, functional materials and nanomaterials. E-mail: wangweipaper@tju.edu.cn

引文格式：冀彬，王为. Fe 基软磁性薄膜的电化学合成研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 151-158.

JI Bin, WANG Wei. Research progress in electrochemical synthesis of Fe-based soft magnetic films[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 151-158.

process in which related ions in the solution are electrochemically reduced to metal atoms on the surface of the cathode under the action of an electric field and then enter the metal lattice. The general reaction conditions are normal temperature and pressure. Various methods of controlling the composition, morphology, thickness, and performance of the deposited layer by electrodeposition are introduced. The second part of the paper mainly introduces the current status of the electrodeposition process of Fe-based soft magnetic films. The research shows that the deposition current, the composition of the plating solution, the pH value of the plating solution, temperature, the deposition time, the external magnetic field and other factors will affect the composition and performance of the magnetic film. In addition, because the electrochemical preparation of FeSi alloys belongs to the composite electrodeposition technology, this paper introduces it separately. This part mainly introduces the dispersibility of silicon in FeSi alloy composite codeposition, and briefly summarizes the research status of FeSi alloy electrodeposition. The main purpose of this paper is to have a certain grasp of the current research of Fe-based soft magnetic materials, and to provide reference for future development.

KEY WORDS: Fe-based soft magnetic materials; electrodeposition; composite electrodeposition; magnetic properties; process parameters

软磁材料从功能层面来看，主要是用来实现电能与磁能之间的转换与传输、磁场的传导等功能，因而要求这类材料具有较高的磁化率、高的磁导率、高饱和磁感应强度、较低的剩磁和较小的矫顽力[1]。软磁材料广泛适用于电子元器件中，但随着电子科技的发展，电子产品越来越小型化，从而对磁性材料提出了薄膜化的要求[2]。Fe 基软磁性材料具备优异的软磁性能，并在工业化生产使用中占据了很大的份额[3]。图 1 给出了不同软磁材料的饱和磁化强度与磁导率的关系[4]。Fe 基软磁材料中不同的元素加入会产生不同的效果，如加入硅会提高磁性材料的电阻率和磁导率，从而降低高频条件下使用的磁滞损耗，因而硅钢多在大型电机中使用。掺入 Ni 元素制成的坡莫合金具有很高的磁导率和较低的铁损，适用于变压器、传感器等领域。而如果掺入 Si、B、P、Cu 等金属与非金属元素制成 Fe 基非晶纳米晶材料，将会大大降低其矫顽力，提高其磁导率和电阻率，这将会使 Fe 基软磁性材料更适用于高频领域[5-6]。随着工业技术的发展，传统的冶金方法生产 Fe 基软磁性材料存在诸多缺陷，如成本高、能耗大、生产过程繁琐等，不能满足大规模的生产使用，而电化学法作为一种清洁高效的合成方法受到了人们的关注[7]，但其在工业化利用上还有很大的差距。本文基于电沉积法合成 Fe 基软磁性薄膜的研究现状，来探讨一下电沉积法工业化大规模生产 Fe 基软磁性超薄带技术的进展与展望。

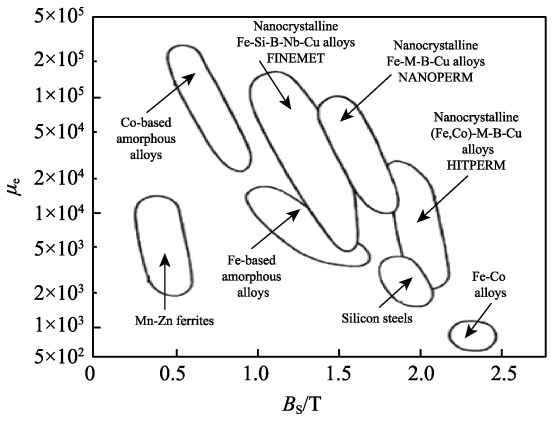


图 1 不同软磁性材料在 1 kHz 下的有效磁导率与饱和磁化强度的关系[4]

Fig.1 Relationship between permeability (μ_e) at 1 kHz and saturation polarization (B_s) for soft magnetic materials[4]

1 电沉积方法介绍

电沉积方法由于其生产设备简单、成本低、沉积反应温和可控、操作简单、绿色环保、易于工业化而被广泛使用[8]。根据沉积过程中外加电压或电流的方式不同，可将常见的电沉积方法分为恒电流法、恒电压法、脉冲法、循环伏安法等。金属薄膜电沉积工艺的影响因素主要有主盐浓度、局外电解质、温度、沉积方法、温度、pH 值、表面活性剂、络合剂浓度、沉积时间、沉积时间等[9]。合金材料的组分、晶体结构、晶面取向等会显著影响材料的磁性能[10]。在电沉积过程中，可以改变沉积工艺条件来调控沉积合金的组分及晶型。电化学法具备多种调控合金晶体取向的方法，比如表面活性剂的特性吸附、外加磁场、阴极基底材料的种类与取向等[11-13]，并且磁性材料薄膜化可有效降低高频工作下的磁滞损耗。

影响沉积薄膜组成及形貌的因素很多，而且存在相互关系，研究时要综合考虑，控制好变量，才能得到科学的实验结果[14]。主要因素如下：

1）主盐。电沉积中，主盐是用来沉积镀层金属，一般直接溶解在电镀液中，随着主盐浓度的提高，镀液的电导率、传质速率都会有明显的提高，从而达到降低浓差极化、提高产率的效果[15]。但是主盐的溶解度、配位结构的形成等因素会限制主盐浓度的升高，主盐浓度的掌控可以有效地改善沉积形貌与效率[16]。

2）配位剂。常用的配位剂有铵盐、柠檬酸盐、亚硫酸盐、氰化物、乙二胺等，为提高阴极极化，可

以在镀液中加入配位剂与沉积金属离子形成配位结构，配位剂的存在同时能达到分散镀液、细化镀层沉积金属晶粒的效果，同时也能实现多元合金的共沉积[17]。

3）导电盐。在电沉积溶液体系中，主盐浓度不能过高或者其导电能力比较差会影响溶液导电性或者分散能力，这时就应该添加额外的不参与电化学反应的导电盐。但是，导电盐的浓度不能盲目提高，因为过多的外来离子的加入反而会由于镀液离子强度的升高而降低沉积金属离子的活度，从而提高阴极极化，对电沉积产生负面效果[18]。

4）pH 值。为控制镀液的 pH 值，常常会加入 pH 缓冲剂。在金属电沉积阴极过程中，常常会发生析氢副反应，导致阴极表面附近局部 pH 升高，析氢反应会严重影响镀层形貌，而缓冲剂的加入就会减缓这种效应[19-20]。

5）添加剂。为了改善镀层质量，一般会在镀液中加入少量的添加剂[21]，常见的添加剂有整平剂、负整平剂、光亮剂、润湿剂、应力消除剂等。电镀中广泛采用有机添加剂[22]。

6）电流密度。电流密度直接影响镀层的结晶状况、沉积速度、合金组分及镀层形貌等。电流密度的升高会提高生产效率[23]，但是过高则会降低沉积质量，会发生其他副反应，如析氢反应对镀层起到破坏作用。

7）温度。镀液组分的溶解度、传质速度、黏度等都与温度相关，同时温度也会影响到活性物质在电极表面的吸附作用。在金属电沉积过程中，升高温度更有利于形核过程，从而达到细化晶粒的效果[24]。

8）搅拌。搅拌是提高传质速度、降低浓差极化的常用手段，同时也可以驱除电极表面的气泡，提高镀层质量[25]。

2　研究现状

2.1　电沉积方法

从当前研究现状来看，电沉积法制备磁性薄膜材料大都采用脉冲电流（PC）法电沉积或者恒电流法、恒电压法电沉积。与恒电流、恒电压方法相比，脉冲电流的通电时间短，可以有效降低镀液扩散传质的影响，并且峰值电流大，接近沉积金属极限电流密度，加快沉积速度并达到细化晶粒的效果。而且，还可以在沉积时添加反向脉冲电流，将沉积的金属溶出，减少其晶粒尺寸，达到整平镀层形貌、降低残余应力、控制薄膜厚度的效果[26]。而循环伏安法（CV）电沉积主要用来研究电沉积过程及机理，可以判断所研究反应的反应电位区间、可逆程度、中间体的形成、电极表面吸附过程，或者新相生成的可能性等[27]。

Ebrahim Yousefi 等人[28]用脉冲电流法（PC）制备了纳米晶的 FeNi 合金和 Fe-Ni-TiO_2 复合涂层，并研究了电流密度对薄膜磁性能的影响。研究表明，在较高电流密度下会出现异常共沉积现象，即 Ni 含量增加而 Fe 含量降低，并且涂层中 TiO_2 纳米颗粒的量也增加了。涂层相组成也随电流密度的增加而改变，低电流密度下主要为 BCC 结构，随着电流密度的增加，出现了 BCC 和 FCC 的两相结构。电流密度的增加起到细化晶粒的作用。磁性能方面，随着电流密度的增加，铁含量和晶粒尺寸的减小，饱和磁化强度（M_s）降低，矫顽力（H_c）升高。机械性能方面，晶粒尺寸和 Fe 含量的减小会明显提高涂层的耐磨性和硬度。Fe-Ni-TiO_2 涂层的饱和磁化强度低于 FeNi 涂层，但是由于细晶强化和弥散强化机制，Fe-Ni-TiO_2 涂层的摩擦因数和磨损率值低于 Fe-Ni 涂层，即可以通过加入 TiO_2 纳米颗粒来提高涂层的耐磨性。

2.2　电沉积工艺参数

电沉积工艺参数的影响在第 1 节已经做了详细的讲解，下面主要介绍当前的研究进展。在沉积金属薄膜时溶液的 pH 值是至关重要的参数，pH 值过低会使析氢反应速度增加从而减小电流效率，不适合大规模生产，而 pH 值过高则可能产生氢氧化物，从而降低镀层质量。T. Shimokawa 等人[29]的研究表明生产 Fe-Ni 膜的合适 pH 值为 1~3，pH 值高于这个范围会使薄膜表面粗糙，矫顽力升高。同时 pH 缓冲剂的选择也会影响薄膜的组成和性能，在生产 Fe-Ni 薄膜时使用绿色环保的柠檬酸代替有毒性的硼酸调节镀液 pH 值，可以降低薄膜矫顽力，并且当薄膜 Fe 的原子数分数为 22% 时，矫顽力最低[30]。

温度会影响沉积薄膜的晶粒尺寸，并且晶粒尺寸的减小会提高薄膜的硬度和磁性能。C. Devi 等人[31]在沉积 Fe-Ni-P 合金过程中发现温度由 30 ℃上升至 90 ℃时，粒径从 27.12 nm 降低到 22.06 nm，饱和磁化强度从 0.0834 emu/cm^2 增加到 0.1692 emu/cm^2。

众所周知，不同金属的沉积电位有着很大的差异，所以沉积合金薄膜时，电位的变化会改变薄膜的组成。如在沉积 FeCoNi 薄膜时，电位越负，合金中 Ni 含量越高，相应地，Fe、Co 含量会减少。但是这 3 种元素对磁性能的贡献有所不同，所以需要通过调节沉积电位来对合金的组分进行调整。Budi 等人[32]通过调节电位将 FeCoNi 薄膜中的原子比调为 1∶1∶1，此时薄膜具有最优的磁性能（M_s=105 A m^2/kg，H_c=3.7 kA/m）。

Agarwal 等人[33]研究了脉冲法制备 CoFeCu 薄膜沉积时间对薄膜组成和性能的影响。研究表明，随着沉积时间的增加，薄膜中磁性成分会增多（Fe、Co 含量增加，Cu 含量减少），磁性成分的增加会提高薄膜饱和磁感应强度，并且组成和结构也会发生相应的变化。XRD 分析证明薄膜具有 BCC 和 FCC 混合结构。但是随着沉积时间的增加，薄膜粗糙度会增加，

进而使薄膜的矫顽力提高。

E. I. Manimaran 等人[34]研究了氯化物镀液体系中不同导电基底对电沉积 Fe-Ni 薄膜的磁性能的影响。在优化的工艺参数下分别研究了铜和不锈钢基底上沉积的 Fe-Ni 合金薄膜的磁性能，研究表明，晶粒尺寸对 2 个衬底上的薄膜的磁性能有很大的影响。随着基底浓度的增加（0.1、0.2 mol/L），薄膜的矫顽力在铜基底上从 4860 Oe 降低到 1038 Oe，而沉积在不锈钢上的薄膜，矫顽力由 5010 Oe 降低到 1713 Oe，作者认为矫顽力的降低是由于镀层形成了树枝状结构和较小的晶粒尺寸导致的。

苏长伟等人[35]在两种镀液体系中连续制备了 Fe-Ni 合金箔，并具有良好的磁性能。两种镀液体系分别为柠檬酸盐体系和氟硼酸盐体系。两种镀液体系中，Fe-Ni 合金电沉积均属于异常共沉积，即沉积电位更负的 Fe 优先于 Ni 沉积。镀液中 Fe^{2+}浓度与电极旋转速度会显著影响镀层 Fe 的含量及沉积速度，并且镀层合金的晶型也会随着 Fe 含量的增加而从面心立方（FCC）向体心立方（BCC）转变。文中使用的柠檬酸盐与氟硼酸盐均有 pH 缓冲作用。氟硼酸盐同时还具有腐蚀性，可以溶解阴极沉积的 Fe 和 Ni 金属，补充镀液中的离子消耗，从而加快合金的沉积速度。

2.3 热处理工艺

一般电沉积直接得到的镀层金属性能不是很好，为了优化磁性薄膜材料的性能，通常会采用后续的热处理工艺[36]。通常采用退火工艺，退火是加热到适当温度后缓慢冷却的过程，更有利于晶粒长大，还能使粒径分布变得均匀，并相应地影响材料的机械性能及磁性能[37-39]。

T. Yanai 等人[40]研究了脉冲法电沉积以及退火对 Fe-Ni 薄膜软磁性能的影响。研究表明，高温退火可以使 Fe-Ni 薄膜晶粒长大，Fe-Ni 薄膜在 600 ℃时的矫顽力显示出较大的值，并且观察到晶粒长大与矫顽力之间具有很好的相关性，使用脉冲法电沉积可以有效降低晶粒尺寸，从而降低矫顽力。而铁含量的增加同时也能够降低矫顽力。

吴纯[41]研究了在退火工艺过程中外加磁场对沉积 Co 基薄膜的成分及磁性能的影响。研究表明，退火过程中外加磁场可以使镀层金属晶体粒径分布变得均匀，镀层膜的粗糙度降低，但是在磁性能方面，反而会增加膜层的矫顽力和饱和磁化强度。这对改造磁性薄膜的磁性能有一定的借鉴意义。

任鸿儒[42]采用不用的热处理工艺对电沉积 FeNi 合金进行了热处理。研究表明，薄膜晶粒尺寸随着退火温度的升高和保温时间的延长逐渐增大，且合金薄膜热处理时会在(111)方向上择优生长。磁性能方面，研究表明热处理工艺会增加薄膜的磁化率，降低矫顽力，但是饱和磁感应强度不会发生明显改变。作者认为磁化率的升高是由于晶粒的长大，晶界变少，而易于磁化导致的。

2.4 外加磁场的影响

一般认为，磁性材料电沉积过程中，外加磁场主要有以下几个方面的影响[43-49]：（1）洛伦兹（Lorentz）力所引起的磁流体力学（MHD）效应；（2）磁化力的作用；（3）影响电沉积反应过程；（4）影响电极表面的电流分布。这几种作用中，MHD 效应对电沉积过程的影响比较显著，通常认为其能对电镀液起到“扰动”作用，从而增强镀液的传质速度而有利于反应物质的沉积。而磁化力只有对有磁性的粒子才有作用，而对非磁性粒子的影响不是很明显。

余云丹等人[48]进行了外加磁场对沉积 CoNi 基磁性合金薄膜电沉积的影响机理方面的研究。研究表明，外加磁场会显著提高阴极极化电流密度和镀层质量。作者认为，外加磁场的 MHD 效应会扰动扩散层，阻止阴极钴的氢氧化物的形成，从而促进镍的电沉积，达到降低合金镀层钴的含量的效果。并且在磁性能方面，外加磁场也对提高饱和磁感应强度和降低矫顽力有利。而杨旭等人[50]的研究表明，电沉积时外加磁场可以诱导出 FeCo 和 FeNi 磁性材料面内单轴各向异性场。面内单轴各向异性场会提高材料的高频磁性能，并在吸波材料领域使用具有良好的效果。

2.5 磁性能、机械性能与电沉积工艺的联系

电沉积技术制备的合金软磁性材料的工艺条件直接影响其磁性能及机械性能。磁性能方面，主要研究磁性材料磁畴结构、磁化强度、矫顽力、磁化率、磁各向异性、磁滞损耗等参数，一般使用振动样品磁强计直接测量相应磁性能参数。在机械性能方面，主要研究电沉积金属层的内应力、硬度等方面。

Gong 等人[51]研究了电沉积获得的 5~500 nm Ni-Fe 薄膜的组成、结构、应力、粗糙度和磁性能。Ni-Fe 膜中 Fe 含量的增加会使材料应力增加，并使 Ni-Fe 的晶体结构发生改变。薄膜元素组成的变化、磁致伸缩、应力演化、晶粒尺寸和表面粗糙度协同作用下影响薄膜矫顽力值，并且薄膜厚度的升高起到降低应力的作用。Cu 基底上沉积应力演变为典型的压缩-拉伸-压缩（CTC）行为。初始压缩应力发生在离散的岛状生长阶段，而快速拉伸应力则与岛聚结和晶界形成的开始有关。Ni-Fe 膜的厚度从 20 nm 增加到 50 nm，应力从 825 MPa 的压应力变为 825 MPa 的拉应力。而随着薄膜厚度继续增加，拉应力从 625 MPa 降低到 220 MPa，为 CTC 曲线的压缩部分。应力产生的机制主要有氢的吸附/解吸、糖精有机添加剂的掺入及其还原副产物的影响、晶粒长大等。而 NiP 衬底上生长的 Ni-Fe 薄膜的应力演变表现为在整个厚度范围内应力的降低。与在 Cu 衬底上生长的 Ni-Fe 膜相比，在 NiP 衬底上生长的膜显示出较低的应力值，且矫顽力值也比较低。

Kockar 等人[52]研究了在多晶铜基底上电沉积 Ni-Fe 合金膜的磁各向异性与其厚度的关系。结果表明，厚度为 1、2 mm 的 Ni-Fe 膜是各向异性的，且各向异性程度取决于膜厚，而 3 mm 的厚度沉积的 NiFe 膜则表现出各向同性，所以说厚度的变化会改变薄膜的各向异性。镀层中镍含量的增加会导致矫顽力值的增加。矫顽力场 H_c 与各向异性场 H_a 的不同意味着当沿易轴施加磁场时，会发生畴壁的形成与传播而达到磁化的效果。

曹德让[53]研究制备了不同厚度的 FeNi 薄膜，发现当膜厚度大于 116 nm 时会出现条纹畴的结构。条纹畴结构在软磁性薄膜中很常见，产生原因是薄膜形成的柱状结构会导致易轴(易磁化方向)垂直于膜面，从而产生了垂直于膜面的磁各向异性。条纹的方向在磁化过程中会随着外磁场大小和方向的改变而改变。

2.6　复合电沉积

复合电沉积是一种比较典型的电沉积手段，通常是指在镀液中添加不溶性的固体微粒，并使其能在合适的条件下到达沉积基体表面，在阴极还原时“包覆”进金属晶格中，形成合金的过程[54]。复合电镀过程中，添加的固体微粒会明显改善镀层的机械性能及形貌[55-56]。在 Fe 基磁性材料的研究领域，最典型的复合电沉积实例就是硅钢，而电沉积硅钢薄膜首先需要解决的是硅在镀液中的分散性问题。一般采用添加亲水性基团、表面活性剂等手段使硅粉有效分散并吸附于阴极表面，但过多的硅在阴极表面吸附可能会阻止铁的沉积，并且搅拌方式也会影响纳米硅粉的分散。硅钢在工业生产中占据很大份额，但在大规模制造硅钢的生产工艺中，电化学方法还很不成熟，文献方面的报道也比较有限。研究表明，硅含量会影响合金的磁性能，硅的质量分数为 6.5%时，硅钢的磁性能最优异，但随之而来的硅含量升高以后，合金材料的内应力也会随之增大，从而提高材料的脆性，因此传统的轧制法很难生产高硅含量的硅钢薄膜。

电化学复合共沉积是一种高效制备硅钢薄膜的方法，并且在硅含量方面能够有所保证。龙琼、钟云波等人[56-57]使用硅颗粒和铁硅合金颗粒作为硅源，复合电沉积了硅钢镀层并探究了镀液硅含量、磁场强度、电流密度对 FeSi 复合电镀层形貌以及镀层硅含量的影响。文中制备的硅钢合金的硅含量最高可达 35.22%。其研究表明，外加磁场会影响镀层硅含量和形貌，并且使用铁硅合金颗粒作为硅源也会提高镀层的硅含量。铁硅合金颗粒比纯硅颗粒具有更好的导电性，且越容易进入镀层，从而提高镀层的硅含量。而外加磁场的扰动作用不仅能加快传质过程，还有利于硅颗粒进入沉积金属晶格内，提高镀层的硅含量。虽然提升电流密度能够增强这种扰动作用，但是过高的电流密度会冲刷阴极镀层，不利于硅进入金属晶格中。

潘应君等人[58]研究了镀液中硅颗粒大小以及硅含量与镀层中硅含量的关系。研究表明，细化硅粉和增加镀液硅含量会提高镀层中硅的占比，并且随着电流密度的增加，镀层中硅含量逐渐降低。

3　总结与展望

Fe 基软磁性薄膜材料电化学制备实际就是典型的金属合金电沉积技术，当前人们主要研究了其制备过程的各个工艺参数的设置、调控及作用原理，研究的覆盖面比较广，并取得了显著的成效。然而，从当前的发展现状来看，并不能实现大规模 Fe 基软磁性薄膜材料的生产，还有以下关键的科学技术问题有待突破。

1）合金电化学沉积过程中，镀液体系中的配位络合剂的加入能够有效地调控合金组分及晶体结构，有关镀液体系配位结构的形成及演变规律有待深入研究。

2）镀液体系中，在添加剂的作用下能够改变阴极表面双电层结构和金属离子进入晶格的排列方式，从而调控合金材料的组织结构。添加剂的作用机制原理方面有待研究，或者开发更合适的添加剂以供生产使用。

3）电沉积合金薄膜内应力的消除是困扰当前研究进展的主要因素，沉积的金属薄膜有较低的内应力才能从基体表面剥离，以待使用。传统工艺方法大都采用热处理的方式来降低薄膜内应力。此外，电沉积过程中，在镀液体系中添加合适的添加剂也能取得一定的效果，但成效不太显著。今后可以在金属合金电沉积过程中沉积层应力降低手段及机理方面进行全面的研究。

参考文献：

[1] 贾成厂. 烧结金属软磁材料及应用大揭密[J]. 金属世界, 2014(3): 13-18.
JIA Cheng-chang. Sintered metal soft magnetic materials and their applications revealed[J]. Metal world, 2014(3): 13-18.

[2] 毕见强, 孙康宁, 尹衍升. 磁性材料的研究和发展趋势[J]. 山东大学学报(工学版), 2003(3): 225-228.
BI Jian-qiang, SUN Kang-ning, YIN Yan-sheng. Research and development trend of magnetic materials[J]. Journal of Shandong University(engineering science edition), 2003(3): 225-228.

[3] 杨庆新, 李永建. 先进电工磁性材料特性与应用发展研究综述[J] 电工技术学, 2016, 31(20): 1-29.
YANG Qing-xin, LI Yong-jian. A review of the development of advanced electrical and magnetic materials chara-

cteristics and applications[J]. Electrotechnical technology, 2016, 31(20): 1-29.

[4] MCHENRY M E, WILLARD M A, LAUGHLIN D E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets[J]. Progress in materials science, 1999, 44(4): 291-433.

[5] 马海健, 魏文庆, 鲍文科, 等. 铁基纳米晶软磁合金研究进展及应用展望[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(8): 2904-2912.
MA Hai-jian, WEI Wen-qing, BAO Wen-ke, et al. Research progress and application prospects of iron-based nanocrystalline soft magnetic alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2020, 49(8): 2904-2912.

[6] 姚可夫, 施凌翔, 陈双琴, 等. 铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景[J]. 物理学报, 2018, 67(1): 8-15.
YAO Ke-fu, SHI Ling-xiang, CHEN Shuang-qin, et al. Research progress and application prospects of iron-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys[J]. Acta phys sin, 2018, 67(1): 8-15.

[7] 王秋萍. 纳米晶 CoNiFe 软磁薄膜的电化学制备及其结构、性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
WANG Qiu-ping. Electrochemical preparation of nanocrystalline CoNiFe soft magnetic film and the study of its structure and properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.

[8] BERTERO E, HASEGAWA M, STAUBLI S, et al. Electrodeposition of amorphous Fe-Cr-Ni stainless steel alloy with high corrosion resistance, low cytotoxicity and soft magnetic properties[J]. Surface & coatings technology. 2018, 349.

[9] 冯立明, 王玥. 电镀工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 41-45.
FENG Li-ming, WANG Yue. Electroplating technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 41-45.

[10] UETSUJI Y, WADA T, UEKITA Y, et al. Computational and experimental investigation of the crystal orientation control effect on the electric permittivity and magnetic permeability of multiferroic composite materials[J]. Acta mechanica, 2017, 228(8): 2879-2893.

[11] HARA A, ŚWIĄTEK Z, OZGA P. The role of surfactants in induced electrodeposition of Zn-Mo layer from citrate solutions[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 827: 179.

[12] 穆晓彪, 卢辉, 马金福, 等. 不同基底对电沉积制备 ZnO 纳米棒薄膜光电转换性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(3): 450-456.
MU Xiao-biao, LU Hui, MA Jin-fu, et al. The effect of different substrates on the photoelectric conversion properties of ZnO nanorod films prepared by electrodeposition[J]. Journal of synthetic crystals, 2019, 48(03): 450-456.

[13] PENG M, ZHONG Y, ZHENG T, et al. 6.5wt% Si high silicon steel sheets prepared by composite electrodeposition in magnetic field[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(12): 2492-2497.

[14] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 5-7.
AN Mao-zhong. Electroplating theory and technology[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004: 5-7

[15] 肖泽泽. 喷射电沉积制备 Ni-Fe-W 三元合金镀层工艺研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
XIAO Ze-ze. Research on Ni-Fe-W ternary alloy coating process by spray electrodeposition[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.

[16] 张志桐. 脉冲电镀 Ni-Cr-Mn 合金镀层工艺与性能研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2017.
ZHANG Zhi-tong. Study on the technology and performance of pulse electroplating Ni-Cr-Mn alloy coating[D]. Tangshan: North China University of Technology, 2017.

[17] 江杰. 电沉积 Fe-Zn 合金微观组织优化及性能表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
JIANG Jie. Microstructure optimization and performance characterization of electrodeposited Fe-Zn alloy[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.

[18] 曲文生, 张功, 楼琅洪, 等. $NiSO_4$ 和 NaCl 含量对电镀 Ni 溶液分散能力和 Ni 沉积层的影响[J]. 金属学报, 2008(3): 341-345.
QU Wen-sheng, ZHANG Gong, LOU Lang-hong, et al. The influence of the content of $NiSO_4$ and NaCl on the dispersibility of electroplating Ni solution and the Ni deposition layer[J]. Acta metall sinica, 2008(3): 341-345.

[19] 裴玲, 张瑞, 张岩, 等. 钕铁硼永磁材料电沉积制备工艺设计[J]. 滨州学院学报, 2011, 27(3): 78-82.
PEI Ling, ZHANG Rui, ZHANG Yan, et al. Design of electrodeposition preparation process design of NdFeB permanent magnetic materials[J]. Journal of Binzhou University, 2011, 27(3): 78-82.

[20] GADAD S, HARRIS T M. Oxygen incorporation during the electrodeposition of Ni, Fe, and Ni-Fe alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(11): 3699-3703.

[21] 李建梅, 张昭, 李劲风, 等. 含硼、磷添加剂对电沉积 CoNiFe 软磁薄膜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 674-680.
LI Jian-mei, ZHANG Zhao, LI Jin-feng, et al. Effect of boron and phosphorus additives on electrodeposition of CoNiFe soft magnetic Films[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3): 674-680.

[22] 张立茗. 实用电镀添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 17-28.
ZHANG Li-ming. Practical electroplating additives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 17-28.

[23] KUMAR K M, SHAIK S. Effect of electrodeposition current and pulse parameter on surface mechanical and electrochemical behavior of Ni-W alloy coatings[J]. Metallurgical and materials transactions, 2020, 51(7): 568.

[24] BEHESHTI M, ISMAIL M C, KAKOOEI S, et al. Influence of temperature and potential range on Zn-Ni deposition properties formed by cyclic voltammetry electrodeposition in chloride bath solution[J]. Corrosion reviews, 2020, 38(2): 127-136.

[25] 杨少波. 搅拌方式对汽车用镁合金表面 Ni-TiO_2 复合镀层性能的影响[J]. 电镀与环保, 2019, 39(5): 10-13.
YANG Shao-bo. The effect of stirring method on the performance of Ni-TiO_2 composite coating on magnesium alloys for automobiles[J]. Plating and environmental protection, 2019, 39(5): 10-13.

[26] 周美丽, 岳蕾, 陈强. 脉冲微波表面波 PECVD 在有机 PET 表面沉积 DLC 薄膜的阻隔性研究[J]. 包装工程, 2019, 40(17): 72-80.
ZHOU Mei-li, YUE Lei, CHEN Qiang. Barrier properties of PET coated by DLC film through microwave surface wave plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Packaging engineering, 2019, 40(17): 72-80.

[27] 于雪云. 简述循环伏安法实验技术的应用[J]. 德州学院学报, 2012, 28(1): 204-205.
YU Xue-yun. Brief introduction to the application of cyclic voltammetry experiment technology[J]. Journal of Dezhou University. 2012, 28(1): 204-205.

[28] YOUSEFI E, SHARAFI S, IRANNEJAD A. The structural, magnetic, and tribological properties of nanocrystalline Fe-Ni permalloy and Fe-Ni-TiO_2 composite coatings produced by pulse electro co-deposition[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 753: 308-319.

[29] YANAI T, SHIMOKAWA T, WATANABE Y, et al. electrodeposited Fe-Ni films prepared in a citric-acid-based bath with different pH values[J]. IEEE transactions on magnetics, 2014, 50(1): 1-3.

[30] SHIMOKAWA T, YANAI T, TAKAHASHI K, et al. Soft magnetic properties of electrodeposited Fe-Ni films prepared in citric acid based bath[J]. IEEE transactions on magnetics, 2012, 48(11): 2907-2909.

[31] DEVI C, ASHOKKUMAR R, RANJITH KUMAR E. Effects of heat treatment on structural, optical and magnetic properties of electro deposited Fe-Ni-P thin films[J]. Journal of inorganic and organometallic polymers and materials, 2018, 28(5): 1787-1792.

[32] BUDI S, MUHAB S, PURWANTO A, et al. Effect of the electrodeposition potential on the magnetic properties of FeCoNi films[J]. Materials science, 2019, 37(3): 389-394.

[33] AGARWAL S, SINGH R P, KHATRI M S. Structure, microstructure and magnetic properties of pulse electrodeposited CoFeCu granular thin films[J]. Applied physics A, 2019, 125(9): 587.

[34] MANIMARAN E I, ANTONYRAJ K, NAVANEETHA E R, et al. Influence of different conducting substrates on magnetic properties of electrodeposited Ni-Fe thin films [J]. Journal of materials science: Materials in electronics, 2017, 29(5): 3715-3721.

[35] 苏长伟. 铁镍合金箔的电化学制备及其结构性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
SU Chang-wei. Electrochemical preparation of iron-nickel alloy foil and its structural properties[D]. Changsha: Hunan University, 2011.

[36] HE Z, CAO D, CAO F, et al. Effects of heat treatment on the properties of Co-P-TiO_2 nanocomposite coatings[J]. Surface engineering, 2020, 36(7): 351.

[37] 黄晓莉. 泡沫 Fe-Ni 电磁屏蔽材料的设计与屏蔽机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
HUANG Xiao-li. Design of foamed Fe-Ni electromagnetic shielding material and research on shielding mechanism [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.

[38] 宋运建, 王森林, 李彩彩, 等. 热处理对电沉积 Fe-Ni-S 非晶合金结构与性能的影响[J]. 材料研究学报, 2010, 24(6): 655-660.
SONG Yun-jian, WANG Sen-lin, LI Cai-cai, et al. Effects of heat treatment on the structure and properties of electrodeposited Fe-Ni-S amorphous alloys[J]. Chinese journal of materials research, 2010, 24(6): 655-660.

[39] 苏长伟, 何凤姣. 电沉积 Fe-Ni 合金箔的热处理研究[C]//第五届中国功能材料及其应用学术会议. 秦皇岛: 重庆材料研究院, 2004.
SU Chang-wei, HE Feng-jiao, Study on the heat treatment of electrodeposited Fe-Ni alloy foil[C]// The fifth Chinese conference on functional materials and applications. Qinhuangdao: Chongqing Material Research Institute, 2004.

[40] YANAI T, AZUMA K, EGUCHI K, et al. Effects of annealing and pulse plating on soft magnetic properties of electroplated Fe-Ni films[J]. AIP advances, 2016, 6(5): 652.

[41] 吴纯. 强磁场退火对 Co 基磁性薄膜微观结构和性能的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
WU Chun. The effect of strong magnetic field annealing on the microstructure and properties of Co-based magnetic films[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.

[42] 任鸿儒. 电沉积铁镍合金箔热处理工艺对其组织结构及性能的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
REN Hong-ru. The effect of heat treatment process of electrodeposited iron-nickel alloy foil on its structure and properties[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.

[43] KOZA J A, MOGI I, TSCHULIK K, et al. Electrocrystallisation of metallic films under the influence of an external homogeneous magnetic field: Early stages of the

layer growth[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(22): 3245.

[44] KOZA J A, UHLEMANN M, GEBERT A, et al. The effect of a magnetic field on the pH value in front of the electrode surface during the electrodeposition of Co, Fe and CoFe alloys[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2008, 617(2): 25.

[45] KOZA J A, UHLEMANN M, MICKEL C, et al. The effect of magnetic field on the electrodeposition of CoFe alloys[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2009, 321(14): 1245.

[46] KRAUSE A, UHLEMANN M, GEBERT A, et al. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt[J]. Electrochimica acta, 2004, 49(24): 356.

[47] RABAH K L, CHOPART J P, SCHLOERB H, et al. Analysis of the magnetic force effect on paramagnetic species[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2004, 571(1): 85-91.

[48] 余云丹. 磁场诱导下 CoNi 基合金永磁膜的制备及其机理研究[D]. 宁波: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 2016.
YU Yun-dan. Preparation and mechanism of CoNi-based alloy permanent magnetic film induced by magnetic field [D]. Ningbo: Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2016.

[49] UHLEMANN M, KRAUSE A, GEBERT A. Effect of a magnetic field on the local pH value in front of the electrode surface during electrodeposition of Co[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2004, 577(1): 197.

[50] 杨旭. 电沉积制备 FeCo 和 FeNi 薄膜的高频磁性研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
YANG Xu. Research on high frequency magnetic properties of FeCo and FeNi thin films prepared by electrodeposition[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010.

[51] GONG J, RIEMER S, KAUTZKY M, et al. Composition gradient, structure, stress, roughness and magnetic properties of 5~500 nm thin NiFe films obtained by electrodeposition[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2016, 398: 64-69.

[52] KOCKAR H, ALPER M, KURU H, et al. Magnetic anisotropy and its thickness dependence for NiFe alloy films electrodeposited on polycrystalline Cu substrates[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2006, 304(2): 736-738.

[53] 曹德让. Fe 基软磁薄膜的高频磁性研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
CAO De-rang. Research on high frequency magnetic properties of Fe-based soft magnetic films[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016.

[54] 郭鹤桐, 张三元. 复合电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 4-8.
GUO He-tong, ZHANG San-yuan. Composite electroplating technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 4-8.

[55] 李建梅. 电化学方法制备纳米晶磁性薄膜及其相关性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
LI Jian-mei. Preparation of nanocrystalline magnetic thin films by electrochemical method and related properties [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2014.

[56] 龙琼, 钟云波, 李甫, 等. 稳恒磁场对 Fe-Si 复合电镀层形貌及 Si 含量的影响[J]. 金属学报, 2013, 49(10): 1201-1210.
LONG Qiong, ZHONG Yun-bo, LI Fu, et al. Effect of steady magnetic field on the morphology and Si content of Fe-Si composite electroplated coatings[J]. Acta metallurgica sinica, 2013, 49(10): 1201-1210.

[57] 龙琼, 钟云波, 伍玉娇, 等. 稳恒磁场对循环镀液电沉积铁-硅复合镀层的影响[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(24): 1295-1300.
LONG Qiong, ZHONG Yun-bo, WU Yu-jiao, et al. The effect of steady magnetic field on iron-silicon composite coating electrodeposited by circulating plating solution[J]. Electroplating & painting, 2017, 36(24): 1295-1300.

[58] 潘应君, 张恒, 吴新杰. 铁与硅粉及硅铁粉复合电镀工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(6): 13-15.
PAN Ying-jun, ZHANG Heng, WU Xin-jie. Research on composite electroplating process of iron and silicon powder and ferrosilicon powder[J]. Electroplating & finishing, 2004, 26(6): 13-15.