

文章编号 1000-5013(2006)03-0262-04

# pH 值对 Ni-Fe-P 化学镀层结构与磁性质的影响

王 森 林

( 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021 )

**摘要** 以硼酸为缓冲剂, 柠檬酸钠为络合剂, 在弱碱性体系中化学沉积 Ni-Fe-P 合金. 采用电子能谱仪、X 射线衍射仪、透射电镜和振动样品磁强计, 研究镀液 pH 值和  $\text{NiSO}_4/\text{FeSO}_4$  物质质量的比等对镀层组成、结构和磁性能的影响. 结果表明, 在化学沉积 Ni-Fe-P 合金中, Fe 随着 Ni 被还原而共沉积, 但镀层中 Fe 原子数分数不高, 属诱导共沉积机理. 镀液 pH 值的提高有利于 Fe 的还原沉积, 但会使镀层中 P 原子数分数稍微降低, 约为 17.81%~22.0%, 属于中高磷镀层. 沉积条件对 Ni-Fe-P 镀层的结构影响不大, 合金镀态均为非晶态或微晶结构. Ni-Fe-P 合金的磁性能与沉积条件密切相关, 随着镀层中铁原子数分数的增加, 镍原子数分数降低, 镀层的饱和磁化强度和剩余磁化强度均增加.

**关键词** 化学沉积, Ni-Fe-P 合金, pH 值, 镀层结构, 磁性能

**中图分类号** TG 174.445; O 646

**文献标识码** A

Ni-Fe-P 合金具有突出的磁性能, 可望应用于信息存储材料和磁屏蔽材料. 1964 年, Freitag 等<sup>[1]</sup>研究了 Ni-Fe-P 合金的电沉积制备工艺和镀层的矫顽力, 高诚辉等<sup>[2,3]</sup>研究了合金矫顽力与镀层组成的关系. 1966 年, Schmeckenbecher<sup>[4,5]</sup>研究了还原剂次亚磷酸钠和镀液中亚铁离子浓度对合金沉积速度和镀层组成的影响. 王玲玲等<sup>[6-9]</sup>指出, 一定温度下的热处理会提高合金的磁性能. 以上研究均采用酒石酸盐为络合剂, 沉积速度快, 但所得镀层的 Fe 原子数分数较低, 约为 2.1%~7.5%. 本文采用柠檬酸钠为络合剂, 沉积速度有所降低, 但所得镀层 Fe 原子数分数较高, 约为 7.0%~14.5%. 通过实验, 了解镀液 pH 值和  $\text{NiSO}_4/\text{FeSO}_4$  物质质量的比对镀层组成、结构和磁性能的影响<sup>[10-13]</sup>.

## 1 实验部分

(1) 镀液组成和沉积条件.  $0.05\sim 0.09\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.05\sim 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  总的浓度保持  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  不变),  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ,  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{BO}_3$ . 所有试剂均为分析纯, pH 值用 NaOH 调节为 7.0~9.0, 温度为  $(90\pm 0.5)^\circ\text{C}$ , 镀覆时间为 2 h. (2) 仪器和测试方法. LEO-1530 扫描电镜(德国, 加速电压 20 kV). ISIS-300 能谱仪(英国牛津公司, 镀层厚度约 15~25  $\mu\text{m}$ ). D/max-RC 转靶衍射仪(Cu 的  $K\alpha$  射线, 扫描速度  $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ , 基体为  $1.7\text{ cm}\times 1.8\text{ cm}\times 0.2\text{ cm}$  的碳钢). JEM-100CXII 型透射电子显微镜(日本电子株式会社, 加速电压 100 kV). 场发射透射电子显微镜 TECNAI (F30)(荷兰 FEI 公司, 加速电压 300 kV). 镀层的磁性能测量采用 LH-3 型 VSM 振动样品磁强计(江苏南京大学), 其最大外加磁场( $H_{\text{max}}$ )为  $\pm 31.83\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , 扫描电源输出 10 A/5  $\Omega$ , 样品为镀覆在  $0.5\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}\times 0.02\text{ cm}$  紫铜片上的镀层. 通过测量样品的磁滞回线, 求出饱和磁化强度、剩余磁化强度、矫顽力等磁参数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 对 Ni-Fe-P 合金沉积镀层组成的影响

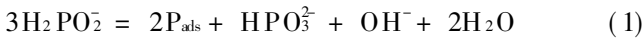
在物质质量的比  $n(\text{NiSO}_4):n(\text{FeSO}_4)$  为 7:3 时, 考察镀液 pH 值对 Ni-Fe-P 合金组成的影响, 如图

收稿日期 2005-12-17

作者简介 王森林(1962), 男, 教授, 博士, 主要从事金属功能材料和电化学的研究. E-mail: slwang@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(E0210020)

1 所示. 随着 pH 值增加, 镀层中铁的原子数分数  $x(\text{Fe})$  (以下除特殊注明外均指原子数分数) 从 6.89% 增大到 14.28%, 而  $x(\text{Ni})$  则从 71.97% 减小到 67.91%,  $x(\text{P})$  从 21.14% 减小到 17.81%. 实验发现, 相同 pH 值条件下, NiFeP 合金的 P 原子数分数比相应的 NiP 合金略高一些. 这主要是因为镀层中的磷来自次亚磷酸根离子的不对称歧化反应<sup>[11,12]</sup>, 即



从反应式(1)可知, 随着镀液 pH 值增加, 镀层中的磷原子数分数降低. 镀液里 pH 值增加时, 在基体表面会形成亚铁离子的氧化物或氢氧化物膜, 此膜有利于铁的还原而抑制镍的还原<sup>[14]</sup>. 因此, 随着镀液 pH 值增加, 镀层中的铁原子数分数增加而镍原子数分数降低.

在 pH 值为 8.0 的镀液中, 考察了  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  对 NiFeP 镀层组成的影响, 如图 2 所示. 从图 2 可以知道, 随着  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  减小, 硫酸铁的浓度升高, 镀层中铁原子数分数从 6.11% 增加到 11.46%; 而镍原子数分数从 71.89% 减小到 67.73%, 磷原子数分数则略有降低.  $\text{FeSO}_4$  对镀层组成的影响行为与 pH 值不同, 它抑制了镍的还原沉积, 而几乎不影响磷的沉积析出. 经比较, 发现镀层中的铁原子数分数远低于镀液中的铁原子数分数. 与 Ni, Co 合金的化学镀相比, Fe 元素的自催化还原能力太弱, 难以直接形成化学镀层. 但是在镍存在的条件下, 则可以实现还原共沉积, 表明化学镀 NiFeP 合金的沉积机理属诱导共沉积<sup>[10~12]</sup>. 由上述研究可知, Ni 和 Fe 的沉积受镀液组成(如  $\text{NiSO}_4/\text{FeSO}_4$  物质质量的比), 以及沉积条件(如镀液 pH 值)的影响; 而 P 的沉积主要与镀液 pH 值有关, 与  $\text{FeSO}_4$  几乎没有关系.

### 2.2 对 NiFeP 合金沉积镀层结构的影响

在  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  为 7:3 下, 镀液 pH 值对镀层结构的影响, 如图 3 所示. 在镀液 pH 值为 8.0, 考察  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  对镀层结构的影响, 结果如图 4 所示. 不同条件下所得镀层的 XRD 谱

中, 在  $40 \sim 50^\circ$  处有一个较宽的漫散射衍射峰, 表明镀层呈非晶态结构. 总之, 沉积条件对镀层结构影响也很小, 所有条件下所得镀层均为非晶或微晶结构. 图中在  $2\theta^\circ$  分别为 45 和 65 的峰是基体铁( $I_{\text{m}3\text{m}}$ )的峰(镀层薄时基体铁干扰镀层的 XRD 测定). 为了证实镀层的结构, 在 pH 值为 8.0 时, 考察不同  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  所得镀层的透射电子显微镜图及相应的选区电子衍射图, 如图 5 所示. 当  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  为 8:2 时, 所得镀层的选区电子衍射图像为一晕环, 进一步证实该镀层为非晶态结构; 而当  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  为 9:1 时, 所得镀层的选区电子衍射图像上, 除中心的漫散射晕环外, 外面还有一些较暗淡的、彼此分离的衍射环, 表明该镀层为微晶结构.

综上所述, 沉积条件对 NiFeP 合金的结构影响不大. 研究表明, 化学沉积 NiP 合金结构与镀层磷原子数分数有关. 一般地, 根据镀层磷原子数分数的由高到低, 依次表现非晶态结构、微晶结构和晶态结构. 由前面的镀层组成研究表明, NiFeP 合金中 P 原子数分数约 17.81%~22.0%, 属于中高磷镀层. Fe 的原子半径、电负性等性质与 Ni 相差不大, Fe 的共沉积不会导致 NiP 结构的改变, 故该镀层呈非晶结构或微晶结构.

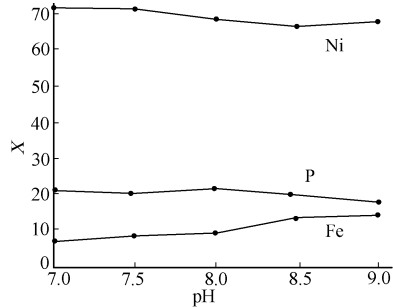


图 1 pH 值对 NiFeP 合金组成的影响

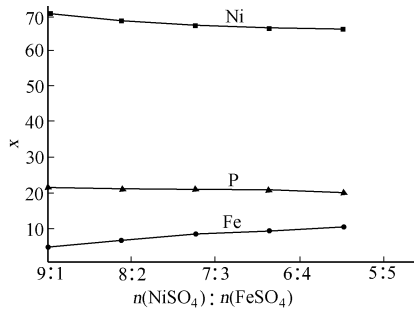


图 2  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  对 NiFeP 合金组成的影响

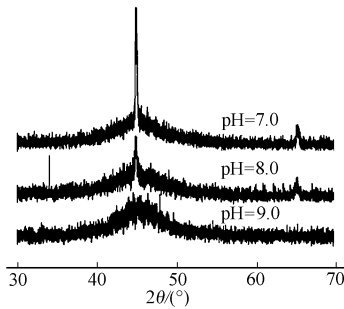


图 3 pH 值影响 NiFeP 合金的 XRD 谱图

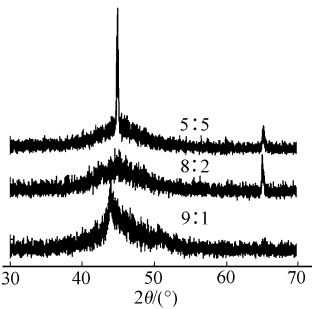


图 4  $n(\text{NiSO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$  影响 NiFeP 合金的 XRD 谱图

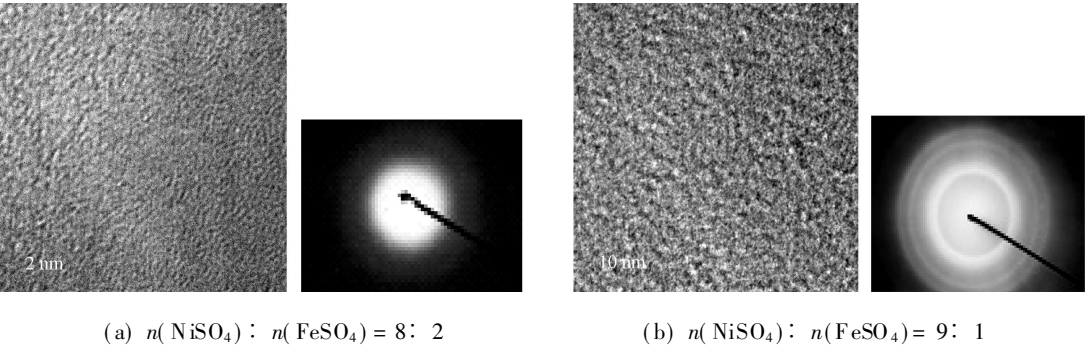


图 5 NiFeP 合金的 TEM 图和选区电子衍射

2.3 对 NiFeP 合金磁性能的影响

在  $n(\text{NiSO}_4):n(\text{FeSO}_4)$  为 7:3 时,研究镀液 pH 值对所镀 NiFeP 合金磁滞回线的影响. 根据磁滞回线可计算出样品的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 和剩余磁化强度 ( $M_r$ ) 等磁参数, 如图 6 所示. 从图 6 可知, 随着镀液 pH 值的增加, 镀层的饱和磁化强度  $M_s$  和剩余磁化强度  $M_r$  均增大, 特别是 pH 值为 9.0 的镀层, 饱和磁化强度和剩余磁化强度分别从  $11.32 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  和  $8.56 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  增加到  $33.95 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  和  $19.58 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 而矫顽力变化不大(约为  $7.96 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ). 类似地, 研究了  $n(\text{NiSO}_4):n(\text{FeSO}_4)$  对 NiFeP 合金镀层磁性能的影响, 相应的饱和磁化强度和剩余磁化强度等磁参数, 如图 7 所示. 随着  $n(\text{NiSO}_4):n(\text{FeSO}_4)$  的减小, 镀层的饱和磁化强度和剩余磁化强度分别从  $9.70 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  和  $6.77 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  增加到  $16.16 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  和  $11.7 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 而镀层的矫顽力也几乎不增加(约为  $7.46 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

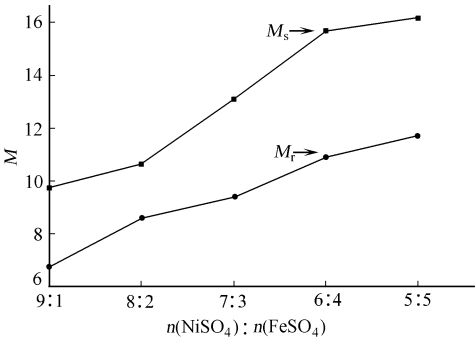
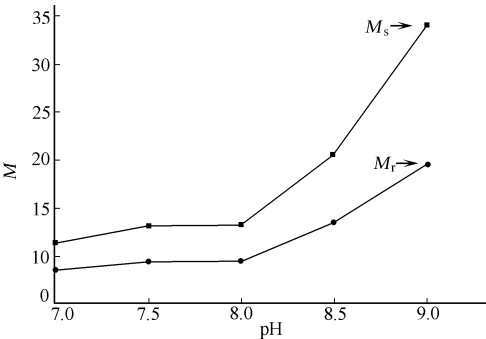


图 6 镀液 pH 值对 NiFeP 合金磁性能的影响      图 7  $n(\text{NiSO}_4):n(\text{FeSO}_4)$  对 NiFeP 合金磁性能的影响

根据磁学理论, 材料的饱和磁化强度和剩余磁化强度属材料的基本常数, 主要由材料成分决定. 单质铁和镍的饱和磁化强度分别为  $1707 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  和  $485 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ , 铁的磁矩比镍高很多. 这是由于 Fe 和 Ni 原子的 3d 未成对电子数分别为 4 个和 2 个, 因而造成 Fe 的原子磁矩比 Ni 大许多. 由于多元合金各元素原子的位置不等价, 原子磁矩就有不同的分布. 类金属元素 P 会使合金的电子结构发生变化, 进而使合金的磁矩变小; P 原子数分数越大合金的磁矩就越小, 这样饱和磁化强度和剩余磁化强度就越小. 根据前面的研究结果, 在  $n(\text{NiSO}_4):n(\text{FeSO}_4)$  为 7:3 下, 镀液 pH 值越高, 所得镀层的铁原子数分数越高, P 原子数分数越低; 在镀液 pH 值 8.0 时, 随着  $n(\text{NiSO}_4):n(\text{FeSO}_4)$  的减小( $\text{FeSO}_4$  浓度的升高), 所得镀层的铁原子数分数也增加. 因此可以认为, 铁原子数分数越高或 P 原子数分数越低的镀层(相应的镍原子数分数越低)饱和磁化强度和剩余磁化强度也越大. 王玲玲等<sup>[6,7]</sup>等研究了该合金的磁性能与镀层中 Fe 和 P 原子数分数的关系, 但没有关联合金的磁性能与沉积条件的关系. 材料的矫顽力为结构灵敏量, 掺杂、晶粒取向、晶粒尺寸等结构因素, 以及材料的表面光洁度、温度和应力等外部因素都会影响矫顽力. 上述所有的镀层结构为非晶或微晶结构, 结构基本相同, 所镀镀层厚度也基本相同, 故合金的矫顽力变化不大. 此外, 化学沉积的 NiFeP 合金的矫顽力比较大, 而采用溅射等物理法得到的非晶合金矫顽力较小. 这是因为化学镀过程有氢气产生, 镀层会吸附一定量的氢而造成应力, 而且析氢会使镀层产生缺陷. 因而, 在非晶或微晶合金中形成钉扎中心, 阻碍了磁畴的移动和翻转, 这些因素都造成其矫顽力较大.

### 3 结束语

在化学沉积 NiFeP 合金中, Fe 会随着 Ni 一起被还原共沉积, 但镀层中的 Fe 原子数分数不高, 属诱导共沉积机理。镀液 pH 值的提高有利于 Fe 的还原沉积, 但会使镀层中的 P 原子数分数稍微降低, 合金镀态均为非晶态或微晶结构。NiFeP 合金的磁性能与沉积条件密切相关, 随着镀层中铁原子数分数的增加(同时镍原子数分数降低), 镀层的饱和磁化强度和剩余磁化强度均增加。

### 参 考 文 献

- 1 Freitag W O, Mathas J S, Diguilio G. The electrodeposition of nickel-iron-phosphorus thin films for computer memory use[J]. J Electrochem Soc, 1964, 111: 35~ 39
- 2 高诚辉, 周白杨. 不同成分 NiFeP 镀层的结构和性能[J]. 中国有色金属, 1996, 6(3): 81~ 85
- 3 Gao Chenghui, Zhou Baiyang. Effects of the composition of electrodeposited Fe-Ni-P alloy on the thermostability and magnetic properties[J]. Journal of Materials Science and Technology, 1997, 13(2): 137~ 140
- 4 Schmeckenbecher A F. Chemical nickel-iron films[J]. J Electrochem Soc, 1966, 113(8): 778~ 782
- 5 Schmeckenbecher A F. NiFeP alloy by electroless deposition[J]. Plating, 1971, 58: 905~ 908
- 6 王玲玲, 赵立华, 黄桂芳, 等. 化学镀 NiFeP 及 NiFePB 合金膜的磁性[J]. 材料导报, 2001, 15(3): 65~ 67
- 7 Wang Linlin, Zhao Lihua, Huang Guifang, et al. Study of magnetic properties of NiFeP and NiFePB chemical films[J]. Materials Research and Advanced Techniques, 2002, 93(4): 298~ 302
- 8 Wang Linlin, Zhao Lihua, Huang Guifang, et al. Composition, structure and corrosion characteristics of NiFeP and NiFePB alloy deposits prepared by electroless plating[J]. Surf & Coat Tech, 2000, 126: 272~ 278
- 9 Wang Linlin, Zhao Lihua, Huang Guifang, et al. The structure and microhardness of NiFeP and NiFePB alloy deposits prepared by electroless plating[J]. Plat & Surf Fin, 2001, 127: 92~ 95
- 10 王森林, 刘汉山, 胡光辉, 等. NiFeP 合金化学镀的工艺条件及晶化行为研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2003, 42(3): 340~ 343
- 11 Wang Senlin, Wu Huihuang. The Electroless plating NiFeP alloy and its voltammetric behavior[J]. Electrochemistry, 2003, 9(3): 327~ 334
- 12 Wang Senlin. Studies of electroless plating of NiFeP alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 186(3): 372~ 376
- 13 王森林, 章 勇, 吴辉煌. 热处理对化学沉积 NiFeP 合金性能的影响[J]. 物理化学学报, 2004, 20(9): 1159~ 1162
- 14 Sridharan K, Sheppard K. Electrochemical characterization of Fe-Ni-P alloy electrodeposition[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 1198~ 1206

## The Effect of pH Value on the Composition and the Magnetic Performance of Electroless Ni-Fe-P Alloy

Wang Senlin

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

**Abstract** NiFeP alloy has been electrolessly deposited from a alkaline bath containing boric acid as a buffer agent and sodium citrate as a complexing agent. The effect of deposition parameters, such as pH value and molar ratio of NiSO<sub>4</sub>/FeSO<sub>4</sub> on the composition, the structure and the magnetic performance of the deposits was studied by EDX, XRD, TEM and VSM. In the electroless deposition of NiFeP alloy, iron can be reduced and co-deposited with nickel, but iron content in deposits does not reach high value. The mechanism of co-deposition of NiFeP alloy is the inductive co-deposition. The increase of pH value of bath favors the reduction of iron, but can decrease phosphorus content in deposits. The phosphorus content of the NiFeP deposits is high which ranges from 17.81 at% to 22.0 at%. The NiFeP alloy plated at all conditions is amorphous or microcrystallite structure. The magnetic performance of NiFeP alloy depends on the plating conditions, and the saturation magnetization and the residual magnetization of the deposit increase with the increase of the iron content in deposits.

**Keywords** electroless deposition, NiFeP alloy, pH value, structure, magnetic performance