

01,02,03

Аллотропные модификации кобальта при химическом осаждении

© А.В. Чжан^{1,3}, С.А. Подорожняк¹, В.К. Мальцев², И.Н. Краюхин¹, Г.С. Патрин^{1,2}

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Красноярский государственный аграрный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: avchz@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 марта 2020 г.

В окончательной редакции 7 июля 2020 г.

Принята к публикации 25 августа 2020 г.

Сообщается о влиянии кислотности растворов на кристаллическую структуру кобальта при его химическом осаждении. На основе структурных, магнитных исследований, а также исследований методом ядерного магнитного резонанса показано, что изменение кислотности рабочего раствора приводит к осаждению кобальта в различных аллотропных модификациях в ближайшем окружении: по типу ГПУ в области малых (до ~ 8.5) и по типу ГЦК в области больших (свыше ~ 8.5) значений pH. Формирование указанных модификаций кобальта связывается с размерными эффектами, которые вызваны уменьшением размеров его частиц при повышении pH.

Ключевые слова: тонкие магнитные пленки Co–P, химическое осаждение, ЯМР, аллотропные модификации Co.

DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50396.065

1. Введение

Технология безэлектродного или безтокового химического осаждения металлов привлекательна возможностью создавать пленки с высокой степенью однородности, а также задавать различные характеристики образцов с помощью выбора условий протекания химических реакций, например, температуры осаждения или кислотности среды восстановления. В этом отношении несомненный интерес представляет применение химической технологии для получения магнитных пленок из щелочно-гипофосфидных растворов. Наиболее известным применением такой технологии является получение кобальтовых пленок с добавкой фосфора в результате соответствующих химических реакций [1]. При небольшом содержании фосфора такие пленки обладают высокими значениями намагниченности насыщения, близкими к беспримесному кобальту [2]. Химическая технология получения пленок Co–P привлекательна также тем, что при помощи выбора условий осаждения пленок можно качественно изменять их магнитные характеристики. Например, с помощью изменения кислотности рабочих растворов можно создавать как высокоанизотропные, так и низкоанизотропные образцы, значительно отличающиеся величиной коэрцитивной силы H_C [3]. Благодаря этому химически осажденные кобальтовые пленки обладают большим потенциалом практического использования, например, для создания магнитной памяти [4,5], а также различных управляющих или считывающих устройств [6,7]. Несмотря на то, что в настоящее время существует большое количество работ,

посвященных влиянию кислотности раствора на структурные и магнитные свойства химически осажденных кобальтовых пленок [8–11], к настоящему времени отсутствуют сведения о модификациях кристаллической решетки кобальта в зависимости от размеров составляющих их кристаллитов.

В настоящей работе на основе результатов структурных и магнитных исследований, а также исследований методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показано, что изменение кислотности рабочего раствора приводит к осаждению кобальта в различных аллотропных модификациях в ближайшем окружении: по типу ГПУ в области малых (до ~ 8.5) и по типу ГЦК в области больших (свыше ~ 8.5) значений pH. Формирование указанных модификаций кобальта связывается с размерными эффектами, которые вызваны уменьшением размеров его частиц при повышении pH.

2. Технология получения образцов и методики измерений

Рабочий раствор представляет собой водный раствор сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 15 г/л, гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрацией 10 г/л и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ концентрацией 25 г/л. Требуемая величина pH задавалась добавкой щелочных реагентов, в качестве которых использовались гидрокарбонат натрия NaHCO_3 или едкий натрий NaOH различной концентрации. Значение кислотности растворов регистрировалось с помощью прибора pH-150МИ с

практической точностью ± 0.05 . Осаждение производилось при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ в магнитном поле напряженностью $H \approx 3 \text{ kOe}$ в течение трех минут на подложки из покровного стекла, подвергнутые процедурам очистки, сенсбилизации и активации, стандартным для методики химической металлизации диэлектриков [12]. Магнитное поле в процессе осаждения прикладывалось параллельно плоскости подложки. Направление легкой оси наведенной магнитной анизотропии полученных пленок совпадало с направлением приложенного магнитного поля.

Микроструктура пленок исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ HT-7700 (Hitachi), оснащенной энергодисперсионным детектором X-Flash 6T/60 (Bruker). Значения коэрцитивной силы и константы наведенной анизотропии определялись при комнатной температуре соответственно с помощью меридионального эффекта Керра и вращательного анизометра в постоянном магнитном поле напряженностью 10 kOe , приложенном параллельно плоскости пленки.

Измерения сигналов ЯМР были проведены на стандартной установке спинового эха в диапазоне $150\text{--}250 \text{ MHz}$.

3. Результаты исследований

На рис. 1 показана зависимость константы наведенной анизотропии K_U и коэрцитивной силы H_C пленок Co–P от pH растворов их осаждения.

В области малых pH ($7.2\text{--}8$) значение K_U составляет $\sim 2.5 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Повышение pH приводит к росту анизотропии, и в области $\text{pH} \sim 8.5$ K_U достигает величин $\sim 6 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Дальнейшее повышение кислотности приводит к скачкообразному падению K_U на порядок, до $5 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$. Значение H_C с повышением pH до ~ 8.5 увеличивается от $\sim 1 \text{ kOe}$ до $\sim 1.5 \text{ kOe}$, и затем, при дальнейшем росте pH, H_C практически скачком уменьшается до нескольких единиц Oe.

Как высококоэрцитивные, так и низкокоэрцитивные образцы проявляют одноосную анизотропию, демон-

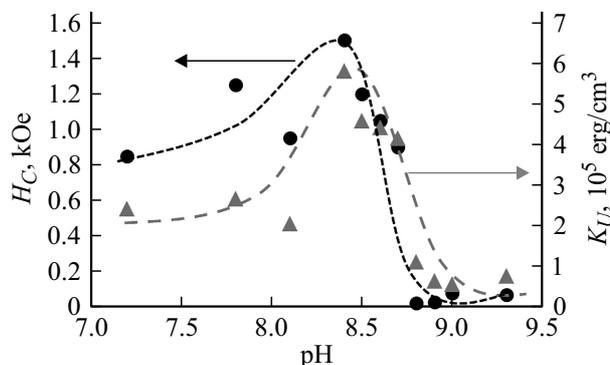


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы и константы наведенной магнитной анизотропии пленок Co–P от pH растворов осаждения.

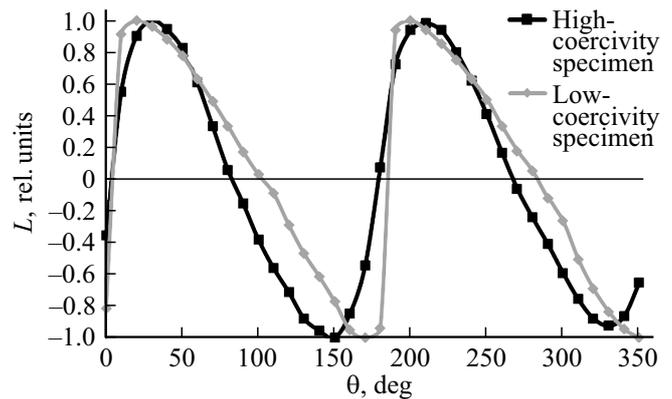


Рис. 2. Кривые вращательного момента высококоэрцитивного и низкокоэрцитивного образцов.

стрируя четыре максимума на кривых вращательного момента при вращении пленки на 360° , как показано на рис. 2. Для низкокоэрцитивных образцов резкое изменение момента вращения в области 0 и 180° , соответствующих направлению оси легкой намагничивания, связано с тем, что в этих пленках поле анизотропии НК значительно превышает величину H_C [3].

Физические механизмы наведенной анизотропии в низкокоэрцитивных и высококоэрцитивных образцах различны. В первом случае они связываются с упорядочением атомных пар [3]. Причины ее возникновения в высококоэрцитивных образцах остаются неясными и требуют дополнительных исследований.

Ранее [13] на основе результатов рентгеноструктурного анализа показано, что кристаллическая структура исследуемых образцов, осажденных при $\text{pH} < 8.5$, характеризуется наличием выраженной гексагональной фазы кобальта, что обуславливает их высокую коэрцитивную силу. Также установлено, что переход пленок в низкокоэрцитивное состояние в области $\text{pH} > 8.5$ происходит совместно со структурными изменениями. Рентгенограммы низкокоэрцитивных образцов (рис. 3) имеют вид размытого гало в районе основных пиков как ГЦК, так и ГПУ кристаллической решетки кобальта, расположенного в диапазоне $40\text{--}50^\circ$, которое характерно для нанокристаллических материалов с отсутствием дальнего порядка.

Рентгеноструктурный метод слабо чувствителен для получения информации о ближайшем окружении атомов кобальта в тонких пленках с малыми размерами зерна. Поэтому для более детального исследования таких образцов дополнительно использовался метод, основанный на анализе спектра спинового эха ядерного магнитного резонанса [14]. Известно, что амплитуда сигнала спинового эха ЯМР A_E определяется магнитной восприимчивостью образца χ , которая обратно пропорциональна величине поля магнитной анизотропии, т. е. $A_E \sim 1/H_K$.

По этой причине метод ЯМР был использован для исследования только низкоанизотропных образцов. Для определения вкладов в сигналы ЯМР от различных

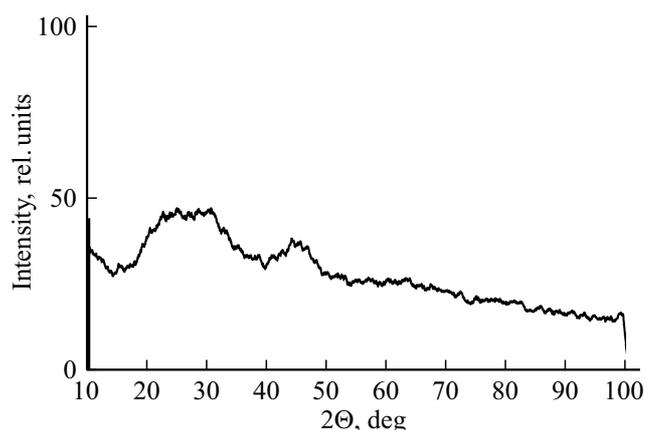


Рис. 3. Рентгенограмма низкокоэрцитивной пленки, полученной при pH ~ 8.9 .

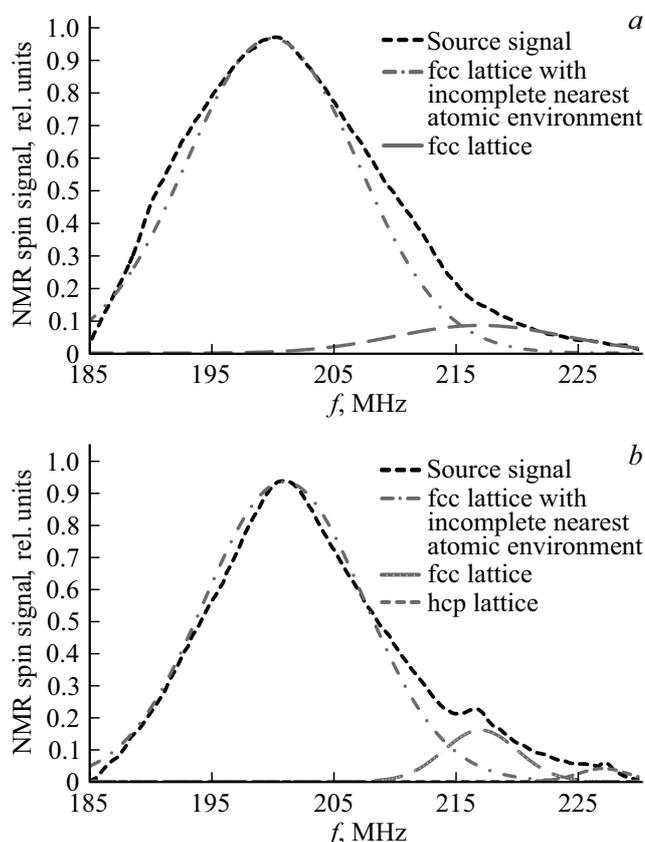


Рис. 4. Спектр спин-эха образцов, полученных при pH ~ 9.15 (a) и 8.9 (b).

структурных фаз проведено разложение интегральной кривой на составляющие в форме нормального распределения, представленные на рис. 4.

Спектры поглощения спин-эха ЯМР представляют собой широкую линию в диапазоне 185–230 MHz с размытым максимумом в районе ~ 200 MHz, спадом интенсивности сигнала до нуля в левой низкочастотной части кривой и характерными особенностями по-

глощения в правой высокочастотной части спектра. Главный максимум поглощения соответствует неполному заполнению первой координационной сферы (11 вместо 12) в ближайшем окружении атомов кобальта, сформированном в ближнем порядке по типу ГЦК. Данный эффект может наблюдаться в результате дефектов кристаллической решетки кобальта, диамагнитного замещения одного атома кобальта на атом фосфора, краевых/поверхностных эффектов, а также нескомпенсированных связей на поверхности кристаллитов. Побочные максимумы поглощения на частотах 216 и 227 MHz соответствуют высокочастотному поглощению ядрами кобальта, расположенными в ближнем порядке по типу ГЦК и ГПУ соответственно. Для образца (b) пик на частоте 216 MHz более интенсивен, а для образца (a) этот пик более размыт, что свидетельствует о большей разупорядоченности структуры ближайшего окружения атомов в варианте укладки по типу ГЦК. Также в образце (b) наблюдается дополнительный пик на частоте 227 MHz, соответствующий сигналу от ближайшего окружения атомов кобальта, уложенных по типу ГПУ.

4. Обсуждение результатов

Повышение величины водородного показателя рабочего раствора приводит к уменьшению размеров кристаллитов пленки, что хорошо проявляется на морфологии поверхности (рис. 5). Характерный размер неоднородностей, определяемый с помощью АСМ (рис. 6, a), хорошо коррелирует с изменением размеров кристаллитов, определенным с помощью ПЭМ (рис. 6, b). В том и другом случае наблюдается монотонное, близкое к линейному уменьшение размера структурных элементов с ростом pH.

Как известно, для кобальта существует взаимосвязь между размерами частиц и их кристаллической структурой, что связано с различной зависимостью свободной энергии α - и β -фаз от размеров частиц. В мелких частицах с размерами $d < 20$ nm предпочтительной является ГЦК-структура (β -фаза), для крупных частиц с $d > 40$ nm — ГПУ-структура (α -фаза), а в промежуточной области — их смесь [15,16]. Образование той или иной фазовой модификации определяется конкурирующими вкладами объемной и поверхностной энергий; соотношение между ними зависит от размера частиц, и оно различно для α - и β -фаз.

Такие особенности кобальта хорошо объясняют трансформацию кристаллической структуры его частиц в исследуемых пленках. Как следует из приведенных выше данных, пленки, полученные при низких pH, образованы крупными кристаллитами с размерами $d \sim 70$ nm, для таких частиц стабильной является α -фаза Co, что и наблюдается экспериментально. При повышении величины pH размер частиц уменьшается, и превышение значения водородного показателя ~ 8.5 приводит к неустойчивости гексагональной фазы и началу укладки атомов в структуры по типу ГЦК в ближайшем окружении кобальта. На начальном этапе перехода наблюдается смесь

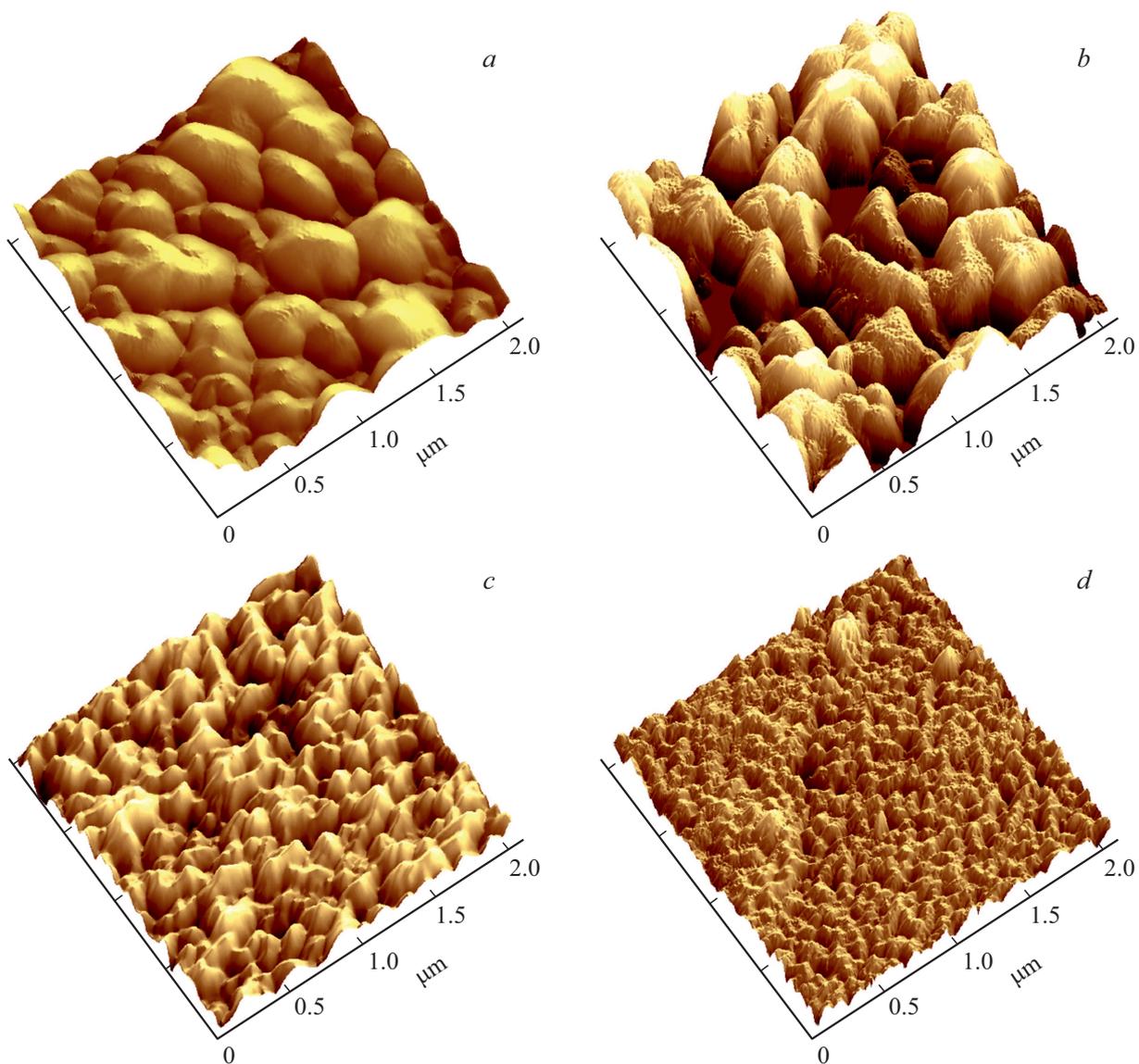


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности получаемых пленок: *a* — pH = 7.2; *b* — pH = 8.7; *c* — pH = 8.9; *d* — pH = 9.3

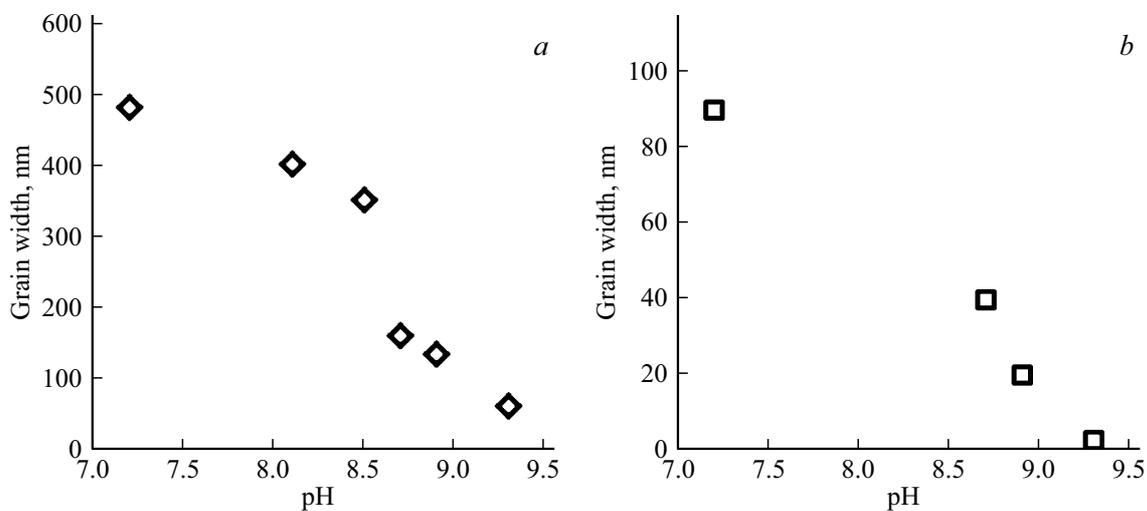


Рис. 6. Зависимости средней величины поверхностных неоднородностей по данным АСМ (*a*) и среднего размера кристаллитов по данным ПЭМ (*b*) от pH.

этих фаз с доминирующим влиянием ГПУ-кобальта, что отражается соответствующим образом на магнитных характеристиках образцов. Резкое уменьшение величины K_U в области рН ~ 8.75 указывает на то, что при такой кислотности раствора переход от α - к β -фазе завершается, и магнитные свойства пленки определяются β -фазой Со. Размытый характер перехода структуры частиц (от укладки атомов кобальта по типу ГПУ к укладке по типу ГЦК) может являться следствием разброса размеров частиц, что приводит к их фазовой неоднородности. С последующим ростом кислотности происходит угнетение α -фазы кобальта и переход основной части вещества в форму ближнего порядка по типу ГЦК с неполным окружением.

5. Заключение

Полученные результаты показывают, что уменьшение характерных размеров кристаллитов, вызванное увеличением рН растворов при химическом осаждении пленок Со–Р, приводит к аллотропным превращениям ближайшего окружения кобальта: от ГПУ в области малых (до ~ 8.5) к ГЦК в области больших (свыше ~ 8.5) рН. Такие трансформации кристаллической структуры, помимо эффектов, связанных со случайной анизотропией [13,17], отражаются на магнитных свойствах исследуемых пленок: наведенной анизотропии и коэрцитивной силе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Г. Мягкову за помощь в измерении констант наведенной магнитной анизотропии.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ, грант № 18-02-00161-а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.O. Mallory, J.B. Hajdu. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando (1990). 401 p.
- [2] A.V. Chzhan, S.A. Podorozhnyak, G.S. Patrin, R.Yu. Rudenko, V.V. Onufrienok. *J. Phys: Conf. Ser.* **1389**, 012116 (2019).
- [3] A.V. Chzhan, S.A. Podorozhnyak, M.N. Volochaev, G.S. Patrin. *EPJ Web Conf.* **185**, 03012 (2018).
- [4] E.L. Nicholson, M.R. Khan. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2342 (1986).
- [5] M. Mirzamaani, L. Romankiw, C. McGrath, J. Mahlke, N.C. Anderson. *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2813 (1988).
- [6] H. Wang, Z. Du, L. Wang, G. Yu, F. Zhu. *J. University Sci. Technology Beijing* **15**, 618 (2008).
- [7] H.-C. Wang, G.-H. Yu, J.-L. Cao, L.-J. Wang. *Sensors Actuators A* **165**, 216 (2011).
- [8] U. Admon, A. Bar-Or, D. Treves. *J. Appl. Phys.* **44** 2300 (1973).
- [9] L. Nianduan, C. Jian, L. Liangliang. *Surface Coatings Technology* **206**, 4822 (2012).
- [10] Л.А. Чеканова, Р.С. Исхаков, Г.И. Фиш, Р.Г. Хлебопрос, Н.С. Чистяков. *Письма в ЖЭТФ* **20**, 73 (1974).
- [11] А.В. Чжан, Т.Н. Патрушева, С.А. Подорожняк, В.А. Середкин, Г.Н. Бондаренко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **80**, 692 (2016).
- [12] К.М. Вансовская. *Металлические покрытия, нанесенные химическим способом*. Машиностроение, Л. (1985). 103 с.
- [13] А.В. Чжан, С.А. Подорожняк, М.Н. Волочаев, Г.Н. Бондаренко, Г.С. Патрин. *ФТТ* **59**, 1413 (2017).
- [14] В.К. Мальцев, Г.И. Фиш, В.И. Цифринович. *ФММ* **52**, 439 (1981).
- [15] H. Sato, O. Kitakami, T. Sakurai, Y. Shimada, Y. Otani, K. Fukamichi. *J. Appl. Phys.* **81**, 1858 (1997).
- [16] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka. *Phys. Rev. B* **56** 13849 (1997).
- [17] G. Herzer. In: *Handbook of Magnetic Material*. Elsevier Science B.V., North Holland (1997). P. 415.

Редактор Е.Ю. Флегонтова