

На правах рукописи



Подорожняк Сергей Александрович

Кристаллическая структура и магнитные свойства плёнок $\text{Co}_x\text{-P}_{1-x}$, полученных
в процессе химического осаждения

Специальность 2.6.5 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Красноярск 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Чжан Анатолий Владимирович

Официальные оппоненты: **Аплеснин Сергей Степанович**
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», кафедра физики, заведующий кафедрой

Мякин Сергей Владимирович
кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра теоретических основ материаловедения, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»

Защита состоится «28» февраля 2024 г. в 16 ч. 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.404.02, созданного на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Академика Киренского, 26, УЛК 112.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» и на официальном сайте университета по адресу: <https://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Карпов Игорь Васильевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Одной из актуальных научных проблем современности является получение новых магнитных материалов для функциональной микро- и наноэлектроники, а также сред для плотной записи информации. В связи с этим наблюдается особый интерес к наноструктурированным материалам из-за проявления в них новых физических явлений и необычных свойств, которые вызваны размерными эффектами. Характерный масштаб, в области которого проявляются размерные эффекты, составляет несколько нанометров, что определяется пространственным ограничением различных физических процессов внутри частиц, например, длиной свободного пробега электрона, а также различного рода взаимодействий между частицами. В настоящее время ведется интенсивный поиск как новых материалов подобного рода, так и технологий их получения.

В этом направлении несомненный интерес представляет химический метод получения магнитных плёнок, основанный на реакциях восстановления металлов из водных растворов без использования внешнего источника электрического тока. Известно, что протекание процесса химического восстановления зависит как от физических, так и от химических условий протекания реакций, например, от состава рабочего раствора, его кислотности или наличия дополнительных реагентов. Такая многофакторность требует более тщательной подготовки технологического процесса по сравнению, например, с вакуумным напылением, однако позволяет регулировать параметры получаемых плёнок в более широком диапазоне.

Особый интерес представляют кобальтсодержащие магнитные плёнки, что обусловлено, в первую очередь, высокими значениями магнитных параметров этого вещества, а также тем, что кристаллическую структуру его частиц можно трансформировать, изменяя их геометрические размеры. Известно, что кристаллиты Co могут формироваться в различном кристаллическом состоянии: в высокоанизотропном одноосном ГПУ, низкоанизотропном ГЦК, или аморфном окружении. Уникальность технологии химического осаждения состоит в том, что она позволяет получать плёнки Co_x-P_{1-x} как высокоанизотропные, так и низкоанизотропные, значительно отличающиеся величиной коэрцитивной силы.

Степень разработанности темы исследования

Возможность химического восстановления кобальта из водных растворов была открыта в 1947 году Абнером Бреннером и Грейс Риддель, и с того момента издано значительное количество работ, посвящённых как самому методу, так и различным материалам, полученным с его помощью. Благодаря этому основные принципы, лежащие в основе методики получения магнитных плёнок химическим восстановлением металлов, в целом понятны. Несмотря на это, многие вопросы, связанные с кинетикой роста кобальтовых плёнок, влиянием на свойства образцов величины водородного показателя и состава рабочих растворов, а также внешних факторов, таких как приложенное в процессе

выращивания магнитное поле, остаются невыясненными, что ограничивает возможности получения методом химического осаждения материалов с заданными магнитными свойствами.

Цель диссертационной работы

Методом химического осаждения с использованием безаммиачных растворов получить, и исследовать тонкие магнитные плёнки на основе кобальта с целью создания материалов с заданными структурными и магнитными параметрами, такими как размер зерна, величина коэрцитивной силы и одноосной магнитной анизотропии.

Задачи диссертационной работы

1. Получение наноструктурированных композитных кобальт-фосфорных плёнок на стекле методом химического осаждения из безаммиачных растворов с решением сопутствующих технологических задач, включающих выбор наиболее подходящих технологических режимов (температура рабочего раствора, его состав, процедуры подготовки подложек и т.п.).

2. Экспериментальное исследование влияния величины рН рабочих растворов на химический состав, кристаллическую структуру и размер зерна, а также на магнитные свойства плёнок $\text{Co}_x\text{-P}_{1-x}$.

3. Определение физических механизмов, определяющих коэрцитивные и анизотропные свойства плёнок $\text{Co}_x\text{-P}_{1-x}$, полученных химическим осаждением при различной кислотности рабочих растворов.

Научная новизна работы

1. Обнаружено изменение режима осаждения вещества в исследованных растворах, происходящее при $\text{pH} \sim 8,7$ и связанное с изменением химического потенциала рабочего раствора: ниже этой границы рост плёнки осуществляется преимущественно за счёт линейного роста зародышей, сформировавшихся на начальном этапе осаждения, а выше этой границы – преимущественно за счёт постоянного зародышеобразования на поверхности, что оказывает определяющее влияние на размеры частиц, структуру и свойства получаемых плёнок

2. Обнаружено проявление размерных эффектов в процессе роста плёнок при получении их из растворов с $\text{pH} < 8,7$, заключающееся в трансформации гранецентрированных кубических кристаллитов кобальта в гексагональные плотноупакованные вследствие их линейного роста, что в случае осаждения в магнитном поле формирует наведённую магнитную анизотропию с константой $K_U \sim 5 \cdot 10^5$ эрг/см³.

3. Показано, что для образцов, полученных при pH больше 8,7, в силу формирования плёнки мелкими кристаллитами, для которых характерно наличие ГЦК-фазы, свойственно формирование наведённой анизотропии, описываемой парным механизмом в рамках модели Нееля-Танигучи со значением константы наведённой магнитной анизотропии $K_U \sim 5 \cdot 10^4$ эрг/см³.

Положения, выносимые на защиту

1. Состав безаммиачного рабочего раствора, включающего сульфат кобальта, гипофосфит натрия, цитрат натрия и карбонат натрия в качестве щелочного реагента, и методика получения магнитных плёнок

на диэлектрических подложках в зависимости от pH: изотропных и анизотропных, аморфных, наноструктурированных и субмикроструктурированных, высококоэрцитивных и низкокоэрцитивных.

2. Особенности формирования кристаллической структуры плёнок при изменении pH растворов, которое вызывает изменение энергии Гиббса в процессе восстановления кобальта из раствора, что обуславливает при $\text{pH} < 8,7$ рост плёнки преимущественно за счёт линейного роста кристаллитов, а при $\text{pH} > 8,7$ – за счёт постоянного зародышеобразования на поверхности.

3. Результаты исследований роста плёнок Co-P, полученных при $\text{pH} < 8,7$ с переходом их структуры от ГЦК в ГПУ фазу за счет увеличения линейных размеров кристаллитов.

4. Результаты исследований константы наведённой магнитной анизотропии и коэрцитивной силы плёнок Co-P, полученных в области низких и высоких значений водородного показателя рабочих растворов – при $7 < \text{pH} < 8,7$ $K_U \sim 10^5$ Эрг/см³, $H_C \sim 300\text{--}1500$ Э; при $8,7 < \text{pH} < 9,2$ $K_U \sim 10^4$ Эрг/см³, $H_C \sim 50\text{--}1$ Э.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит как в описании процесса химического осаждения с позиций химической кинетики, так и в раскрытии механизмов изменения размеров структурных элементов, а также коэрцитивной силы и наведённой анизотропии в плёнках, полученных при различных значениях pH.

Предложены практические рекомендации по выбору технологических режимов получения методом химического осаждения наноструктурированных и аморфных кобальтсодержащих магнитных плёнок, позволяющие регулировать процессы структурообразования и свойства композитных покрытий. Разработанный метод применим для осаждения покрытий на поверхности простой и сложной формы, устойчивых к водной слабокислотной и слабощелочной среде, в том числе на микро- и нанопорошки. Полученные магнитные плёнки могут быть использованы в промышленности для создания элементов микро- и наноэлектроники, устройств хранения и записи информации, а также в СВЧ-технологии для магнитоуправляемых фильтров и подобных устройств.

Научная часть диссертационной работы используется в Сибирском федеральном университете в ходе проведения лекций и практических работ студентов бакалавриата и магистратуры в рамках освоения дисциплин «Физико-химические основы технологии электронных средств», «Основы технологии электронной компонентной базы» и «Микро- и нанотехнологии». Также результаты диссертации используются в научно-исследовательской и производственной практике АО «НПП «Радиосвязь».

Методология и методы исследования

Методологической основой диссертационного исследования является совокупность экспериментальных методов, используемых для решения поставленных задач. При этом для комплексных исследований физических

свойств материалов используются как промышленные, так и изготовленные в лаборатории оригинальные установки.

Получение образцов осуществлялось на термостабилизированной кипением воды водяной бане, опционально оснащаемой системой с напряжённостью поля $H \sim 3$ кЭ, созданной на базе постоянных магнитов.

Методы исследования включают в себя: рентгеноструктурный анализ образцов на дифрактометре Дрон-3 (Cu- α); pH-метрия рабочих растворов при помощи прибора pH-150МИ; просвечивающая электронная микроскопия и исследования элементного состава образцов на HT-7700 (Hitachi), оснащённом энергодисперсионным детектором X-Flash 6T/60 (Bruker); вращательный анизометр с постоянным магнитным полем напряжённостью до 10 кЭ; магнитооптический стенд для определения меридионального эффекта Керра; установка спинового эха с диапазоном 150–250 МГц; вибрационный магнетометр; СКВИД-магнетометр; магнитооптическая установка NanoМОКЕ; АСМ-методика; рентгено-флуоресцентная спектрометрия.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием как современных, так и проверенных временем методов исследования, согласованностью модельных расчетов с экспериментальными данными, неоднократной воспроизводимостью наблюдаемых эффектов, а также широкой апробацией работ.

Апробация результатов

Основные результаты обсуждались и докладывались на Московском международном форуме по магнетизму (MISM-2017, Москва), VI и VII Евро-Азиатском симпозиуме «Trends in MAGnetism» (EASTMAG- 2016, г. Красноярск, EASTMAG-2019, г. Екатеринбург), Междисциплинарном международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-21, 2018, г. Ростов-на-Дону), VII и VIII Байкальской международной конференции «Магнитные Материалы. Новые технологии» (VICMM-2016, VICMM-2018, г. Иркутск), Международной конференции по электронике и микроэлектронике (ЭиМ СВЧ-2016, г. Санкт-Петербург); Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа-2020», г. Уфа; XXIV Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах», Москва, 2021 г.

По результатам диссертации имеется два акта внедрения. Основные результаты диссертации опубликованы в 9 научных работах в изданиях, входящих в базу данных Scopus. Получен патент № 2630162 «Способ получения аморфных пленок Co-P на диэлектрической подложке». Список данных работ приведён в конце автореферата.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, включающего работы, написанные соискателем лично и в соавторстве, а также двух приложений. Текст диссертации изложен на 130 страницах, содержит 45 рисунков, 39 формул, 9 таблиц, библиография включает 121 источник. В приложениях на 10 страницах приведены свидетельства о защите результатов интеллектуальной деятельности, а именно патент и акты о внедрении и использовании результатов диссертационной работы.

Основное содержание работы

В главе 1 приведён литературный обзор и описание наиболее распространённых методов получения кобальтовых плёнок, а также краткая характеристика нанокристаллических и аморфных материалов. Указаны особенности вакуумных и «мокрых» методов получения кобальтовых плёнок с анализом литературы по данному вопросу. Основной акцент сделан на анализе метода химического осаждения, представляющегося недооценённым в силу недостаточной изученности, обусловленной большим относительно других методов количеством факторов, как действующих независимо, так и влияющих друг на друга. Показано, что метод химического осаждения в силу большого числа и многообразия факторов эксперимента можно рассматривать как семейство родственных методов, имеющих как сходные черты, так и различия, чем могут быть объяснены некоторые противоречия в литературных данных. Также отмечена недостаточная проработка в изученной литературе термодинамических и химических аспектов формирования кобальт-фосфорных плёнок методом химического осаждения, в частности, влияние рН на состав, структуру и свойства получаемых плёнок. В силу этого, изучение метода химического осаждения с применением современного оборудования на сегодняшний день представляется актуальной научной задачей.

В главе 2 изложена технологическая составляющая диссертационной работы, а именно приведено обоснование компонентов разработанного безаммиачного рабочего раствора, описание процедур предварительной подготовки подложек, приготовления рабочего раствора, выбора щелочного реагента, организации и оснащении технологического процесса получения плёнок. Помимо этого, в этой главе приведён анализ реакции химического восстановления кобальта в зависимости от рН на базе общих представлений о химической кинетике протекающих процессов, а также представлены данные о методах исследования полученных образцов и применяемом оборудовании.

Глава 3 посвящена практическому изучению зависимости между технологическим режимом получения плёнок, их составом (содержанием фосфора), параметрами поверхности и кристаллической структурой.

Множественные результаты анализа полученных плёнок дают возможность сделать заключение, что одним из наиболее влияющих и при этом наиболее легко контролируемых технологических факторов получения образцов методом химического осаждения является величина рН рабочего раствора. При рН ниже определённого значения в районе 8,7 осаждаются поликристаллические плёнки с ГПУ-кристаллической структурой, в то время как при рН свыше 8,8 плёнки состоят по большей части из ГЦК-нанокристаллов и вещества с ГЦК-подобным ближайшим окружением.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии электронограммы и рентгенограммы, представленные на рисунке 1 показывают качественные различия этих двух типов образцов

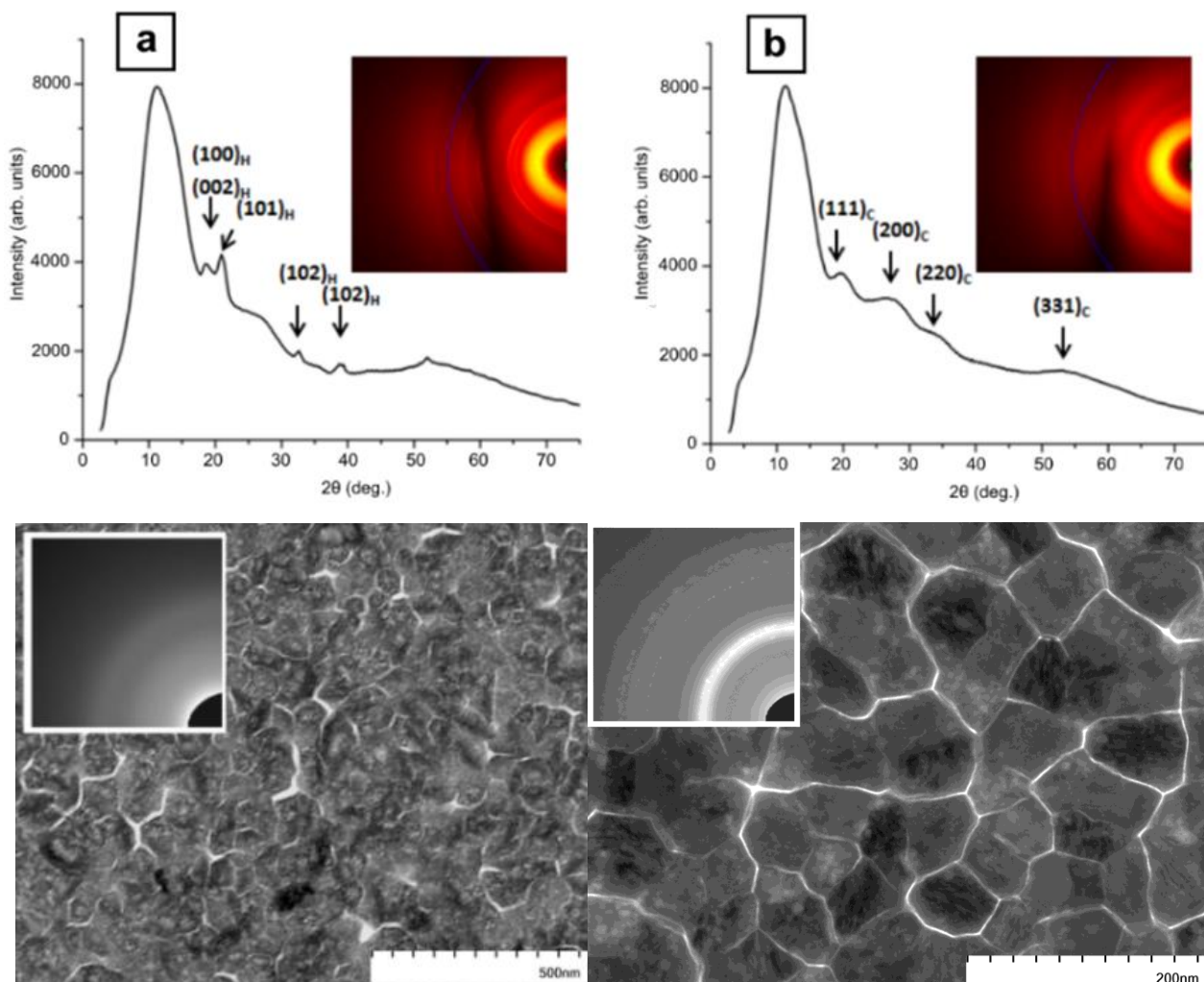


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения, электронограммы и дифрактограммы субмикрористаллического $\text{Co}_{0,973}\text{-P}_{0,027}$ (рН получения 8,4) (а) и рентгеноаморфного/нанокристаллического (б) $\text{Co}_{0,971}\text{-P}_{0,029}$ (рН получения 8,8) образцов

Для получения данных о структуре ближайшего окружения кобальта был проведён ЯМР-анализ образцов, результат которого представлен на рисунке 2

Как видно из данных изображений, с ростом рН происходит подавление ГПУ-кристаллической решётки и возрастание доли вещества с ближайшим окружением по типу ГЦК с одной нескомпенсированной связью. Это может быть интерпретировано как влияние дефектов кристаллической решетки кобальта, диамагнитного замещения одного атома кобальта на атом фосфора, краевых/поверхностных эффектов, а также нескомпенсированных связей на поверхности кристаллитов.

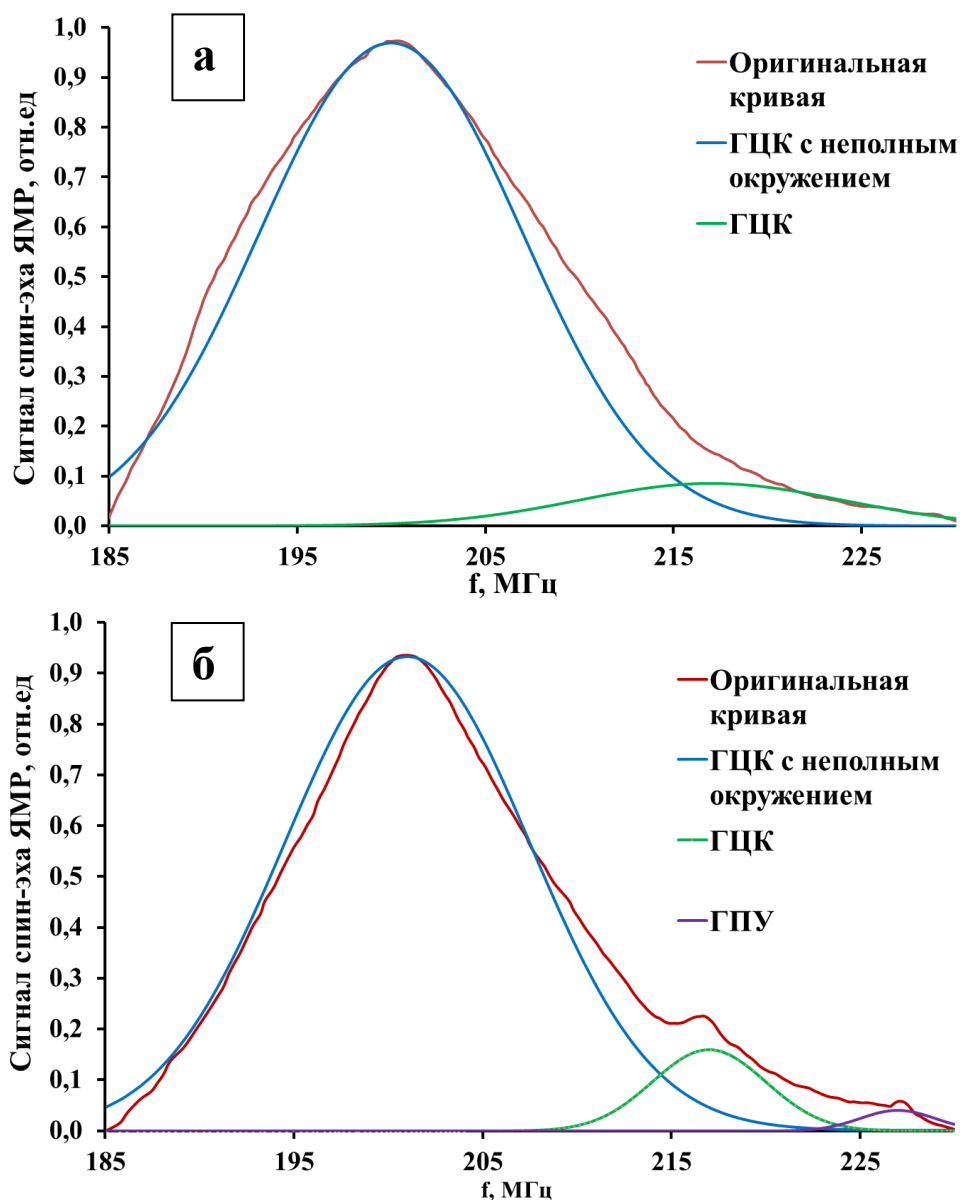


Рисунок 2 – Спектр спин-эха образцов, полученных при $\text{pH} \approx 9,15$ (а) и $8,9$ (б)

На рисунке 3 показаны АСМ-изображения поверхности плёнок Co со средней толщиной ~ 80 нм, полученных при различных pH . Они имеют специфический вид и представляются чередующимися выпуклыми неоднородностями, чьё появление может быть обусловлено спецификой роста плёнки из жидкой фазы: сопутствующими друг другу процессами зародышеобразования и ростом уже сформировавшихся зародышей.

Из анализа представленных изображений следует вывод, что размер поверхностных неоднородностей уменьшается с ростом величины pH . На рисунке 4 приведены зависимости от pH среднего размера кристаллитов и поверхностных неоднородностей, полученные из анализа ПЭМ- и АСМ-изображений соответственно. Оба рассматриваемых параметра имеют схожую зависимость от pH : монотонное уменьшение с ростом значения водородного показателя.

За изменение размеров кристаллитов от величины рН может отвечать механизм, связанный с термодинамическими причинами и подразумевающий, что рост величины рН вызывает изменение энергии Гиббса ΔG системы восстановления кобальта из раствора, что приводит как к уменьшению критического размера зародыша, так и к росту скорости зародышеобразования.

Качественно зависимость ΔG от рН выглядит следующим образом. Так, с учётом указанных выше компонентов раствора, кобальт может находиться в ионизированной форме Co^{+2} , а также в следующих соединениях: сульфат кобальта $CoSO_4$, цитраты кобальта CoH_2Cit^+ , $CoHCit$, $CoCit^-$ (где цитрат Cit – лиганд формы $C_3H_5O_7^{-3}$, кислотный остаток лимонной кислоты). Переход кобальта между соединениями подчиняется величине рН раствора и с ростом величины водородного показателя осуществляется по следующей цепочке:

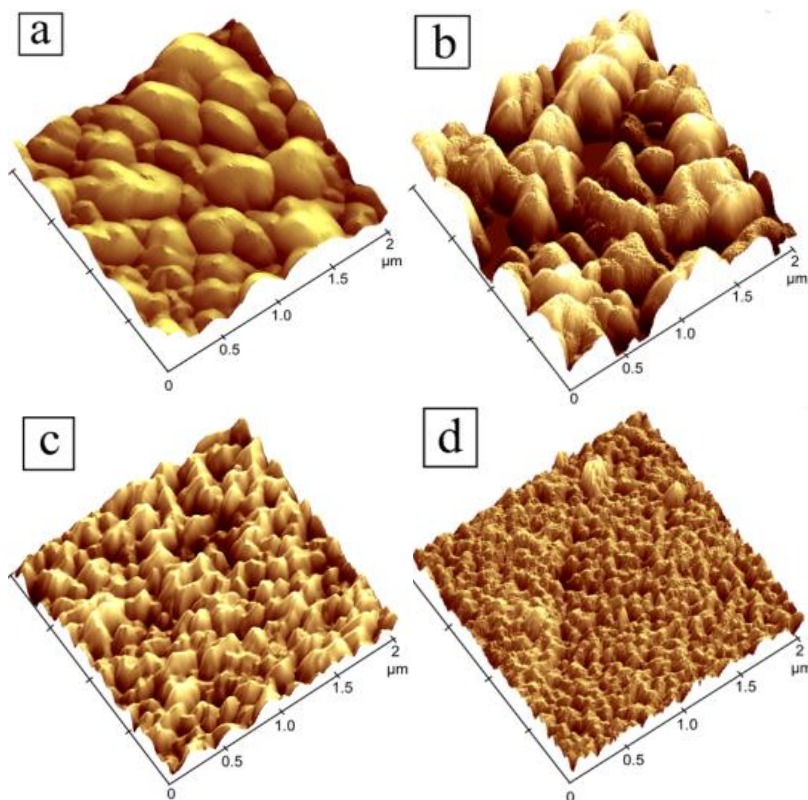


Рисунок 3 – АСМ-изображения поверхности получаемых плёнок:

а – рН=7,2; б – рН=8,7; в – рН=8,9;
д – рН=9,3

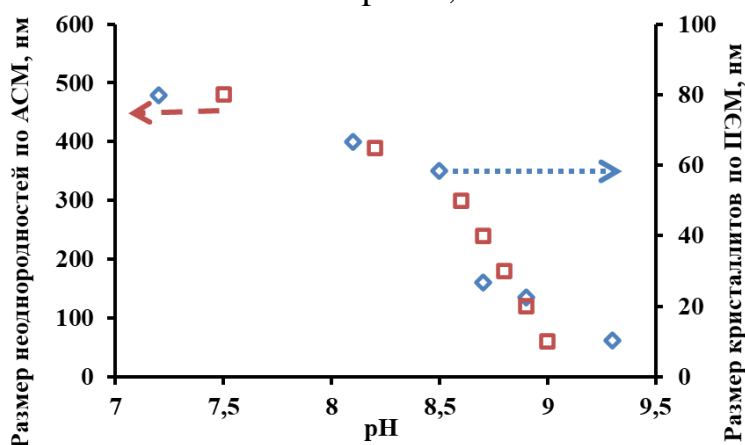


Рисунок 4 – Зависимости размеров кристаллитов и поверхностных неоднородностей плёнок от величины рН получения

С ростом значения водородного показателя кобальт связывается всё более устойчивыми комплексными соединениями, что приводит к уменьшению числа свободных ионов кобальта, восстанавливающихся по реакции:



Это приводит к уменьшению величины электродного потенциала согласно уравнению Нернста:

$$E \propto E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[Co^{2+}], \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура протекания процесса; F – постоянная Фарадея; n – количество электронов, участвующих в реакции восстановления; $E_0 = -0,277$ В – стандартный электродный потенциал кобальта.

С учётом тенденции связывания ионов кобальта в комплексных соединениях с ростом рН концентрация диссоциированных ионов кобальта, требуемых для осуществления реакции (2), также падает. Следовательно, компонент $\ln[Co^{2+}]$ в уравнении (3) также склонен к уменьшению величины, что в итоге приводит к уменьшению электродного потенциала в абсолютных значениях, но к росту по модулю.

Изменение свободной энергии Гиббса для электрохимических процессов, к которым можно отнести восстановление кобальта по формуле (2), связано с электродным потенциалом следующим образом:

$$\Delta G = -nFE \quad (4)$$

Таким образом, повышение рН рабочего раствора приводит к увеличению ΔG , оказывающей, в свою очередь, определяющее значение на термодинамику образования новой фазы и роста кобальтовых плёнок в целом. Так, с увеличением ΔG происходит как уменьшение критического размера зародыша (5), так и рост скорости зародышеобразования (6).

$$r_k = \frac{2\sigma}{\Delta G}, \quad (5)$$

где r_k – критический радиус зародышеобразования; σ – поверхностное натяжение на границе раздела фазы формирующегося кристаллита и окружающей среды.

$$J = ave^{-\frac{U_S}{kT}} \cdot e^{-\frac{4a\sigma^2}{kT\Delta G}}, \quad (6)$$

где U_S – энергия активации поверхностной диффузии; $ave^{-\frac{U_S}{kT}}$ – скорость присоединения частиц к периметру зародыша.

Таким образом, с учётом того, что рост кобальта в плёнке осуществляется за счёт протекания двух процессов – образования зародышей кристаллов размером не меньше критического и линейного роста ранее сформировавшихся зародышей, – можно сделать вывод, что величина водородного показателя раствора определяет баланс между этими процессами. При определённых значениях величины водородного показателя в росте плёнки начинает доминировать один из двух механизмов роста:

- доминирование линейного роста образовавшихся на начальном этапе осаждения частиц с образованием в итоге крупных кристаллитов с ГПУ-структурой;

- доминирование процессов зародышеобразования, когда плёнка формируется преимущественно за счёт постоянного зародышеобразования малых частиц на поверхности. Это отсекает сформировавшиеся на предыдущих этапах частицы от рабочего раствора, что препятствует их дальнейшему росту. В совокупности это приводит к формированию плёнок с малыми размерами частиц со структурой ГЦК в ближайшем окружении.

В совокупности, указанные механизмы формирования вещества приводят к тому, что технологический процесс получения кобальтовых плёнок с теми или иными параметрами структуры может быть изображён в виде, приведённом на рисунке 5.

Помимо уменьшения размеров структурных элементов и смены типа кристаллической решётки увеличение рН раствора осаждения приводит к росту концентрации фосфора, что показано на рисунке 6.

Как видно из представленных данных, в ряду рН концентрация фосфора возрастает, однако в районе рН > 8,8–8,9 наблюдается ускорение, которое может быть связано с большей склонностью фосфора ко

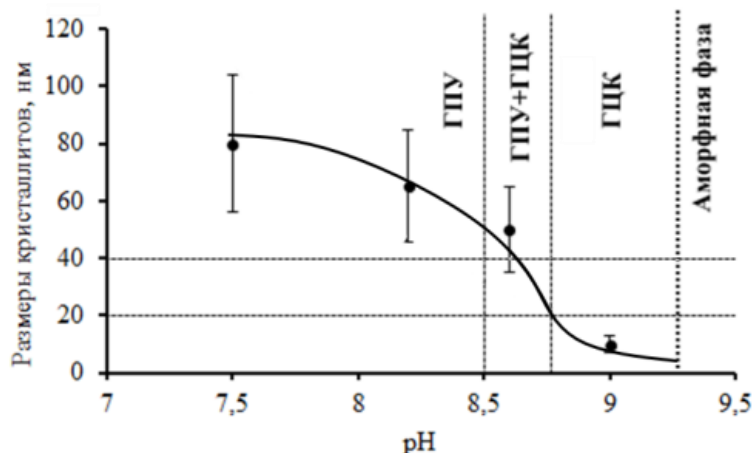


Рисунок 5 – Схема, иллюстрирующая зависимость размера кристаллитов кобальта при химическом осаждении и доминирующего типа кристаллической решётки от величины рН рабочего раствора

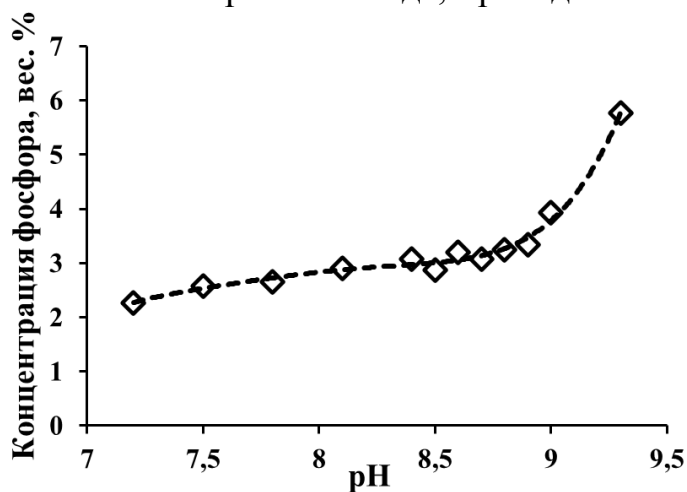


Рисунок 6 – Зависимость концентрации фосфора в плёнках от рН

внедрению в ГЦК кристаллическую решётку, которая начинает доминировать именно в этом районе величин водородного показателя. В области $pH < 8,8$ концентрация фосфора растёт незначительно, что указывает на то, что фосфор как аморфизатор не является фактором, единственно определяющим уменьшение размеров структурных элементов плёнок.

Для определения локализации фосфора был произведён элементный ПЭМ-анализ. На рисунке 7 показаны распределения интенсивностей характеристических излучений кобальта и фосфора, нормированных на максимум интенсивности излучения кобальта.

Распределения показывают, что указанные элементы распределены в плёнке равномерно (за вычетом мест её разрыва) без локализации фосфора в межзёренном пространстве для плёнки, полученной при $pH \sim 9,4$.

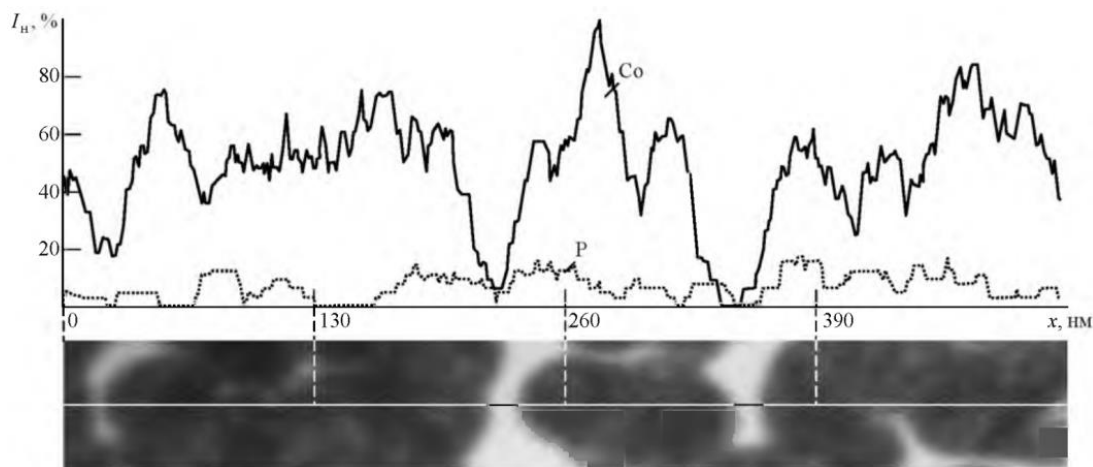


Рисунок 7 – Интенсивность распределения кобальта и фосфора по Co-P плёнке

В четвёртой главе представлены результаты исследований наведённой магнитной анизотропии (НМА) плёнок Co-P, полученных при разных pH , а также проведён анализ изменения их коэрцитивных свойств.

На рисунке 8 приведены зависимости коэрцитивной силы и константы наведённой магнитной анизотропии от величины pH получения плёнок.

Как видно из представленного рисунка, в ряду pH от 7,2 до 9,3 можно выделить две особые области, характеризующиеся осаждением в них плёнок с качественно различающимися магнитными параметрами. Так, изменение pH рабочих растворов от 7,2 до 8,7 приводит к росту значения константы наведённой магнитной анизотропии K_U от $2,5 \cdot 10^5$ Эрг/см³ до

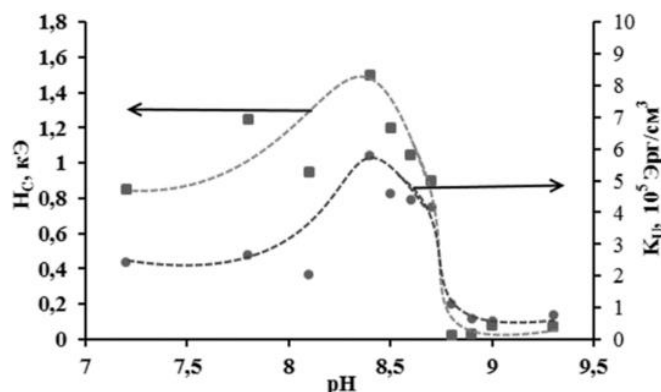
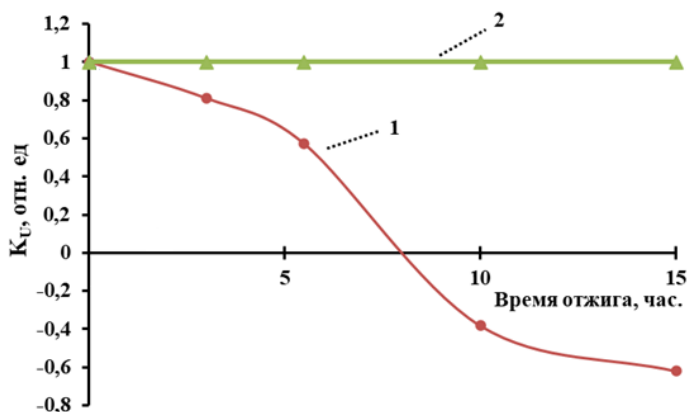


Рисунок 8 – Зависимость K_U и H_c от кислотности растворов

$6 \cdot 10^5$ Эрг/см³, а при дальнейшем повышении величины водородного показателя наблюдается скачкообразное падение до $5 \cdot 10^4$ Эрг/см³. Аналогичным образом изменяется коэрцитивная сила H_C ; вначале она растёт от 700 Э до 1,5 кЭ, а затем падает до единиц Э. Это является прямым следствием различия в микроструктуре образцов, о чём подробно говорилось в третьей главе: плёнкам с ГПУ кристаллической решёткой свойственны высокие значения константы наведённой магнитной анизотропии и коэрцитивной силы, в то время как образцам с доминирующей ГЦК-образной кристаллической решёткой – низкие значения K_U и H_C .

Кроме разницы в абсолютных значениях, различие между константами НМА для плёнок, полученных при разных рН, проявляется на качественном уровне по результатам термомагнитного отжига. Как показано на рисунке 9, значение K_U высокоанизотропных плёнок, полученных при низких рН, не меняет своей величины и направления в течение всего отжига даже при температуре 300 °С, в то время как образцы, полученные при высоких рН, при 100 °С меняют ориентацию оси лёгкого намагничивания за 15 часов.



1 – низкокоэрцитивная плёнка Co-P, отжиг при 100 °С;

2 – высококоэрцитивная плёнка Co-P, отжиг при 300 °С.

Рисунок 9 – Зависимость константы наведённой анизотропии от времени отжига при термомагнитном отжиге.

Напряжённость магнитного поля – 2 кЭ

Качественно отличающееся поведение намагниченности образцов, полученных при разных рН, даёт основания считать, что возникновение НМА в данных образцах обусловлено разными причинами.

Релаксационный характер изменения поля анизотропии в нанокристаллических плёнках указывает на то, что причиной возникновения в них наведенной анизотропии являются процессы направленного упорядочения, которые протекают диффузионным образом. Температурные изменения времени релаксации наведенной анизотропии K_U подчиняются активационному закону Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_A/kT), \quad (7)$$

где E_A – энергия активации; k – постоянная Больцмана; τ_0 – константа, определяющая время релаксации при бесконечно высокой температуре.

В плёнке Co-P при комнатной температуре значение $\tau \sim 1200$ суток, как следует из экстраполяции, приведённой на рисунке 10. При $T = 100^\circ\text{C}$ $\tau \sim 6,5$ часов, как следует из рисунка 9. Отсюда можно установить, что $E_A \sim 1,1$ эВ.

Найденное значение энергии активации – $E_A \sim 1,1$ эВ, является типичным для диффузии атомов при наличии в решётке точечных дефектов, в качестве которых могут быть вакансии, либо примеси. Наличие вакансий вызывает возможность перераспределения пар магнитных ионов, энергия которых зависит от их ориентации относительно направления спонтанного магнитного момента и хорошо объясняется в модели парного упорядочения Нееля–Танигучи.

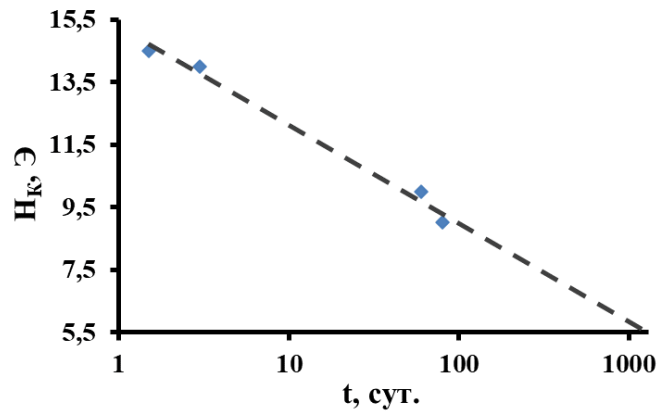


Рисунок 10 – Изменение величины поля анизотропии низкокоэрцитивной Co-P плёнки при выдержке в магнитном поле напряжённостью ~ 2 кЭ при комнатной температуре

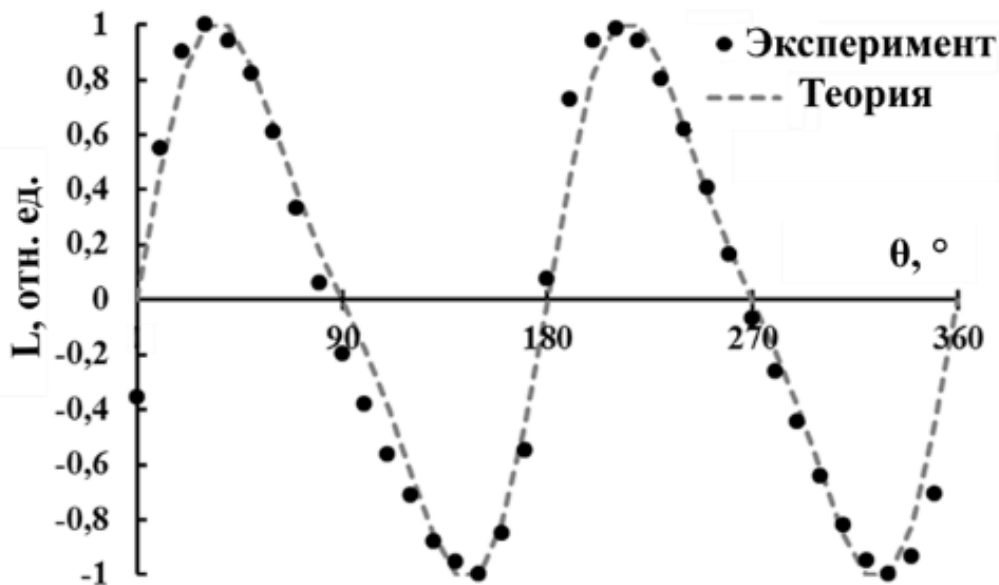


Рисунок 11 – Угловая зависимость вращательного момента плёнки $\text{Co}_{0,96}\text{-P}_{0,04}$, полученной при pH 7,2

Для высококоэрцитивной плёнки $\text{Co}_{0,96}\text{-P}_{0,04}$ была снята кривая зависимости вращательного момента $L(\theta)$, приведённая на рисунке 11. Данная зависимость находится в хорошем согласии с теоретической кривой, определяемая для НМА массивного поликристаллического Co¹:

$$L(\theta) = (0,434K_1 + 0,592K_2) \sin 2\theta + 0,147 \sin 4\theta \quad (8)$$

¹ C.D. Graham, Jr. J. Phys. Soc. Japan. 16 (1961) 1481.

где θ – угол между направлением магнитного поля и легкой осью намагничивания; $K_1 = 4,53 \cdot 10^6$ Эрг/см³ и $K_2 = 1,44 \cdot 10^6$ Эрг/см³ – первая и вторая константы анизотропии гексагонального Со.

Появление НМА в массивном Со объясняется тем, что магнитное поле способствует преимущественной ориентации плоскостей ГПУ Со, которые образуются в результате полиморфных превращений из случайно ориентированных ГЦК плоскостей типа (111) в точке фазового перехода от α - к β -фазе при температуре 420 °С.

В случае химического осаждения возникновение НМА в высококоэрцитивных плёнках Со-Р связывается с модификацией решётки Со от ГЦК к ГПУ в процессе роста кристаллитов в магнитном поле. На начальном этапе осаждения плёнки вследствие малых размеров кристаллитов преимущественной фазой Со является ГЦК. В дальнейшем в процессе роста плёнки вследствие роста кристаллитов энергетически выгодной становится фаза ГПУ. Таким образом, в процессе роста плёнки происходит полиморфный переход кристаллитов Со из кубической в гексагональную фазу. В отсутствие магнитного поля при получении образца выбор одного из четырёх кристаллографических направлений [111], вдоль которых происходит формирование оси c , соответствующей кристаллографической плоскости [100] гексагонального кристалла, происходит случайным образом, что обуславливает магнитную изотропность подобных плёнок. Однако при наложении магнитного поля в момент перехода Со от ГЦК к ГПУ выбор направления оси c кристаллитов будет происходить не случайно, а в близком к направлению приложенного магнитного поля, как показано на рисунке 12.

Такой механизм образования НМА подтверждается угловой зависимостью вращательного момента, которая наблюдается в эксперименте (рисунок 11).

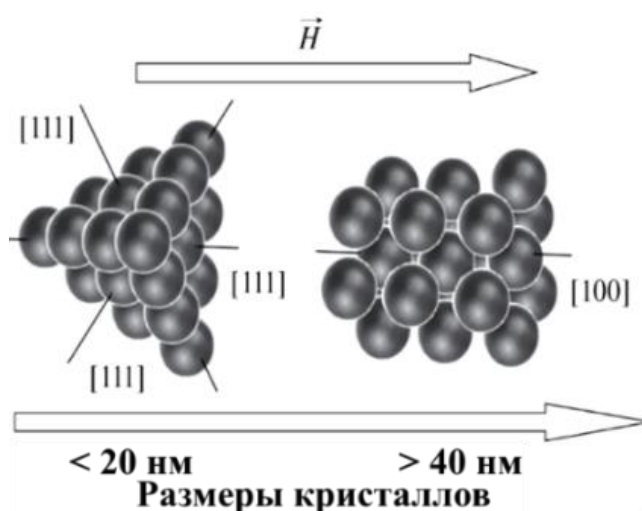


Рисунок 12 – Трансформация ГЦК кристаллической решётки кобальта в ГПУ решётку при росте кристаллов в магнитном поле

Заключение

По итогам проведённого исследования можно сформулировать следующие общие выводы:

1. Разработан, описан и обоснован безаммиачный состав рабочего раствора, на базе которого были получены основные образцы кобальт-фосфорных плёнок, включающий: сульфат кобальта ~10 г/л, гипофосфит натрия в концентрации ~7,5–15 г/л, цитрат натрия в концентрации ~20–30 г/л и карбонат натрия в качестве щелочного реагента.

2. Описана методика предварительной подготовки подложек, приготовления рабочего раствора и организации эксперимента по получению образцов.

3. Приведены общие представления о зависимости сопровождающих химическое осаждение кобальта основных химических реакций от величины водородного показателя рабочего раствора.

4. Установлены характерные области рН: область низких $\leq 8,7$, при которых осаждаются плёнки с ГПУ кристаллической структурой, и высоких рН $\geq 8,9$ – плёнки с ГЦК кристаллической структурой кристаллов кобальта; дальнейшее увеличение рН приводит к аморфизации структуры.

5. При рН $\leq 8,7$ рост кобальтовых плёнок при химическом осаждении осуществляется преимущественно за счёт увеличения размеров образовавшихся на начальном этапе относительно крупноразмерных зародышей кобальта. Это приводит к образованию плёнок с чёткими ГПУ-рефлексами по данным рентгеноструктурного анализа и крупными размерами кристаллитов.

6. При рН $\geq 8,8$ рост кобальтовых плёнок при химическом осаждении осуществляется преимущественно за счёт постоянного зародышеобразования на поверхности, что препятствует увеличению размерности кристаллитов. Это приводит к образованию нанокристаллических и рентгеноаморфных плёнок.

7. Установлено, что при получении кобальтовых плёнок из рабочих растворов с рН от 7,2 до 9,3 можно выделить две характерные области значений водородного показателя, внутри которых формируются плёнки, отличающиеся природой формирования наведённой анизотропии:

А) В плёнках, полученных при рН от 7,2 до 8,7, образование наведённой анизотропии связывается с изменением решетки Со от ГЦК в ГПУ структуру при росте плёнки в магнитном поле;

Б) в плёнках, полученных в области рН $\geq 8,8$, возникновение наведённой магнитной анизотропии связано с упорядочением пар магнитных ионов и объясняется в рамках модели парного упорядочения Нееля–Танигучи.

8. Показано, что определяющим механизмом, вызывающим аномальные изменения коэрцитивной силы плёнок Со-Р в области рН ~ 8,7, является полиморфный переход кристаллической структуры Со от ГЦК к ГПУ.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Chzhan, A. V. Effect of Crystal Size on the Crystalline Structure and Magnetic Properties of Cobalt Films Obtained via Chemical Deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, S. A. Gromilov, G. S. Patrin, J. M. Moroz // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2022. – Vol. 86, Iss. 5. – P. 614–617. (Scopus)

2. Chzhan, A. V. Induced magnetic anisotropy of Co-P thin films obtained by electroless deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, S. M. Zharkov, S. A. Gromilov, G. S. Patrin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 537, Iss. 1. – P. 168129. (Scopus)

3. Chzhan, A. V. Allotropic Modifications of Cobalt upon Chemical Deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, V. K. Maltsev, I. N. Krayukhin, G. S. Patrin // Physics of the Solid State. – 2021. – Vol. 63, Iss. 1. – P. 42–46. (Scopus)

4. Chzhan, A. V. Structural changes of Co caused a change of the solution pH during chemical deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, V. K. Maltsev, I. N. Krayukhin, G. S. Patrin, I. Yu. Sakash // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2020. – Vol. 13, Iss. 4. – P. 451–458. (Scopus)

5. Chzhan, A. V. Thickness dependences of coercivity in three layer films obtained by chemical deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, A. N. Shahov, D. A. Velikanov, G. S. Patrin // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1389. – P. 012118. (Scopus)

6. Chzhan, A. V. Influence of solution acidity on growth kinetics, structure and magnetic properties of Co-P films, obtained by chemical deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, G. S. Patrin, R. Yu. Rudenko, V. V. Onufrienok // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1389. – P. 012116. (Scopus)

7. Chzhan, A. V. On Nature of the Induced Anisotropy in the Chemically Deposited Co-P Films / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, M. N. Volochaev, G. S. Patrin // EPJ Web of Conferences. – 2018. – Vol. 185. – P. 03012. (Scopus)

8. Chzhan, A. V. Effect of the pH of Solutions on the Coercivity and Microstructure of Chemically Deposited CoP Films / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, M. N. Volochaev, G. N. Bondarenko, G. S. Patrin // Physics of the Solid State. – 2017. – Vol. 59, Iss. 7. – P. 1440–1445. (Scopus)

9. Chzhan, A. V. Effect of Alkali Reagents on the Crystal Structure of Chemically Deposited CoP Films / A. V. Chzhan, T. N. Patrusheva, S. A. Podorozhnyak, V. A. Seregin, G. N. Bondarenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: physics. – 2016. – Vol. 80, Iss. 6. – P. 692–694. (Scopus)

10. Патент № RU 2630162 Российская Федерация, МПК C23C18/18, C23C18/32, C23C18/36. Способ получения аморфных пленок Co-P на диэлектрической подложке : № RU 2630162: заявл. 19.10.2016 : опубл. 05.09.2017 / Патрин Г. С., Подорожняк С. А., Чжан А. В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук». – 6 с.

Помимо указанных статей, материалы диссертации опубликованы в 10 тезисах докладов на конференциях, перечисленных в разделе «Апробация работы»