

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский федеральный университет»

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

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

Красноярск 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Методы получения наноструктурированных магнитных плёнок на основе кобальта.....	22
1.1 Характеристика нанокристаллических материалов	22
1.2 Вакуумные методы получения кобальтсодержащих наноструктурированных магнитных плёнок.....	23
1.3 Метод электрохимического осаждения.....	25
1.4 Метод химического осаждения	27
Выводы по главе.....	40
Глава 2 Технологические аспекты получения и исследования образцов	42
2.1 Разработка состава рабочего раствора.....	42
2.2 Предварительная подготовка подложек	44
2.3 Приготовление рабочего раствора и организация эксперимента	47
2.6 Методы исследования параметров плёнок.....	52
2.4 Общие представления о химических реакциях в процессе осаждения кобальт-фосфорных плёнок	54
2.5 Подбор и обоснование выбора щелочного реагента для рабочего раствора.....	62
Выводы по главе.....	65
Глава 3 Влияние pH раствора получения кобальт-фосфорных плёнок при химическом осаждении на их химический состав и кристаллическую структуру	66
3.1 Исследование кристаллической структуры образцов	66
3.2 Морфология поверхности плёнок, полученных при химическом осаждении, и её зависимость от pH растворов.....	78

3.3 Модельные представления фазовых изменений Co, вызванных размерными эффектами.....	82
Выводы по главе.....	88
Глава 4 Влияние pH раствора получения кобальт-фосфорных плёнок при химическом осаждении на их коэрцитивную силу и магнитную анизотропию	89
4.1 Влияние щелочного реагента и pH получения плёнок на их коэрцитивную силу	89
4.2 Влияние pH получения плёнок на наведённую магнитную анизотропию	93
4.3 Природа наведённой анизотропии плёнок Co-P, полученных в области малых pH	97
4.4 Природа анизотропии плёнок, полученных в области больших pH .	106
4.5 Причины изменения коэрцитивной силы плёнок Co-P в зависимости от pH растворов.....	110
Выводы по главе.....	112
Заключение	113
Список литературы	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А Документы о защите результатов интеллектуальной деятельности	131
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акты о внедрении и использовании результатов диссертационной работы.....	138

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время особый интерес представляют материалы, у которых открываются новые свойства за счет проявления размерных эффектов, и в этом направлении ведётся интенсивный поиск как новых наноструктурированных материалов, так и технологий их получения. Фундаментальный и прикладной интерес, проявляемый к исследованиям такого рода, обусловлен прежде всего тем, что с уменьшением размеров частиц происходят качественные изменения физических свойств этих материалов и проявляются необычные физические эффекты. Характерный масштаб размеров частиц, в области которого проявляются эти эффекты, составляет несколько десятков нанометров, что связано с пространственным ограничением различного рода физических процессов внутри частиц, например, длиной свободного пробега электрона, а также различного рода взаимодействий между частицами.

В связи с этим, несомненный интерес представляет химический метод получения магнитных плёнок, основанный на реакциях восстановления металлов из водных растворов без использования внешнего источника электрического тока. Этот интерес связан с тем, что протекание процесса химического восстановления зависит как от физических (например, температура), так и от химических условий протекания реакций, например, от соотношения компонентов 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. Помимо этого, поскольку химический потенциал раствора идентичен на каждой точке поверхности погруженной в него подложки, метод химического осаждения даёт возможность получать однородные по толщине плёнки на поверхности практически любой конфигурации. Важным преимуществом метода химического осаждения является возможность получения образцов на диэлектрических подложках различного типа

(в т.ч. на многих видах пластика), что невозможно осуществить, например, при помощи электролитического осаждения или методами химического или физического осаждения из газовой фазы (CVD/PVD соответственно), которым при определённых технологических режимах сопутствует значительный разогрев подложки.

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 модифицировать, изменяя их геометрические размеры. Особенно ярко это проявляется в плёнках семейства $\text{Co}_x\text{-P}_{1-x}$, полученных методом химического осаждения, в которых изменение рН растворов приводит к качественному изменению магнитных параметров получаемых образцов. При изменении рН в плёнках от 8,7 до 8,9 величина константы наведённой анизотропии K_U уменьшается на порядок (с $6 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^4$ эрг/см³), а коэрцитивная сила уменьшается на 2–3 порядка (от 1,5 кЭ до единиц Э). Известно, что кристаллиты кобальта могут формироваться в различном кристаллическом состоянии: в высокоанизотропной одноосной гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решётке, низкоанизотропной гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решётке, или аморфном окружении. Уникальность технологии химического осаждения состоит в том, что она позволяет получать плёнки $\text{Co}_x\text{-P}_{1-x}$ как высокоанизотропные, так и низкоанизотропные, значительно отличающиеся величиной коэрцитивной силы. При химическом осаждении формирование кристаллической решётки кобальта того или иного вида можно осуществить добавкой дополнительных реагентов в раствор, из которого осуществляется получение плёнки.

Несмотря на то, что к настоящему времени заметен прогресс в развитии методики получения тонких магнитных плёнок высокого качества, из-за многофакторности эксперимента и сложности описания протекающих окислительно-восстановительных процессов многие вопросы химического восстановления Co из водных растворов остаются открытыми.

Неясными также остаются механизмы, обуславливающие влияние кислотности раствора на размеры кристаллитов Со и связанное с этим изменение магнитных параметров, таких как коэрцитивная сила и константа наведённой магнитной анизотропии.

Степень разработанности темы исследования

Теоретическая и эмпирическая проработка вопросов создания наноструктурированных магнитных плёнок на основе кобальта, несмотря на свою актуальность, весьма фрагментарна, а существующие исследования, проводимые учёными разных стран, зачастую не перекликаются между собой в связи с наличием обширного поля сопутствующих задач, решаемых исследователями, а также необходимостью применения междисциплинарного подхода, включающего в себя физику конденсированного состояния, материаловедение, химию и химическую технологию.

Исследованию процессов получения кобальтсодержащих тонких магнитных плёнок химическим методом, а также исследованию свойств полученных плёнок посвящено значительное количество работ, однако комплексные исследования взаимосвязи особенностей получения (таких как влияние отдельных компонентов раствора, в частности, величины рН и вида щелочного реагента), состава (концентрация фосфора, выпадение которого в осаждаемый материал сопутствует осаждению кобальта при использовании гипофосфита натрия в качестве восстановителя), структуры (кристаллической структуры, характера и скорости роста плёнок, а также размерности кристаллитов) и свойств (коэрцитивная сила, константа наведённой анизотропии) подобных плёнок практически не проводились.

Кобальтсодержащие плёнки методом химического осаждения были впервые получены Абнером Бреннером и Грейс Риддель в процессе работы над поиском новых эффективных антикоррозионных покрытий. В своей работе они во многом задали стандарты получения кобальтовых плёнок в плане использования гидрата

аммония в качестве щелочного реагента и аммиачных солей в качестве необходимых добавок. Однако, как отмечали сами авторы, использование гидрата аммония «неудобно и неэкономично», поскольку высокая температура процесса способствует быстрому испарению аммиака из раствора. Это приводит к необходимости поддерживать его концентрацию постоянным введением в раствор дополнительных порций гидрата аммония, что затрудняет контроль величины рН. Технологические аспекты получения кобальтовых плёнок методом химического осаждения исследовались отечественными и иностранными учёными, анализу достижений которых посвящены соответствующие части диссертации, однако стоит отметить, что широкого применения в промышленности кобальтовые плёнки, полученные методом химической металлизации, не находили как в силу недостаточной проработанности методов получения, так и существования высококачественных магнитомягких (напр. пермаллой) и магнитожёстких (напр. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) материалов, активно применяемых в промышленности. Однако кобальтовые плёнки обладают рядом уникальных свойств (полиморфизм кристаллической решётки и возможность в процессе получения управления её типом и размерами структурных элементов), которые позволяют считать направление развития методов их получения перспективным. Так, несмотря на высокую степень разработанности темы исследования, до сих пор не было представлено химического и термодинамического подхода к объяснению зависимости размера кристаллитов, коэрцитивной силы и константы наведённой магнитной анизотропии кобальтовых плёнок от такого важного технологического параметра их получения методом химического осаждения, как величина рН.

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

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 рН 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.

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 рН.

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 элементов чтения и записи информации, а также в СВЧ (сверхвысокочастотной)-технологии для магнитоуправляемых фильтров и подобных устройств.

Научная часть диссертационной работы используется в учебном процессе в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионально образования «Сибирский федеральный университет» в ходе проведения лекций и практических работ при обучении студентов по направлениям

11.03.03 Конструирование и технология электронных средств и 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника в рамках освоения дисциплин «Физико-химические основы технологии электронных средств» и «Основы технологии электронной компонентной базы», а также по направлению подготовки 11.04.04 Электроника и нанoeлектроника в рамках дисциплины «Микро- и нанотехнологии». Также результаты диссертации используются в научно-исследовательской и производственной практике в 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);
- рН-метрия рабочих растворов при помощи прибора рН-150МИ;
- просвечивающая электронная микроскопия и исследование элементного состава образцов на NT-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 NanoMOKE;
- атомно-силовая микроскопия на сканирующем зондовом силовом микроскопе Veeco Multi Mode NanoScope IIIa SPM System;
- рентгено-флуоресцентная спектрометрия на установке S4 Pioneer;
- термомагнитный отжиг при температурах до 300 °С в печи Nabertherm, оснащённой постоянным магнитом напряжённостью 1 кЭ.

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 рН: изотропных и анизотропных, аморфных, наноструктурированных и субмикрористаллических, высококоэрцитивных и низкокоэрцитивных;

2. Особенности формирования кристаллической структуры плёнок при изменении рН 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 Со-Р, полученных при $\text{pH} < 8,7$ с переходом их структуры от ГЦК в ГПУ фазу за счёт увеличения линейных размеров кристаллитов.

4. Результаты исследований константы наведённой магнитной анизотропии и коэрцитивной силы плёнок Со-Р, 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.

Личный вклад автора

При работе над материалом, составляющим ядро диссертационной работы, соискатель, работая в лаборатории химии нанофазных материалов кафедры приборостроения и наноэлектроники Института инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, активно сотрудничал с коллегами, аффилированными со следующими научными организациями и учреждениями высшего образования:

А. В. Чжан^{1,2,3}, Т. Н. Патрушева¹, А. В. Рыженков¹, Г. С. Патрин^{1,2}, Р. Ю. Руденко^{1,2}, А. Н. Шахов¹, И. Н. Краюхин^{1,2}, С. М. Жарков^{1,2}, Я. Г. Шиян^{1,2}, В. А. Середкин², М. Н. Волочаев^{2,6}, Д. А. Великанов², В. К. Мальцев², В. В. Онуфриенок³, И. Ю. Сакаш³, Г. Н. Бондаренко⁴, С. А. Громилов⁵, Ж. М. Мороз⁷.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»;

²Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН;

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет»;

⁴Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

⁶Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»;

⁷Красноярский институт железнодорожного транспорта – филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Иркутский государственный университет путей сообщения».

Безусловно, наибольший вклад в работу среди всех соавторов внёс Анатолий Владимирович Чжан, научный руководитель соискателя. Консультации А. В. Чжана оказали значимое влияние на разделы работы, связанные с физикой магнетизма и интерпретацией результатов структурных исследований. Тамара Николаевна Патрушева также оказывала важную консультативную помощь в области обучения азам метода химического осаждения, в т.ч. организацию консультаций с опытным специалистом в области осаждения тонких магнитных плёнок – Лидией Александровной Чекановой.

Также значимый вклад в работу внесли соавторы, осуществлявшие исследование структурных параметров исследованных образцов: Р. Ю. Руденко – атомно-силовая микроскопия, М. Н. Волочаев – электронная микроскопия и изображения электронной дифракции, Г. Н. Бондаренко – рентгеноструктурный анализ, С. А. Громилов – малоугловая рентгеновская дифракция, В. К. Мальцев, – исследование ядерного магнитного резонанса, С. М. Жарков – ПЭМ-изображения электронной дифракции на выбранной площади. Ничуть не менее важный вклад в работу внесли сотрудники, проводившие часть магнитных исследований на установках, требующих высокую квалификацию: В. А. Середкин – магнитооптические исследования и Д. А. Великанов – исследование плёнок на установке NanoMOKE. Помощь в организации вспомогательных исследований также оказывали Г. С. Патрин и Б. А. Беляев.

Личный же вклад соискателя заключается в постановке и обсуждении задач исследования, подготовке и проведении экспериментов по получению образцов магнитных плёнок на основе кобальта методом химического осаждения, а также в совершенствовании и теоретическом описании этого метода. Помимо этого, личный вклад соискателя также заключается в анализе, обработке и интерпретации результатов исследований, а также в подготовке рукописей печатных работ, что, в работах с соавторами, в совокупности, составляет величину от 25 до 75 %

результатов. Положения, составляющие научную новизну и выносимые на защиту, получены и сформулированы соискателем лично.

Степень достоверности и апробация результатов

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 и публикацией результатов в авторитетных для данной области научных журналах. Так, результаты, вошедшие в диссертационную работу, были представлены на следующих конференциях:

1. Московский международный форум по магнетизму (MISM-2017, Москва),
2. VI и VII Евро-Азиатский симпозиум «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2016, г. Красноярск и EASTMAG-2019, г. Екатеринбург),
3. Междисциплинарный международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-21, 2018 г., г. Ростов-на-Дону),
4. VII и VIII Байкальская международная конференция «Магнитные Материалы. Новые технологии» (VICMM-2016, VICMM-2018, г. Иркутск),
5. Международная конференция по электронике и микроэлектронике (ЭиМ СВЧ-2016, г. Санкт-Петербург);
6. Международная научная конференция «Уфимская осенняя математическая школа-2020», г. Уфа;
7. XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», Москва, 2021 г.

Основные публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 20 научных работах, в том числе 9 статьях в научных изданиях, индексируемых в международной базе

Scopus и ВАК. Получен патент № 2630162 «Способ получения аморфных плёнок Co-P на диэлектрической подложке». Выходные данные указанных работ:

1. 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)

Версия статьи в журнале на русском языке:

Чжан, А. В. Влияние щелочных реагентов на кристаллическую структуру пленок CoP, полученных химическим осаждением / А. В. Чжан, Т. Н. Патрушева, С. А. Подорожняк, В. А. Середкин, Г. Н. Бондаренко // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80, Вып. 6. – С. 762–764.

2. Подорожняк, С. А. Магнитные плёнки CoP для СВЧ-применений / С. А. Подорожняк, М. Н. Волочаев, А. В. Рыженков, А. В. Чжан, Т. Н. Патрушева, Г. С. Патрин // Электроника и микроэлектроника СВЧ: сб. тр. конф. ; Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). – Санкт-Петербург, 2016. – Т. 2. – С. 102–105.

3. Подорожняк, С. А. Синтез, микроструктура и магнитные свойства магнитомягких пленок CoP / С. А. Подорожняк, А. В. Рыженков, Т. Н. Патрушева, М. Н. Волочаев, А. В. Чжан // Известия вузов России. Радиоэлектроника. – 2017. – № 4. – С. 56–60.

4. 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.

5. 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)

Версия статьи на русском языке:

Чжан, А. В. Влияние pH растворов на коэрцитивную силу и микроструктуру пленок CoP, полученных химическим осаждением / А. В. Чжан, С. А. Подорожняк, М. Н. Волочаев, Г. Н. Бондаренко, Г. С. Патрин // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59, вып. 7. – С. 1413–1417.

6. 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)

7. 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)

8. 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)

9. 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. Krayuhin, G. S. Patrin, I. Yu. Sakash // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*. – 2020. – Vol. 13, Iss. 4. – P. 451–458. (Scopus)

10. 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)

11. Patrin, G. S. Influence of interface anisotropy on ferromagnetic resonance in CoP/(NiP)am/CoP films / G. S. Patrin, Ya. G. Shiyan, A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak // *Materials Research Express*. – 2021. – Vol. 8. – P. 056102.

12. 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)

13. 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)

14. Подорожняк, С. А. Трансформация ГЦК-решётки кобальта в ГПУ-решётку в процессе роста при химическом осаждении / С. А. Подорожняк // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Министерство науки и высшего образования РФ, Башкирский государственный университет научно-образовательный математический центр приволжского федерального округа, Институт математики с вычислительным центром УФИЦ РАН, Институт механики им. Р. Р. Мавлютова УФИЦ РАН, Тюменский государственный университет, Челябинский государственный университет, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы. – Уфа, 2020. – С. 185.*

15. Чжан, А. В. Структурные, анизотропные и коэрцитивные свойства тонких магнитных пленок Co-P, полученных химическим осаждением / А. В. Чжан, С. А. Подорожняк, С. А. Громиллов // *XXIV Международная научная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах»: сборник трудов. – Москва, 2021. – С. 9.60–9.63.*

16. Chzhan, A. V. Interlayer coupling in a sandwich structure obtained by chemical vapor deposition / A. V. Chzhan, M. N. Volochaev, S. M. Zharkov, S. A. Podorozhnyak, T. O. Chichikova // *Магнитные материалы. Новые технологии. Тезисы докладов VII Байкальской Международной конференции / Министерство образования и науки Российской Федерации, Иркутский государственный университет. – Иркутск, 2016. – С. 109.*

17. Podorozhnyak, S. A. Influence of Solution Acidity on the Crystal Structure and Magnetic Properties Co-P Films at the Chemical Deposition / S. A. Podorozhnyak, A. V. Chzhan, M. N. Volochaev, G. N. Bondarenko, T. N. Patrusheva, G. S. Patrin // VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016): Abstracts / Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch. – Krasnoyarsk, 2016. – P. 488.

18. Chzhan, A. V. Influence of Solid Acidity on Growth Kinetics, Structure and Magnetic Properties of CoP Films During Chemical Deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, R. Yu. Rudenko // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019): book of abstracts. Volume II / Ekaterinburg, 2019. – P. 254–255.

19. Chzhan, A. V. Dependence of Coercive Force on Thickness in Three Layer Films, Obtained by Chemical Deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, A. N. Shahov, D. A. Velikanov // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019): book of abstracts. Volume II / Ekaterinburg, 2019. – P. 256–257.

20. Чжан, А. В. Фазовый переход в пленках CoP, вызванный pH растворов при химическом осаждении / А. В. Чжан, С. А. Подорожняк, В. К. Мальцев, И. Н. Краюхин // Магнитные материалы. Новые технологии. Тезисы докладов VIII Байкальской Международной конференции / Министерство образования и науки Российской Федерации, Иркутский государственный университет. – Иркутск, 2018. – С. 25.

21. Chzhan, A. V. On the Nature of Introduced Anisotropy of CoP Films received by Chemical Deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, M. N. Volochaev, G. S. Patrin // Moscow International Symposium on Magnetism. Book of Abstracts / M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics. – Moscow, 2017. – P. 270

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, включающей 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 первой главе выполнен обзор литературы касательно характеристики и краткого описания нанокристаллических и аморфных материалов, а также методов синтеза кобальтсодержащих плёнок с основным акцентом на методе химического осаждения и практико-ориентированных исследованиях данных плёнок. В выводах по главе отмечено, что несмотря на давность открытия метода химического осаждения кобальт-фосфорных плёнок, в существующих исследованиях есть определённые пробелы, говорящие о потенциале поиска научной новизны в этом направлении.

Во второй главе описываются технологические аспекты получения и исследования образцов. На основе анализа литературных данных разработан безаммиачный состав рабочего раствора, описана методика предварительной подготовки подложек, приготовления рабочего раствора и организации эксперимента по получению образцов. Помимо этого, приведены общие представления о зависимости сопровождающих химическое осаждение кобальта основных химических реакций от величины водородного показателя рабочего раствора.

В третьей главе приведены результаты структурных исследований серий плёнок, полученных из растворов, отличающихся величиной рН, и на основании анализа этих данных сделан вывод о существовании в рамках исследованных рабочих растворов двух характерных областей водородного показателя: область низких $\text{pH} \leq 8,7$, в которой осаждаются плёнки с ГПУ кристаллической структурой кобальта, и область высоких $\text{pH} \geq 8,9$ – плёнки с ГЦК-структурой; дальнейшее увеличение рН приводит к аморфизации структуры.

В четвёртой главе приведены результаты исследований магнитных характеристик плёнок – коэрцитивной силы и магнитной анизотропии, – полученных из растворов, отличающихся величиной рН. Показано, что для образцов, обладающих высокими значениями коэрцитивной силы и магнитной анизотропии, характерен полиморфный переход составляющих их кристаллитов

кобальта от ГЦК- к ГПУ-решётке в процессе роста, что формирует анизотропные свойства таких плёнок. Также показано, что низкокоэрцитивным и низкоанизотропным плёнкам свойственен парный механизм формирования анизотропии Нееля-Танигучи.

В заключении перечислены основные результаты диссертации, сформулированы выводы, даны рекомендации по использованию полученных результатов на практике.

В приложениях приведены свидетельства о защите результатов интеллектуальной деятельности, а именно патент, а также акты о внедрении и использовании результатов диссертационной работы.

Список сокращений и условных обозначений

CVD – Chemical vapor deposition – химическое осаждение из газовой фазы

PVD – Physical vapor deposition – физическое осаждение из газовой фазы

ГПУ – Гексагональная плотноупакованная (кристаллическая решётка)

ГЦК – Гранецентрированная кубическая (кристаллическая решётка)

ФМР – Ферромагнитный резонанс

ДСК – Дифференциальная сканирующая колориметрия

АСМ – Атомно-силовой микроскоп (микроскопия)

ЯМР – Ядерный магнитный резонанс

ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия

SAED – Selected area electron diffraction – изображение электронной дифракции на выбранной площади

СВЧ – Сверхвысокие частоты

Глава 1 Методы получения наноструктурированных магнитных плёнок на основе кобальта

1.1 Характеристика нанокристаллических материалов

В настоящее время проводится большая работа, направленная как на модернизацию устоявшихся, хорошо разработанных методов, так и на поиск новых технологических приёмов с целью получения новых материалов с необычными свойствами. В этом плане особый интерес представляют методики, направленные на получение нанокристаллических материалов, в разряд которых относят поликристаллические вещества с размерами кристаллитов в несколько единиц и десятков нанометров. Такого рода материалы занимают область между аморфными, в которых отсутствует дальний порядок, и обычными крупнозернистыми. Верхняя граница размерности частиц, при переходе которой состоящее из них вещество обычно относят к классу нанокристаллических, расположена в районе 40 нм [1–3].

Особую роль в классе наноструктурированных материалов занимают тонкие магнитные пленки. Это связано с тем, что кроме того, что тонкая пленка обычно состоит из относительно слабо связанных между собой кристаллитов, её размер априори ограничен по толщине, что обуславливает проявление в них специфических размерных эффектов, проявляющихся как в магнитных, так электрических свойствах.

В свою очередь, кобальтсодержащие магнитные плёнки представляют особый интерес, что обусловлено, с одной стороны, высокими значениями магнитных параметров S_0 , с другой стороны тем, что кристаллическую структуру его частиц можно изменять, изменяя их геометрические размеры. Исходя из этого, необычные свойства нанокристаллического кобальта обусловлены как особенностями отдельных кристаллитов S_0 , так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами в плёнке [4].

1.2 Вакуумные методы получения кобальтсодержащих наноструктурированных магнитных плёнок

Метод термического испарения в вакууме, он же – метод физического осаждения из газовой фазы, PVD – один из наиболее распространённых методов осаждения как металлов, так и сплавов. Испарение происходит в вакуумной камере при нагревании металла выше температуры плавления путём резистивного нагрева или при помощи концентрированного электронного или лазерного луча. Это создаёт поток высокоэнергетичных атомов, движущихся в вакууме с высокой скоростью по направлению к подложке, на поверхности которой происходит конденсация данных паров.

Так, пары кобальта, обладающего температурой плавления 1495 °С, приобретают рабочее давление 1,333 Па при 1520 °С. Для испарителя может использоваться как вольфрамовая фольга, так и тигли из Al_2O_3 и BeO . Также кобальт характеризуется тем, что образует сплав с вольфрамом, из-за чего для уменьшения разрушения испарителя масса загрузки не должна превышать 30 % от его массы, что создаёт значительные трудности в получении чистых кобальтовых плёнок данным методом [5–7]. Помимо этого, получение наноструктурированных кобальтовых плёнок с использованием данной методики трудно реализуется на практике в силу того, что единственный способ регулировки размеров частиц (регулировка температуры подложки, определяющая термодинамику процессов зародышеобразования и роста кристаллитов) не позволяет настолько тонко контролировать процесс, чтобы получать сплошные однородные плёнки с заданным размером частиц. Единичные работы по получению кобальтовых плёнок методом термического испарения в вакууме [8] не ставят целей получения наноструктурированных плёнок и концентрируются не на магнитных, а на электрохимических параметрах покрытий.

Магнетронное распыление в настоящий момент наиболее активно применяется учёными для синтеза наноматериалов на основе кобальта с особыми свойствами. Так, авторы [9] стремились к получению

высококачественных наночастиц кобальта для исследования зависимости стабильности их фазы при комнатной температуре от их размера. В работе [10] представлены результаты исследования доменной структуры в многослойных плёнках Co/Ni. Авторы [11] исследовали влияние технологических параметров, таких как давление аргона на текстуру и микроструктуру кобальтовых плёнок. Авторы [12] именно при помощи магнетронного распыления получали плёнки состава $\text{Co}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 20, 40, 60$) для дальнейшего исследования.

Кобальтовые плёнки также могут быть получены CVD-методом, чему посвящено большое число работ. Так в [13] авторы для улучшения роста плёнок этим методом дополнительно используют источник ультрафиолетового излучения, в [14] авторы исследуют доменную структуру, в [15] авторы изучают эффект от внедрения фосфора и углерода в кобальтовые плёнки, полученные при помощи CVD-метода; в [16] установлена прямая взаимосвязь между температурным режимом CVD-процесса, химическим составом получаемых плёнок и их кристаллической структурой; в [17] производился низкотемпературный синтез оксидов кобальта; в [18] авторы получали тонкоплёночные образцы кобальта, используя бис(этилциклопентадиенил)-кобальт и плазму NH_3 в качестве прекурсоров.

При всей специфике каждого из перечисленных выше методов получения кобальтсодержащих плёнок, отличающихся своими достоинствами и недостатками, можно отметить следующее. В рамках вакуумной технологии на практике не получается управлять размером частиц и переводить плёнки в нанокристаллическое состояние, а также невозможно использование, например, пластиковых подложек. Недостатком CVD-методики, например, можно назвать тот факт [15], что плёнка имеет в составе углерод в концентрации $\sim 30\%$. Исходя из этого, наиболее простым способом получения наноструктурированных кобальтсодержащих плёнок можно считать «мокрые» методы с помощью химического и электрохимического осаждения.

1.3 Метод электрохимического осаждения

Метод электрохимического осаждения является хорошо разработанным и широко используемым для промышленного получения пленочных образцов различного применения. По данному методу существует значительное количество работ [19–21]. Аппаратура для проведения процесса в основном весьма проста и состоит из анода и катода, погруженных в соответствующий электролит. Восстановление происходит на катоде, что накладывает естественное ограничение на материал подложки, которая должна обладать электропроводностью, превышающей электропроводность электролита. Для получения плёнок состава Co_x-P_{1-x} в состав электролита вводят как источники ионов кобальта (как правило – сульфат или хлорид кобальта), так и фосфора (как правило, гипофосфит натрия), подобно тому, как это происходит в методе химического (безтокового) осаждения, о котором речь пойдёт ниже, однако ключевым отличием составов является рН протекания реакции: в методе электрохимического кобальтирования рН $\sim 2-3$, реакция происходит в кислотной среде.

Ввиду широкого применения в науке и промышленности, не будем останавливаться подробно на специфических особенностях метода электрохимического осаждения, перечислим лишь некоторые из научных трудов по теме получения кобальтовых покрытий этим методом.

В работе [22] авторы производили электролитическое осаждение монокристаллического кобальта на медные подложки и исследовали влияние величины рН и приложенного магнитного поля на их параметры и кристаллическую структуру. В работе [23] авторы производили осаждение сплава кобальт-никель и исследовали влияние величины рН, температуры и плотности тока на микроструктуру и механические свойства полученных плёнок. В работе [24] авторы провели исследование плёнок с аморфной и нанокристаллической структурой, полученных в сопровождении ультразвукового воздействия. В работе [25], в продолжение [24], авторы исследовали адгезию плёнок состава Co-P в зависимости от содержания в ней фосфора и, в частности,

установили, что точка перехода от нанокристаллического к аморфному состоянию в их условиях синтеза расположена в районе 13 атомных % содержания фосфора. В работе [26] описано исследование в области межфазных реакций между кобальт-фосфорными плёнками и припоем на основе золота, серебра и меди. В [27] автор проводил исследование различных воздействий, таких как наложение на подложку и растущую плёнку магнитного поля, вибрация катода, магнитогидродинамическая активация электролита, а также исследовал свойства полученных плёнок в различных режимах. В [28] представлены результаты определения температурной зависимости магнитных свойств кобальт-фосфорных покрытий. В [29] авторы исследовали микроструктуру и морфологию межфазного интерметаллида CoSn_3 , образующегося при пайке кобальт-фосфорных плёнок припоями на основе олова и свинца. В [30] показано влияние кобальта на повышение эксплуатационных свойств электроосаждённого железа в аспекте влияния содержания кобальта на микротвёрдость и износ электроосаждённого железо-кобальтового сплава. В [31] авторы, продолжая исследования, начатые в [26] и [29], исследовали механические свойства паяных соединений кобальт-фосфорных плёнок, электрохимически осаждённых на меди, и бессвинцового припоя на основе олова, серебра и меди. В [32] приведён обзор, посвящённый электрохимическому получению сплава состава кобальт-никель-фосфор, и суммирующий наработки двадцати четырёх работ, выпущенных до 2015 года. В [33] авторы исследовали стабильность микроструктуры и фазовые трансформации в кобальт-фосфорных плёнках, полученных на стальных подложках. В [34] авторы наиболее подробно углубились в тему исследования прочности контакта кобальт-фосфорных плёнок и припоя $\text{Sn}_{0,955}\text{Ag}_{0,038}\text{Cu}_{0,007}$ в аспекте влияния на неё содержания фосфора в образцах. В [35] исследовано влияние содержания фосфора и термообработки на структуру, твердость и износостойкость покрытий Co-P. В [36] показано, что даже небольшие (~1 весовой %) добавки фосфора в электролитически осаждённые кобальтовые плёнки позволяют значительно подавлять образование интерметаллида типа CoSn_3 . В [37] приведён обзор возможных трибологических покрытий, которые могут выступить заменой хромовым покрытиям, и в качестве одного из возможных кандидатов рассматриваются кобальт-фосфорные покрытия.

1.4 Метод химического осаждения

1.4.1 Базовые исследования метода химического кобальтирования

Метод химического осаждения (в иностранной литературе electroless plating) заключается в том, что осаждаемый металл наносится на подложку в результате химической реакции восстановления на её поверхности. Данная химическая реакция протекает в водной среде с набором соответствующих реагентов, обеспечивающих и регулирующих параметры процесса, такие как скорость роста, химический состав, содержание легирующих компонентов, микроскопическая и кристаллическая структура, что в итоге полностью определяет свойства и параметры полученных плёнок. В плане получения фосфорсодержащих кобальтовых плёнок, метод химического осаждения привлекателен тем, что позволяет получать их с возможностью:

- широкой регулировки толщины плёнок за счёт времени и скорости осаждения;
- легирования фосфором;
- контроля размера зерна от ~100 нм вплоть до аморфизации структуры;
- синтеза кобальта как в ГПУ, так и в ГЦК кристаллической решётке;
- придания осаждаемому веществу свойства наведённой магнитной анизотропии.

Совокупность данных особенностей открывает широкие возможности химического метода получения кобальт-фосфорных плёнок с различным составом и структурой, а следовательно, свойствами. Помимо этого, сам метод химического осаждения также обладает рядом привлекательных особенностей, таких как:

- получение плёнок на любых подложках, не растворяющихся в воде, не испытывающих деформацию от нагрева до температуры 100 °С и коррозионно-стойких в слабокислой и слабощелочной среде;
- получение плёнок на деталях и подложках сложной формы;
- покрытие плёнкой частиц порошков и пористых матриц.

Касательно легирования кобальта фосфором в процессе получения образцов методом химического осаждения важно подчеркнуть следующее. Для протекания реакции восстановления кобальта в рабочем растворе требуется наличие вещества-восстановителя. Несмотря на то, что в качестве такого вещества возможно использовать гидрат гидразина [38], в силу токсичности данного соединения подавляющее число исследователей используют гипофосфит натрия. Это вещество обладает той особенностью, что в процессе восстановления металлов неизбежно протекает побочная реакция восстановления фосфора, который внедряется в кобальтовую плёнку, превращая её в вещество состава $\text{Co}_x\text{-P}_{1-x}$.

В связи с вышеизложенным, более подробно остановимся на обзоре метода получения фосфорсодержащих кобальтовых плёнок путём химического осаждения.

Возможность получения кобальтовых плёнок из водных растворов солей в работе [39] в 1946 году была показана Абнером Бреннером (Abner Brenner) и Грейс Риддель (Grace Riddell), впервые получившими плёнки кобальта и никеля с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. В данной работе осаждение плёнок кобальта успешно производилось на подложки из следующих металлов: железо, никель, золото, кобальт, алюминий и палладий. Для осаждения кобальта на платине, меди и латуни предлагались такие специальные методы, как подбор специфического состава рабочего раствора, создание контакта с более электроотрицательным металлом и осаждение каталитически активного металла на их поверхность. Бреннером и Риддель предложена процедура, которая сегодня известна как активация поверхности с использованием хлорида палладия. Однако, поскольку авторы применяли активацию поверхности металлов, за ненадобностью они не использовали процедуру сенсбилизации хлоридом олова, что помешало им получить металлические плёнки на диэлектрических поверхностях, таких как пластик и стекло.

В таблице 1 приведены составы рабочих растворов, использованных авторами.

Таблица 1 – Составы рабочих растворов, применённые авторами [39]

№ раствора	Используемые реагенты, г/л					Щелочной реагент	Величина pH
	Хлорид кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Хлорид аммония NH_4Cl		
1	30	20	200	–	50	NH_4OH	9–10
2		20	–	35			
3		20	–	100			
4		10	–	100			

Важно отметить, что указанные авторы во всех составах применяют гидрат аммония в качестве щелочного реагента, а хлорид аммония – как буферобразователь. Авторы указывают на то, что хлорид аммония выступает ингибитором реакции восстановления, что приводит к улучшению свойств получаемых плёнок, поскольку осаждение в отсутствие аммиачной соли происходит с чрезвычайно высокой скоростью, а полученные плёнки обладают рыхлой, пористой структурой. Однако при этом авторы отмечают недостатки методики получения плёнок с использованием данного щелочного реагента, такие как быстрое испарение аммиака, приводящее к уменьшению величины pH и необходимости проведения операций в помещениях, оборудованных вытяжной системой. Уменьшение величины pH рабочего раствора в процессе выращивания плёнок приводит либо к необходимости оборудования рабочих ванн системой коррекции состава, либо к необходимости мириться с изменением условий осаждения, а следовательно, параметров осаждаемого вещества в случае продолжительного времени роста плёнок.

Каких-либо значительных исследований структуры и свойств кобальтовых плёнок авторы не привели, ограничившись по результатам качественного анализа констатацией того факта, что в их составе присутствует значительное количество фосфора. Стоит отметить, что работа Риддель и Бреннера в наибольшей части была посвящена получению антикоррозионных покрытий, что повлияло на акценте их работы на исследовании никелевых покрытий, преимущество технологии

получения которых состоит в возможности их осаждения в кислой среде в отсутствие аммиачных реагентов.

В дальнейшем химическая технология получения кобальтовых плёнок начала получать развитие лишь с появлением перспективы использования их в качестве среды для магнитной записи информации. Так, например, Осаму Такано и Сатору Исибаси в работе [40] исследовали различные составы растворов на предмет получения оптимальных технологических условий осаждения кобальтовых плёнок. В качестве основы рабочих растворов данные авторы использовали сульфат кобальта и гипофосфит натрия, а также цитрат и тартрат натрия (натрий лимоннокислый и виннокислый соответственно). По результатам исследований они согласились с выводами Бреннера и Риддель, что использование составов с кислой реакцией ($\text{pH} < 7$) практически нецелесообразно, поскольку скорость роста плёнки не превышает одного микрометра в час, в то время как щелочные растворы позволяют достичь величин до 15 микрометров в час при температуре ~ 90 °С. Ими было установлено, что добавка 0,5 моль борной кислоты в цитратный рабочий раствор значительно увеличивает скорость осаждения, а добавка 0,6 моль сульфата аммония в тартратный рабочий раствор улучшает качество поверхности плёнки. По итогам работы авторы предложили к использованию четыре варианта рабочих растворов, представленных в таблице 2.

Таблица 2 – Составы рабочих растворов, применённые авторами [40]

№ раствора	Используемые реагенты, концентрация в моль/л						Величина pH	Щелочной реагент
	CoSO ₄	NaH ₂ PO ₂	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	H ₃ BO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄		
1	0,1	0,2	0,2	–	0,5	–	7–8	NaOH
2	0,08	0,2	–	0,5	0,5	–	9	
3	0,07	0,2	0,2	–	–	0,6	9–10	
4	0,08	0,2	–	0,5	–	0,6	9–10	

Следующей важной работой можно отметить статью [41] за авторством Симпсона и Брэмбли. Данная работа примечательна тем, что в ней впервые показано влияние состава (содержание фосфора) на структуру и свойства

получаемого данной технологией материала. В этой статье авторы использовали рабочий раствор, состав которого приведён в табл. 3.

Таблица 3 – Составы рабочих растворов, применённые авторами [41]

Используемые реагенты, г/л				Величина рН	Щелочной реагент	Температура процесса
CoSO ₄ ·7H ₂ O	H ₃ PO ₂	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄			
25	2,4–19,8	90	42	8,6–9	NH ₄ OH	85 °C

В этой работе авторы задались целью получить и исследовать массивные образцы толщиной до 200 мкм с целью максимально точного анализа влияния состава рабочего раствора на химический состав плёнок. С учётом средней скорости роста плёнки в 1 нм в минуту им приходилось проводить процесс осаждения в течение длительного времени, для чего ими был сконструирован аппарат для продолжительного процесса осаждения с автоматической сменой рабочего раствора и поддержания температуры и величины рН. В качестве подложек использовались алюминиевые прутки и листы, предварительно подравненные в водном растворе (30 мл) соляной (30 мл), азотной (30 мл) и плавиковой (3 мл) кислот, погруженные после чего в ванну для химического никелирования на пару минут для получения тонкого иммерсионного слоя никеля, обладающего автокаталитическими свойствами для восстановления кобальта.

Для получения плёнок различного состава авторы варьировали показателями концентрации гипофосфит-иона и величиной рН. По данным авторов, для применяемого ими раствора концентрация фосфора в осадке возрастает с увеличением концентрации гипофосфита [42] и с уменьшением величины рН [43]. Так, например, аморфные плёнки с содержанием 9 атомных процентов фосфора были получены при рН = 8,6, а концентрации гипофосфита в 0,3 М. Нижний предел концентрации фосфора в данной работе достигал 4 атомных процентов. По результатам исследований авторы сделали много выводов о свойствах полученных ими плёнок, из которых выделим два наиболее интересных:

1. Сплавы с содержанием фосфора от 4 до 8,8 атомных процентов обладают кристаллической ГПУ-структурой.

2. Величина магнитного момента на атом линейно снижается пропорционально процентному содержанию фосфора, и экстраполяция предсказывает исчезновение намагниченности при концентрации фосфора порядка 29 атомных процентов.

В работе [44] авторы привели состав рабочих растворов для получения плёнок, представленный в таблице 3. В качестве щелочного реагента авторы этой работы использовали гидрат аммония аналогично [41].

Таблица 4 – Составы рабочих растворов, применённые авторами [44]

Используемые реагенты, г/л				Величина рН	Щелочной реагент	Температура процесса
CoSO ₄	NaH ₂ PO ₂	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	(NH ₄) ₂ SO ₄			
14	132	77,5–232,5	40	7,6–8,2	NH ₄ OH	80 °C

Интересны результаты, к которым пришли авторы. Исследование фазовых превращений в аморфных кобальт-фосфорных плёнках проводилось посредством дифференциального теплового анализа. На термограммах наблюдалось два пика выделения тепла; первый из них был однозначно интерпретирован как тепловой эффект кристаллизации аморфного кобальта в гексагональную плотноупакованную кристаллическую решётку. Второй пик с меньшей уверенностью был интерпретирован как результат образования фазы Co₂P, а пика поглощения теплоты, свойственного трансформации ГПУ-кобальта в гранецентрированную кубическую решётку, авторы не наблюдали вовсе.

Известно, что чистый кобальт имеет две полиморфные модификации: гексагональную, стабильную при низких температурах, и кубическую, стабильную при высоких температурах (температура полиморфного перехода для кобальтовых плёнок обычно находится в диапазоне 400–420 °C), однако, по данным исследователей [45], сплавы Co_{1-x}-P_x, в зависимости от концентрации фосфора и условий осаждения, могут находиться либо в кристаллическом (гексагональная или кубическая модификация), либо в аморфном состоянии при нормальных условиях. Для полученных авторами плёнок концентрационный переход от гексагональной к кубической симметрии наблюдается в интервале 4–5 ат.% P, что вступает в

противоречие с выводами [41], что, в свою очередь, говорит о необходимости проведения дополнительных исследований в данной области.

В работе [46] авторы исследовали химически осаждённые сплавы Ni-Co-P на стекловолокне с гипофосфитом натрия в качестве восстановителя и цитратом натрия в качестве комплексообразователя в щелочной ванне. Было исследовано влияние параметров осаждения, таких как молярные отношения $\text{CoSO}_4 / (\text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4)$ и величина pH, на состав и скорость покрытия отложений. Кристаллизационное поведение сплавов Ni-Co-P изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифракции рентгеновских лучей. Было обнаружено, что все три экзотермических пика на кривых ДСК отчетливо изменяются с увеличением мольных отношений $\text{CoSO}_4 / (\text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4)$. Когда концентрация гипофосфита натрия в гальванической ванне выше 16 г/л, структура полученных сплавов Ni-Co-P при любых условиях является аморфной.

При помощи метода химического осаждения можно синтезировать различные композитные материалы, такие как, например, композиты на основе стеклянных микросфер и кобальта, полученные авторами [47]. Было обнаружено, что концентрации соли кобальта и водного раствора аммиака сильно влияют на микроструктуру кобальтовых покрытий, и при подборе соответствующих параметров нанесения может быть получено компактное, однородное и сплошное кобальтовое покрытие на поверхности стеклянных микросфер. Слой кобальта имел гексагональную плотноупакованную кристаллическую решётку. Магнитные измерения показали, что композиты стеклянные микросферы / кобальт проявляют ферромагнитную природу с намагниченностью насыщения 21,1 emu/g и коэрцитивной силой 382,9 Э. По сравнению с массивными образцами кобальта композиты показали пониженное значение намагниченности насыщения, но повышенную коэрцитивную силу. Подобные вопросы также исследовались в работе [48], в которой рассмотрен способ получения сфероидного покрытия из нанокристаллического кобальта на высокодисперсные частицы порошков тефлона,

проанализированы особенности атомной и магнитной структуры полученных порошков.

Согласно данным авторов [49], интересны возможности фотоинициации процесса осаждения кобальтсодержащих слоев на кварце. Изучена кинетика процесса образования частиц кобальта в зависимости от концентрации цитрат-ионов. Показано, что применение тетра-*n*-бутоксид титана (IV) способствует осаждению кобальтсодержащей плёнки на поверхности кварцевого стекла.

Ряд известных работ посвящён решению проблемы необходимости нагрева рабочего раствора до температур выше 80 °С. Так, в [50] показано, что можно снизить температуру начала процесса осаждения до 50 °С путём ультразвукового воздействия на подложку и раствор. Также авторами этой работы было изучено влияние различной мощности ультразвука на скорость осаждения, морфологию поверхности, антикоррозионные и магнитные свойства плёнок. Было обнаружено, что скорость осаждения постепенно увеличивается с увеличением мощности ультразвука из-за явления кавитации. Все плёнки Co-P, полученные в таких условиях, имели специфические сферические узелковые структуры. Меньшие по размерам структуры, а также образования правильной формы наблюдались, когда плёнки осаждались под воздействием ультразвукового излучения повышенной мощности, что способствовало повышению антикоррозионных характеристик. Намагниченность насыщения и коэрцитивная сила тонких плёнок постепенно увеличивались с увеличением мощности ультразвука во время процесса химического осаждения из-за возрастания скорости осаждения кобальта. В похожей по направлению исследований работе [51] авторы также изучают влияние ультразвуковой обработки на процесс осаждения высококоэрцитивных кобальт-фосфорных покрытий.

В работе [52] авторами проведено исследование влияния различных технологических условий на основные магнитные характеристики нанокристаллических плёнок кобальта, полученных методом химического осаждения. Измерения эффективной намагниченности насыщения, одноосной анизотропии, коэрцитивной силы и других характеристик локальных участков

плёнок проведены на сканирующем спектрометре ферромагнитного резонанса в дециметровом диапазоне длин волн. Разработана методика приготовления подложек и предложены технологические условия синтеза тонких плёнок, позволяющие существенно уменьшить степень магнитных неоднородностей по площади и по толщине образцов. Показана возможность значительного уменьшения ширины линии ферромагнитного резонанса с целью увеличения магнитной проницаемости плёнок в заданном диапазоне сверхвысоких частот. Работая в том же направлении, авторы [53] наносили кобальт-фосфорное покрытие на никель-фосфорные плёнки, подвергнутые различным видам предобработки, и исследовали корреляцию между воздействием на подложку и магнитными параметрами получившихся образцов. В статье [54] исследователями представлены результаты электрохимического исследования процесса химического осаждения сплава Со для барьерных слоёв медных межсоединений, были изучены сульфатные рабочие растворы для химического осаждения Со-Р и Со-W-Р. Также были рассчитаны и построены диаграммы Пурбе для различных составов для оценки термодинамической способности нанесения кобальтовых сплавов химическим способом.

Интересный метод количественной оценки фазового состава многофазного ферромагнитного сплава предложен авторами работы [55]. Данный метод основан на измерениях зависимостей намагниченности от температуры и внешнего поля. Проведён анализ фазового состава ультрадисперсных порошков Со-Р, полученных методом гомогенного химического восстановления в растворе, построены фазовые диаграммы неравновесных твёрдых растворов Со-Р в координатах размер частиц – концентрация фосфора.

Исследование доменной структуры и процессов перемагничивания плёнок Со-Р в диапазоне коэрцитивной силы от 200 до 900 Э при помощи электронной лоренцевой микроскопии было проведено в работе [56]. Несмотря на то, что с увеличением коэрцитивной силы доменная структура исследованных плёнок становится чрезвычайно сложной, авторами установлено, что вплоть до

коэрцитивной силы 700 Э перемагничивание происходит за счет движения доменной стенки.

Некоторые особенности формирования химически осажденных тонких поликристаллических плёнок Co-P в области нанотолщин экспериментально определены в работе [57].

Таблица 5 – Составы рабочих растворов, применённые авторами [57]

Используемые реагенты, г/л			Величина pH	Щелочной реагент	Температура процесса
CoSO ₄	NaH ₂ PO ₂	Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇			
30	10	80	9	Гидрат аммония, 30 мл/л	95 °С

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) авторы определили структурные изменения поверхности плёнок при разных толщинах. Установлено, что при толщинах меньших 10 нм плёнки представляют собой совокупность слабо связанных зародышей кристаллитов со случайной ориентацией осей лёгкого намагничивания. Последующее наращивание толщины плёнок приводит к образованию поликристаллического однородного слоя. Приведены оценки, позволяющие определить магнитное состояние кристаллитов при их слабом магнитном взаимодействии.

1.4.2 Прикладные исследования покрытий Со-Р

Одно из важнейших направлений исследования кобальтовых плёнок, полученных методом химического осаждения, задаёт практический интерес их применения. Основные работы последних лет сосредоточены на исследовании магнитной записи информации на данных плёнках, использовании их в качестве технологических подслоёв для повышения надёжности паяных соединений, а также в качестве барьерных покрытий. В частности, в статье [58] авторы работают над решением проблемы создания барьерного металлического контакта на меди для улучшения качества паяных соединений, получаемых с использованием бессвинцовых припоев.

Высокие магнитные параметры кобальта дают возможность расценивать этот материал в качестве перспективной среды для записи информации. Так, плёнки Со-Р осаждались [59] на поверхность магнитных барабанов датчиков угла поворота диаметром 40 мм с последующей записью 512 магнитных полюсов, что эквивалентно шагу намагничивания в 0,245 мм. Результаты тестирования показали высокое качество выходных сигналов. По результатам исследования авторы делают заключение, что по сравнению с покрытием Fe_2O_3 , тонкая плёнка Со-Р подходит в качестве носителя для магнитной записи в магнитных датчиках угла поворота высокого разрешения. Продолжая эту тему, в работе [60] авторы анализировали микроструктуру и химическое состояние химически осаждённых кобальт-фосфорных плёнок с помощью автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты показали, что Со и Р сосуществуют в плёнке как элементарные вещества, а зёрна Со имеют ГПУ кристаллическую решётку с осью c , расположенной в плоскости плёнки. В [61] авторы уже исследуют непосредственную взаимосвязь параметров получаемых плёнок и максимально достижимую плотность записи информации на них.

В работе [62] авторы нанесли покрытие Со-Р на магниевый сплав AZ31 с использованием в качестве прослойки экологически безопасного конверсионного

покрытия церий-лантан-перманганат. Установлено, что нанесение конверсионного покрытия активирует нанесение покрытия Co-P химическим способом. Центры зародышеобразования кобальт-фосфорной плёнки сначала формировались вокруг пор конверсионного покрытия из-за реакции замещения между ионами кобальта и легирующими элементами, а затем, увеличиваясь в размерах, образовывали кластеры кобальта с последующим покрытием всей площади образцов. Было получено компактное кристаллическое покрытие с низким содержанием фосфора, без видимых пор или трещин на границе раздела покрытие/подложка. Результаты испытаний показали, что коррозионная стойкость сплава AZ31 была значительно увеличена за счет химического нанесения покрытия Co-P.

Авторы работы [63] путём рентгеноструктурного анализа, методов электронной микроскопии и других методов исследования, изучали твердофазовые реакции с образованием интерметаллидов между нанесёнными на медную подложку слоями Co-P с содержанием фосфора 6 и 0,6 % и оловом как доминирующим элементом в бессвинцовых припоях.

Большой интерес в качестве продвинутого применения Co-P покрытий, нанесённых методом химической металлизации, представляет работа [64]. В ней авторы получают композиционные покрытия из кобальт-фосфорных плёнок с примесью углеродных нанотрубок и исследуют влияние данных слоёв на магнитные свойства текстурированной электротехнической стали.

Углубленное исследование химического осаждения Co-P, полученного на шлифованной, сенсibilизированной и активированной термоэлектрической подложке n-PbTe, описано в работе [65]. Слой Co-P облегчает соединение термоэлектрического модуля с паяльной пастой и служит диффузионным барьером, который предотвращает сильное взаимодействие между электродами n-PbTe и Cu или Ni. Изображения поперечного сечения и результаты элементного анализа показывают, что слой Co-P может эффективно препятствовать взаимной диффузии в соединениях Ni/n-PbTe и Cu/n-PbTe. В [66] авторы продолжают своё исследование в области создания прочных контактов к полупроводниковым

материалам с использованием кобальт-фосфорных плёнок, полученных методом химического осаждения.

В работе [67] авторы сообщают об исследовании наведённой магнитной анизотропии и её влиянии на доменную структуру в аморфных Co-P и Co-Ni-P плёнках. Технологический режим представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Технологический режим получения плёнок в работе [67]

Используемые реагенты, г/л			Величина рН	Щелочной реагент	Температура процесса
CoSO ₄	NaH ₂ PO ₂	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇			
30	30	80	9	Гидрат аммония, 30 мл/л	90 °С

Важным результатом этой работы можно назвать установление факта, что создание в плёнках наведённой магнитной анизотропии не вызывает радикальных изменений структуры, но при этом вызывает качественные изменения магнитных свойств. Полученные плёнки имели состав Co_{94,5}-P_{5,5}. Продолжая данную работу, в [68] авторы провели более углублённые исследования аморфных плёнок Co_x-P_{1-x}: с использованием метода анализа спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) авторы определили влияние подложки на структуру плёнок и подтвердили высокое влияние наведённой магнитной анизотропии на магнитные параметры плёнок.

Существует также значительное количество работ, например [69–72], посвящённых получению магнитной анизотропии в кобальтовых плёнках посредством осаждения вещества на специальным образом подготовленную текстурированную поверхность, что может являться интересным дополнением к методу получения наведённой анизотропии выращиванием в магнитном поле. Помимо этого, существуют интересные данные касательно особенностей наведённой магнитной анизотропии в кобальте и основанных на кобальте сплавах при термомагнитном отжиге. В работах [73, 74] приводятся данные о полиморфном переходе Co из α- в β-фазу при отжиге в магнитном поле.

Отдельно в рамках обзора стоит упомянуть ряд выполненных соискателем в соавторстве работ, основные результаты которых представлены далее.

В работе [75] авторы получали методом химического осаждения композитные трёхслойные плёнки структуры Co-P/Ni-P/Co-P. Разделение магнитожёсткого и магнитомягкого кобальт-фосфорных слоёв аморфной никель-фосфорной прослойкой приводит к снижению поля смещения получившейся структуры, с минимумом H_d при $d \sim 1,5$ нм. Разделение двух идентичных магнитомягких слоёв подобной прослойкой приводит к минимуму величины коэрцитивной силы при $d \sim 2-4$ нм.

В работах [76] и [77] авторы продолжают исследовать композитную структуру, состоящую из двух магнитомягких слоёв Co-P, разделённых немагнитным аморфным слоем Ni-P. В данных работах показано, что магнитные слои, разделённые подобной немагнитной прослойкой, сохраняют сильную связь. В работе [78] показана возможность улучшения качества поверхности подобных структур добавкой небольшого количества никеля в магнитный слой Co-P.

Выводы по главе

Исходя из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. В описании влияния фосфора на кристаллическую структуру кобальт-фосфорных плёнок у разных авторов присутствуют различные трактовки. Так, в [45] отмечается, что переход структуры плёнок из ГПУ в ГЦК происходит при концентрации фосфора в 4–5 % с аморфизацией в районе 9 %, в то время как в [41] указано, что ГПУ-структура плёнок сохраняется вплоть до содержания 8,8 % фосфора.

2. Одним из основных компонентов большого количества рабочих растворов являются аммиачные соли, а в качестве щелочного реагента – гидрат аммония, что снижает технологичность процесса химического осаждения.

3. В силу значительных различий составов рабочих растворов у разных авторов под методом химического кобальтирования надо понимать большое семейство технологических режимов, отличающихся как входными

(многочисленными технологическими условиями), так и выходными (состав, структура, свойства получаемых плёнок) параметрами.

4. Влияние величины рН на параметры процесса (например, скорость осаждения, размер зерна) исследованы фрагментарно.

5. Не представлены систематические данные по влиянию рН на концентрацию фосфора в плёнках.

6. Термодинамические аспекты формирования кобальт-фосфорных плёнок методом химического осаждения рассмотрены недостаточно подробно.

Глава 2 Технологические аспекты получения и исследования образцов

2.1 Разработка состава рабочего раствора

Исходя из представленных в предыдущей главе данных можно убедиться в большом разнообразии составов рабочих растворов, из которых методом химического восстановления можно получать кобальтовые плёнки. Однако вещества, присутствующие в составе типичных рабочих растворов, можно разделить на три типа – источники ионов кобальта, восстановители и комплексообразователи, выступающие одновременно и буферными добавками, препятствующими изменению pH растворов в процессе восстановления. С учётом этого скомбинируем данные из 1 главы в единую таблицу 7.

Вывод 2 к главе 1 говорит о том, что для составления рабочего раствора желательно отказаться от аммиачных солей, что не позволяет опереться на большую часть разработанных исследователями растворов. В свою очередь, растворы под номерами 5 и 6 в таблице 7 имеют в своём составе борную кислоту, роль которой в реакции трудно поддаётся учёту.

В связи с этим для упрощения состава рабочего раствора было принято решение использовать в качестве компонентов безаммиачного рабочего раствора следующие вещества:

- сульфат кобальта – поскольку хлорид кобальта является более токсичным соединением – в концентрации 10 г/л;

- гипофосфит натрия – классический, наиболее часто употребляемый реагент, используемый в качестве восстановителя – в концентрации 7,5–15 г/л;

- цитрат натрия – также классический реагент, выступающий в качестве комплексообразователя – в концентрации 20–30 г/л;

- карбонат натрия – в качестве щелочного реагента – до требуемого значения pH. Величина водородного показателя контролировалась при помощи pH-метра pH 150-МИ.

Составы, включающие гидрат аммония и гидроксид натрия, были исследованы для сравнения и оценки.

Таблица 7 – Типичные составы и параметры рабочих растворов для осаждения кобальтовых плёнок

№ раствора	Используемые реагенты, их роль в растворе и концентрация										Щелочной реагент	Величина pH	Температура процесса	Источник
	Источники ионов кобальта		Восстановители		Комплексообразователи/буферные добавки									
	Хлорид кобальта CoCl ₂ , г/л	Сульфат кобальта CoSO ₄ , г/л	Гипофосфит натрия NaH ₂ PO ₂ , г/л	Фосфорноватистая кислота H ₃ PO ₂ , г/л	Сегнетова соль KNaC ₄ H ₄ O ₆ , г/л	Цитрат натрия Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , г/л	Тартрат натрия Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ , г/л	Борная кислота H ₃ BO ₃ , г/л	Сульфат аммония (NH ₄) ₂ SO ₄ , г/л	Хлорид аммония NH ₄ Cl, г/л				
1	30		20		200	-				50	NH ₄ OH	9–10	90 °C	[39]
2	30		20			35				50	NH ₄ OH	9–10	90 °C	[39]
3	30		20			100				50	NH ₄ OH	9–10	90 °C	[39]
4	30		10			100				50	NH ₄ OH	9–10	90 °C	[39]
5		28,1	21,2			58	-	31	-		NaOH	7–8	90 °C	[40]
6		22,5	21,2			-	113	31	-		NaOH	9	90 °C	[40]
7		19,7	21,2			58	-	-	79,2		NaOH	9–10	90 °C	[40]
8		22,5	21,2			-	113	-	79,2		NaOH	9–10	90 °C	[40]
9		25		2,4–19,8		90			42		NH ₄ OH	8,6–9	85 °C	[41]
10		14	132			77,5 – 232,5			40		Не указан	7,6–8,2	80 °C	[44]
11		30	10			80					NH ₄ OH	9	95 °C	[57]

2.2 Предварительная подготовка подложек

Для осаждения плёнки из рабочего раствора любого типа на диэлектрическую подложку над ней требуется провести ряд технологических операций, итогом которых должно стать осаждение на поверхность слоя каталитически активного металла – как правило, палладия. Для достижения этой цели в рамках данной работы реализовывалась следующая цепочка технологических операций:

а) очистка и обезжиривание поверхности подложек производились вручную в нитриловых перчатках с использованием мыльного раствора с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды;

б) сушка при температуре 90 °С;

в) сенсibilизация в растворе хлорида олова, приготовленного по следующей методике:

1) растворение 1 г SnCl_2 в 100 мл дистиллированной воды;

2) кипячение полученного раствора в течение ~5 минут;

3) фильтрация полученного раствора через фильтр класса «Синяя лента».

Сенсibilизация производилась путём окунания подложки в полученный раствор в течение 5–10 секунд;

г) промывка подложки (гидролиз соли олова) в кипящей дистиллированной воде, производимая путём окунания в течение ~30 секунд;

д) сушка при температуре 90 °С;

е) отжиг при температуре 450 °С;

ж) активация в водном растворе хлорида палладия, содержащем PdCl_2 – 0,1 г/л, HCl – 2 г/л. Активация производилась путём окунания подложки в полученный раствор в течение 5–10 секунд;

з) промывка подложки в кипящей дистиллированной воде, производимая путём окунания в течение ~30 секунд;

и) сушка при температуре 90 °С;

й) отжиг при температуре 450 °С.

В результате указанной последовательности технологических операций на поверхности подложки образуется два подслоя – оксида олова и металлического палладия. Протекающие при этом химические реакции представлены в уравнениях (1)–(5).

Реакция при растворении хлорида олова в воде (гидролиз первой ступени):



При окунании подложки в данный раствор на поверхность осаждается тонкий слой гидроксохлорида олова. При дальнейшей промывке подложки в чистой воде происходит гидролиз второй ступени указанного соединения до гидроксида олова, также остающегося на поверхности:



В дальнейшем производится окисление гидроксида олова до оксида олова на воздухе под действием температуры:



Реакция растворения хлорида палладия в воде в присутствии соляной кислоты:



Реакция восстановления палладия при активации подложки, предварительно сенсibilизированной по уравнениям (1)–(3):



Схема получения данных подслоёв на подложке приведена на рисунке 1.

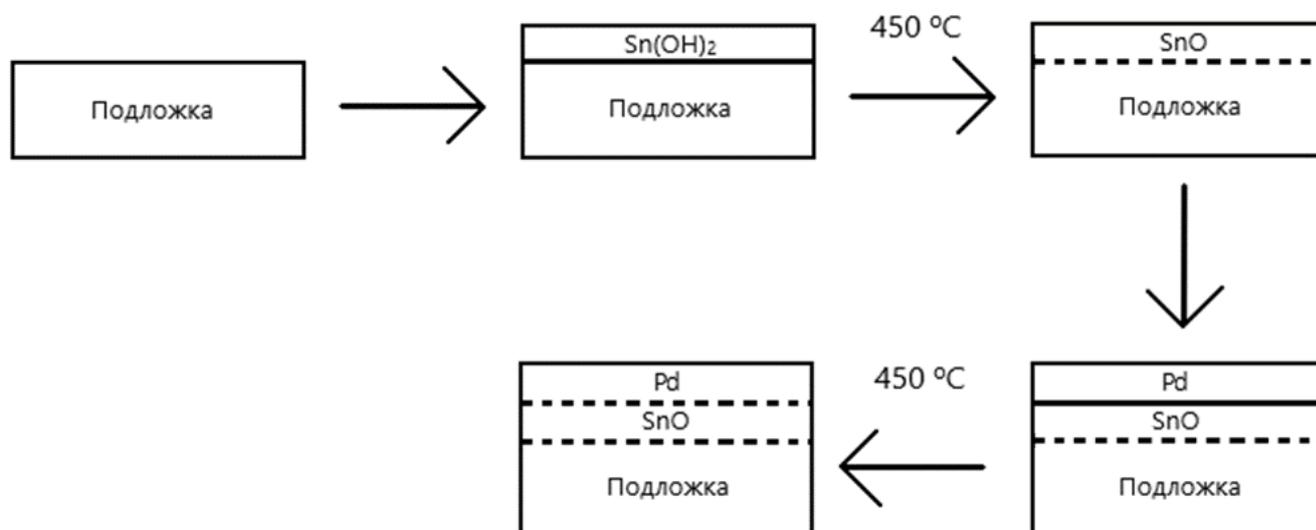


Рисунок 1 – Порядок получения подслоёв в рамках процедур сенсibilизации и активации и отжига

Применение процедур промежуточного отжига обусловлено необходимостью повышения адгезии осаждаемых плёнок за счёт окисления гидроксида олова до оксида олова и вжигания его в подложку, а также последующего вжигания в него наночастиц палладия. Эти процедуры увеличивают процент выхода годных образцов при временах осаждения свыше 10 минут, что соответствует толщинам свыше 300 нанометров. При отсутствии данных процедур повышается вероятность отслаивания плёнки с поверхности подложки в виде фольги.

Помимо указанных операций может применяться последовательность действий, подробно описанная в патенте [79], оформленном соискателем в соавторстве с А. В. Чжаном и Г. С. Патриным.

2.3 Приготовление рабочего раствора и организация эксперимента

Для организации технологического процесса осаждения кобальт-фосфорных плёнок, на которых были получены основные результаты, изложенные в данной диссертационной работе, использовалось следующее оснащение химической лаборатории.

Лабораторная посуда:

- мерные стаканы объёмом 100–150 мл;
- мерный цилиндр объёмом 100 мл;
- мерная колба 1000 мл;
- стеклянные воронки диаметром 55 мм;
- пластиковые мерные ложки;
- стеклянные палочки.

Электрическое оборудование:

- весы лабораторные общего назначения.
- рН-метр рН-150МИ;
- водяная баня авторской разработки, опционально оборудованная системой постоянных магнитов для получения магнитоанизотропных плёнок, более подробное описание которой приведено ниже.

Специальные изделия и расходные материалы:

- обеззоленные фильтры класса «синяя лента»;
- погружные подложкодержатели специальной конструкции.

Химические реагенты:

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – сульфат кобальта гептагидрат (далее – сульфат кобальта);

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ – натрий лимоннокислый трёхзамещённый 5,5-водный (он же далее – цитрат натрия);

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – натрия гипофосфит моногидрат (далее – гипофосфит натрия);

Na_2CO_3 – карбонат натрия безводный, раствор 1 М.

Как будет показано в соответствующих главах диссертации, получение плёнок, как правило, производилось сериями, в которых по основным компонентам (сульфат кобальта, гипофосфит натрия, цитрат натрия) состав рабочего раствора идентичен, а различия заключаются в величине водородного потенциала. Исходя из этого, для повышения повторяемости результатов технологический процесс был организован таким образом, что сперва приготавливался большой объём заготовки рабочего раствора, после чего расходовался по ~100 мл на образец. Так, рассмотрим процедуру приготовления 1000 мл заготовки рабочего раствора следующего состава: сульфат кобальта в концентрации 10 г/л, гипофосфит натрия в концентрации 7,5 г/л, цитрат натрия в концентрации 17,5 г/л.

1. На лабораторных весах общего назначения в мерном стакане взвешивалось 10 г хлорида кобальта, добавлялось ~80 мл дистиллированной воды и с помощью стеклянной палочки раствор перемешивался до полного растворения.

2. С использованием воронки и обеззоленного фильтра «синяя лента» полученный раствор отфильтровывался в мерную колбу 1000 мл. Далее в этот же стакан добавлялось 20 мл дистиллированной воды, и после полоскания его стенок полученный раствор отфильтровывался в мерную колбу через тот же фильтр.

3. На лабораторных весах общего назначения в мерном стакане взвешивалось 7,5 г гипофосфита натрия, добавлялось 80 мл дистиллированной воды и с помощью стеклянной палочки раствор перемешивался до полного растворения.

4. С использованием воронки и обеззоленного фильтра «синяя лента» полученный раствор отфильтровывался в мерную колбу 1000 мл с фильтратом раствора сульфата кобальта. Далее в этот же стакан добавлялось 20 мл дистиллированной воды, и после полоскания его стенок полученный раствор отфильтровывался в мерную колбу через тот же фильтр.

5. На лабораторных весах общего назначения в мерном стакане взвешивалось 17,5 г цитрата натрия, добавлялось 80 мл дистиллированной воды и с помощью стеклянной палочки раствор перемешивался до полного растворения.

6. С использованием воронки и обеззоленного фильтра «синяя лента» полученный раствор отфильтровывался в мерную колбу 1000 мл с фильтратом

раствора сульфата кобальта и гипофосфита натрия. Далее в этот же стакан добавлялось 20 мл дистиллированной воды, и после полоскания его стенок полученный раствор отфильтровывался в мерную колбу через тот же фильтр.

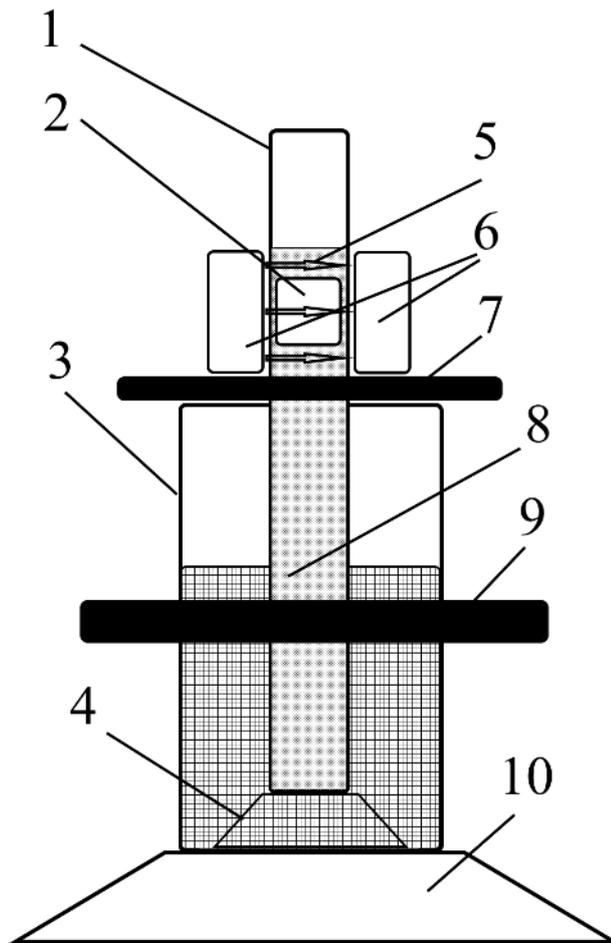
7. В мерную колбу добавлялась дистиллированная вода до риски в 1000 мл, после чего раствор перемешивался.

Приготовленная таким образом заготовка рабочего раствора может храниться длительное время и расходоваться по мере необходимости. Для приготовления готового к употреблению рабочего раствора требуется отлить необходимое количество заготовки рабочего раствора в мерный стакан, и, контролируя величину водородного показателя рН-метром рН 150-МИ, добавлять щелочной реагент до требуемого значения рН.

Стоит также отметить, что приготовление рабочего раствора в плане контроля величины водородного показателя, а не концентрации щелочного реагента представляется более правильным, поскольку в силу происходящих в рабочем растворе молекулярных перестроений зависимость величины рН от концентрации щелочного реагента имеет нелинейный характер, как, например, представлено на рисунке 3 в п. 2.4.

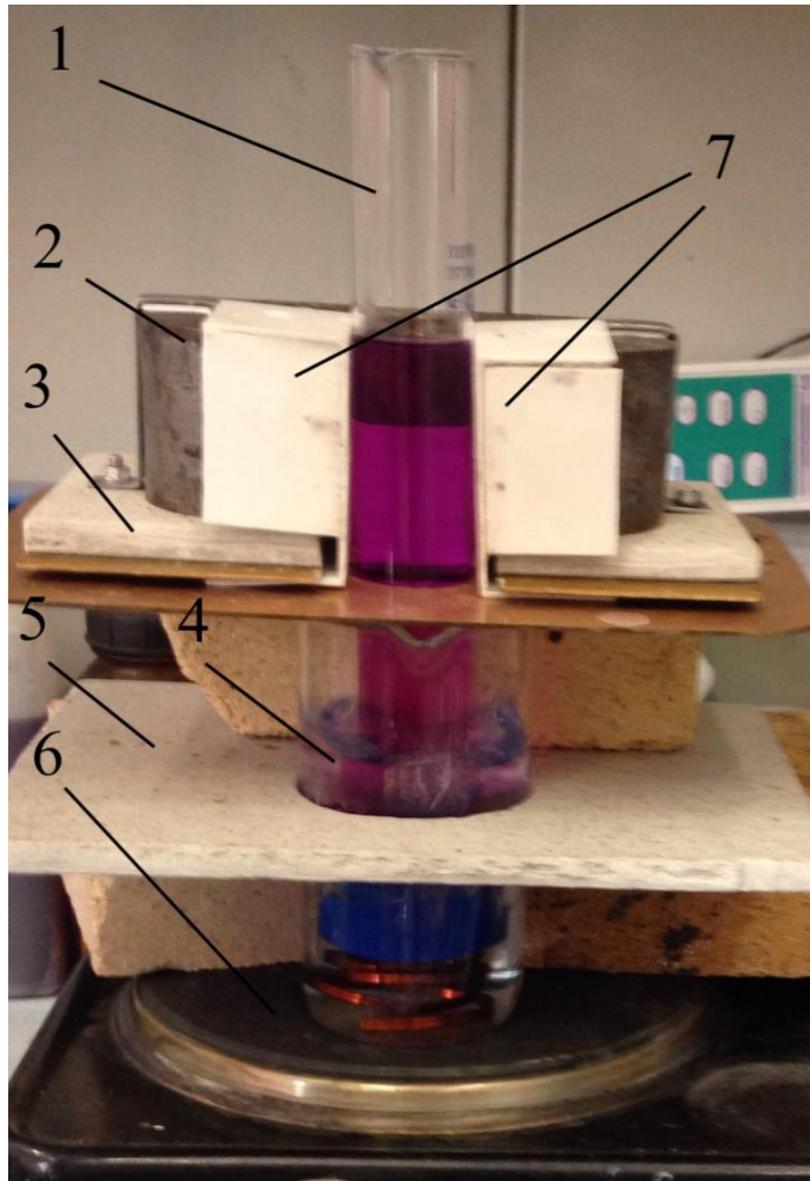
Время осаждения для разных серий плёнок составляло 3–10 минут, что соответствует средним значениям толщин в ~50–300 нм при скорости роста 0,4–0,5 нм/с, типичной для осаждения плёнок в подобных технологических условиях.

Получение образцов с наведённой одноосной магнитной анизотропией производилось в постоянном магнитном поле, ориентированном параллельно плоскости подложки, располагающейся вертикально. Для этого была разработана специальная конструкция, общая схема которой показана на рисунке 2, а фотография – на рисунке 3. Источником магнитного поля выступает пара неодимовых магнитов закреплённых на магнитопроводе, что позволяет получить магнитное поле напряженностью 2,5 кЭ в зазоре 30 мм. В этот зазор помещается стеклянная пробирка с рабочим раствором объёмом 100 мл. Для получения магнито-изотропных образцов магнитная система демонтируется.



1 – стеклянная пробирка; 2 – подложка, ориентированная вертикально и параллельно линиям магнитного поля; 3 – водяная баня; 4 – стойка стеклянной колбы; 5 – ориентация линий магнитного поля; 6 – пара неодимовых магнитов; 7 – пластина-основание для закрепления магнитов; 8 – рабочий раствор; 9 – термоизоляционная пластина; 10 – электроплита

Рисунок 2 – Схема установки для получения плёнок с наведённой магнитной анизотропией



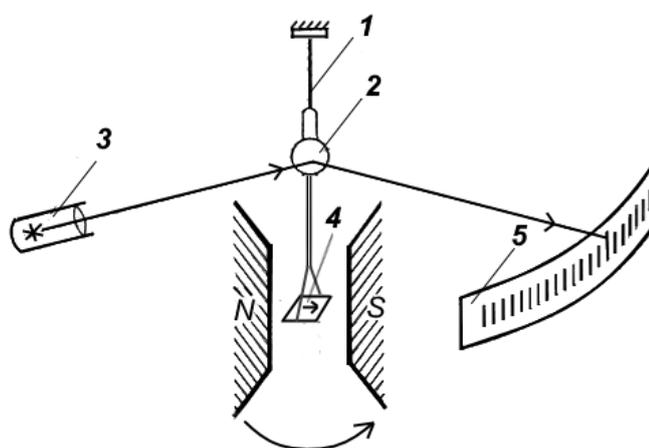
1 – стеклянная колба с рабочим раствором; 2 – магнитопровод; 3 – пластина для термоизоляции крепления магнита; 4 – водяная баня; 5 – термоизоляционная пластина; 6 – электроплита; 7 – пара неодимовых магнитов (на фото скрыты пластиковым кожухом)

Рисунок 3 – Фотография установки для получения плёнок с наведённой магнитной анизотропией

2.6 Методы исследования параметров плёнок

Методологической основой диссертационного исследования являлась совокупность экспериментальных методов, направленных на решение поставленных задач. Для комплексных исследований использовались как промышленные, так изготовленные в лаборатории оригинальные установки.

Константа наведённой магнитной анизотропии в случае высококоэрцитивных плёнок определялась при помощи вращательного анизометра, обобщённая структурная схема которого приведена на рисунке 4 [80].



1 – упругий подвес; 2 – зеркало; 3 – источник света; 4 – исследуемая плёнка; 5 – измерительная шкала. Стрелкой указано направление вращения электромагнита

Рисунок 4 – Принципиальная схема вращательного анизометра

Величина наведённой анизотропии низкокоэрцитивных плёнок оценивалась по значению поля анизотропии H_k , которая устанавливалась с помощью магнитного петлескопа [81].

Термомагнитный отжиг осуществлялся в муфельной печи Nabertherm, в которую помещался магнитопровод с постоянными SmCo магнитами. Образец размещался в зазор между магнитами таким образом, что магнитное поле было параллельно его плоскости и перпендикулярно лёгкой оси намагничивания, полученной в процессе осаждения. Напряжённость магнитного поля в центре

зазора составляла величину ~ 2 кЭ, температура отжига – до 300 °С. Общая схема установки и фотография представлены на рисунке 5.

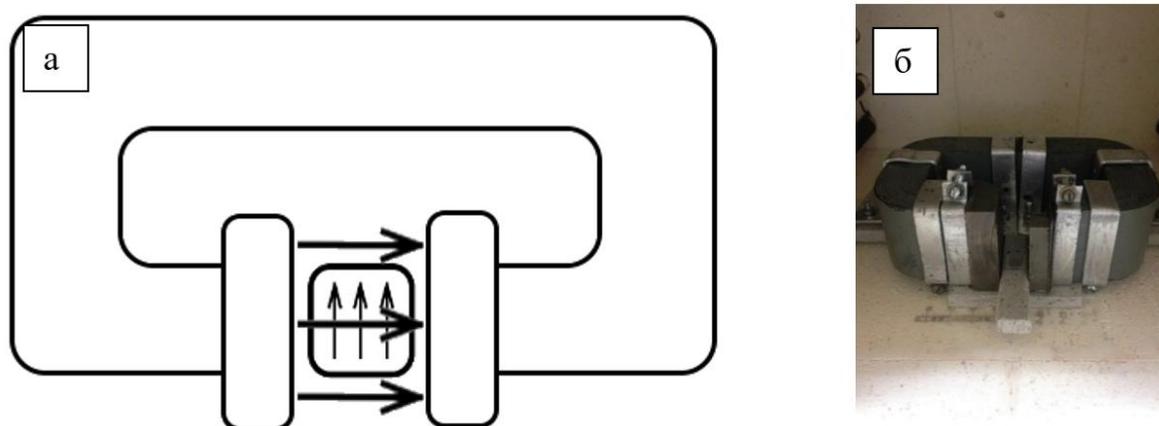


Рисунок 5 – а – схема эксперимента термомагнитного отжига; б – фотография магнитов и подложки в муфельной печи

Помимо представленных выше установок, для определения физических параметров образцов было использовано следующее оборудование:

- рентгеноструктурный анализ образцов на дифрактометре Дрон-3 (Cu- α);
- рН-метрия рабочих растворов при помощи прибора рН-150МИ;
- просвечивающая электронная микроскопия и исследования элементного состава образцов на НТ-7700 (Hitachi), оснащённом энергодисперсионным детектором X-Flash 6T/60 (Bruker);
- магнитооптический стенд для определения меридионального эффекта Керра;
- установка спинового эха с диапазоном 150–250 МГц;
- вибрационный магнетометр;
- магнитооптическая установка NanoMOKE;
- атомно-силовая микроскопия на сканирующем зондовом силовом микроскопе VeecoMultiModeNanoScopeIIIa SPM System;
- рентгено-флуоресцентная спектрометрия на установке S4 Pioneer;
- автоматизированный сканирующий спектрометр ФМР с частотой накачки 3,329 ГГц.

2.4 Общие представления о химических реакциях в процессе осаждения кобальт-фосфронных плёнок

Исходя из сказанного выше, теоретическое описание происходящих при химическом осаждении химических процессов с акцентом на зависимости их протекания от величины рН представляет несомненный интерес. Однако нельзя не отметить, что глубокая научная проработка этих вопросов относится к области химических наук с соответствующим инструментарием, как теоретическим, так и экспериментальным. В силу этого, изложенная ниже часть данной диссертации должна восприниматься как информация для справки, дающая пусть и не исчерпывающее, но достаточное с точки зрения технических наук понимание происходящих при химическом осаждении кобальта процессов в рабочих растворах указанного состава. Для достижения данной задачи воспользуемся общими представлениями химической кинетики, а именно, проанализируем происходящие при осаждении химические реакции и их скорость протекания в контексте влияния на них величины рН рабочего раствора.

Выразим зависимость между величиной рН, концентрацией гидроксид-ионов $[OH^-]$ и концентрацией ионов водорода $[H^+]$. Исходя из ионного произведения воды,

$$K_{(H_2O)} = [OH^-] \cdot [H^+] = 10^{-14} \quad (1)$$

и определения водородного показателя рН,

$$pH = -\lg [H^+] \quad (2)$$

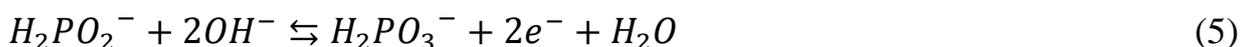
Имеем

$$[H^+] = 10^{(-pH)} \quad (3)$$

А также

$$[OH^-] = 10^{(pH-14)} \quad (4)$$

Уравнение (5) описывает реакцию окисления восстановителя – гипофосфит-иона, чье наличие в рабочем растворе обусловлено использованием гипофосфита натрия NaH_2PO_2 .



Это уравнение показывает ключевое отличие реакции химического осаждения от гальванической реакции – в случае электрохимического осаждения необходимо использование электропроводящей подложки и подвод электронов из внешней электрической цепи. Помимо этого, необходимо использование противоиэлектрода, с попутным решением нетривиальной технологической задачи по конструированию электрохимической ячейки для фиксации катода и анода для равномерного распределения электрического поля и плотности тока по поверхности подложки для получения равномерных плёнок. Метод химического осаждения лишён всех этих сложностей, поскольку электроны генерируются в результате химической реакции, а химический потенциал в уже готовом рабочем растворе определяется только температурой, которую легко стабилизировать, и идентичен на всех точках поверхности подложки.

С позиций химической кинетики, всякая химическая реакция характеризуется скоростями прямой и обратной полуреакций, отношение которых при данных термодинамических условиях является константой равновесия K . Тогда, с учётом допущения возможности обращения с электронами как с химическими веществами, для реакции (5) имеем:

$$K_5 = \frac{V_{обп5}}{V_{пр5}} = \frac{[H_2PO_3^-] \cdot [e^-]^2 \cdot [H_2O]}{[H_2PO_2^-] \cdot [OH^-]^2} = const \quad (6)$$

Тогда концентрация порождаемых окислением восстановителя электронов:

$$[e^-]^2 = \frac{K_5 \cdot [H_2PO_2^-] \cdot [OH^-]^2}{[H_2PO_3^-] \cdot [H_2O]} \quad (7)$$

Как нетрудно заметить из анализа формулы (7), концентрация электронов зависит как от отношения концентрации гипофосфит-иона $H_2PO_2^-$ к концентрации гипофосфат-иона $[H_2PO_3^-]$, что показывает степень истощения раствора по восстановителю, так и от квадрата концентрации гидроксид-иона, OH^- . Этот анализ, с учётом уравнения (4), даёт понимание зависимости этой реакции от величины рН как возрастающей экспоненциальной функции:

$$[e^-]^2 = \frac{K_1 \cdot [H_2PO_2^-] \cdot 10^{(2pH-28)}}{[H_2PO_3^-] \cdot [H_2O]} \quad (8)$$

Уравнение (9) описывает реакцию восстановления ионов кобальта электронами, выделяющимися в растворе и оседающими на подложку в результате реакции (8):



Поскольку реакция (8) в рабочем растворе необратима и не сопровождается накоплением в рабочем растворе каких-либо дополнительных, способствующих её замедлению компонентов, можно считать, что её скорость при фиксированной температуре зависит только от концентрации компонентов, находящейся в левой части уравнения. Концентрация электронов и её зависимость от рН уже рассмотрена выше (8), далее же проанализируем (9) касательно ионов кобальта. Для этого требуется рассмотреть более сложную модель, поскольку концентрация свободных ионов кобальта в рабочем растворе зависит одновременно от нескольких компонентов, способных ассоциировать с ними, и более того – конкурирующих между собой в этом процессе.

Так, с учётом компонентов раствора и величины pH, кобальт может находиться в ионизированной форме Co^{2+} , а также в следующих растворимых в воде соединениях: сульфат кобальта $CoSO_4$, и цитраты кобальта CoH_2Cit^+ , $CoHCit$, $CoCit^-$, где цитрат Cit – лиганд формы $C_3H_5O_7^{-3}$, кислотный остаток лимонной кислоты. Переход ионов кобальта между этими соединениями происходит при изменении pH, и при каждом значении водородного показателя рабочий раствор имеет свой специфический состав кобальтсодержащих соединений. Важно отметить, что свободные ионы кобальта для реакции (9) генерируются из данных соединений в результате диссоциации, степень которой определяется константами устойчивости, специфическими для каждого соединения. В таблице 8 приведены константы устойчивости кобальтовых соединений в растворе исследованного состава.

Таблица 8 – Константы устойчивости $K_{уст.}$ кобальтовых комплексов

Соединение	Константа устойчивости $lg\beta$	Константа устойчивости β
CoH_2Cit^+	1,25	17,7827941
$CoSO_4$	2,47	295,1209227
$CoHCit$	3,02	1047,128548
$CoCit^-$	4,83	67608,29754

Уравнения диссоциации в данном случае выглядят следующим образом:



Константы устойчивости этих комплексных соединений находят применение в следующих выражениях:

$$K_{\text{уст. } CoH_2Cit^+} = \frac{[CoH_2Cit^+]}{[Co^{2+}] \cdot [H_2Cit^-]} = 10^{1,25} \quad (14)$$

$$K_{\text{уст. } CoSO_4} = \frac{[CoSO_4]}{[Co^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]} = 10^{2,47} \quad (15)$$

$$K_{\text{уст. } CoHCit} = \frac{[CoHCit]}{[Co^{2+}] \cdot [HCit^-]} = 10^{3,02} \quad (16)$$

$$K_{\text{уст. } CoCit^-} = \frac{[CoCit^-]}{[Co^{2+}] \cdot [Cit^-]} = 10^{4,83} \quad (17)$$

Как было указано выше, выражения (14), (16), (17) показывают реакции диссоциации комплексов цитрата кобальта. Соответственно, концентрация порождаемых ими ионов кобальта описывается следующим образом:

$$[Co^{2+}]_{CoH_2Cit^+} = \frac{[CoH_2Cit^+]}{10^{1,25} \cdot [H_2Cit^-]} \quad (18)$$

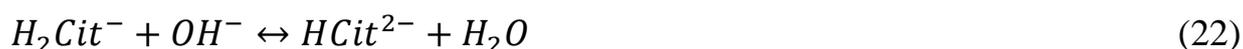
$$[Co^{2+}]_{CoHCit} = \frac{[CoHCit]}{10^{3,02} \cdot [HCit^{2-}]} \quad (19)$$

$$[Co^{2+}]_{CoCit^-} = \frac{[CoCit^-]}{10^{4,83} \cdot [Cit^{3-}]} \quad (20)$$

Анализируя выражения (18)–(20), легко заметить, что в каждом из них присутствует компонент, отражающий истощение компонента раствора, отношение концентрации ассоциированного к концентрации диссоциированного комплекса – $\frac{[CoH_2Cit^+]}{[H_2Cit^-]}$, $\frac{[CoHCit]}{[HCit^{2-}]}$ и $\frac{[CoCit^-]}{[Cit^{3-}]}$. Очевидно, что концентрация ассоциированных кобальтовых комплексов, располагающихся в числителе данных выражений, не может превышать полной концентрации ионов кобальта, определяемой концентрацией вводимого в раствор сульфата кобальта, а концентрация дигидроцитрат-, гидроцитрат- и цитрат-ионов – концентрации

вводимого в раствор цитрата натрия. Превышение молярной концентрации ионов кобальта в растворе над молярной концентрацией цитрат-ионов представляется недопустимым, поскольку будет вызывать образование в растворе нерастворимого осадка гидроксида кобальта, что может непредсказуемым образом повлиять на качество осаждаемых плёнок и ход реакции.

Стоит подчеркнуть, что концентрация цитрат-ионов находится в знаменателе выражений (18)–(20), что говорит о возможности контроля количества диссоциированных ионов кобальта, а следовательно, скорости реакции (9). Проверка этого заключения не входила в задачи данной диссертационной работы, однако для опровержения или подтверждения этого вывода такой эксперимент может быть поставлен. Более важным предполагается рост константы устойчивости в ряду $CoH_2Cit^+ \rightarrow CoHCit \rightarrow CoCit^-$: цитрат-ион тем сложнее отделяется от иона кобальта при диссоциации, чем меньше в комплексе ионов водорода, которые, в свою очередь, покидают данные соединения в тем большей степени, чем больше величина рН (количество гидроксид-ионов), в результате следующих реакций:



Таким образом, рост рН рабочего раствора эквивалентен росту числа в нём гидроксид-ионов, которые, помимо прочих реакций, вступают во взаимодействие с молекулами лимонной кислоты, превращая их в дигидроцитрат-ионы, затем вступая в реакцию с ними, превращают их в гидроцитрат-ионы, которые, при наибольших в этом ряду значениях рН, трансформируются в свободные цитрат-ионы. В свою очередь, дигидроцитрат-, гидроцитрат- и цитрат-ионы ассоциируют с ионами кобальта и образуют всё более прочно связанные соединения, что в

совокупном итоге уменьшает число диссоциированных ионов кобальта, необходимых для осуществления реакции (9). Это находит косвенное подтверждение в представленном на рисунке 6 графике зависимости величины рН рабочего раствора от концентрации гидроксида натрия, выступавшего в качестве щелочного реагента. Данный результат представлен в научной работе [82], выполненной соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым, Г. Н. Бондаренко и Г. С. Патриным.

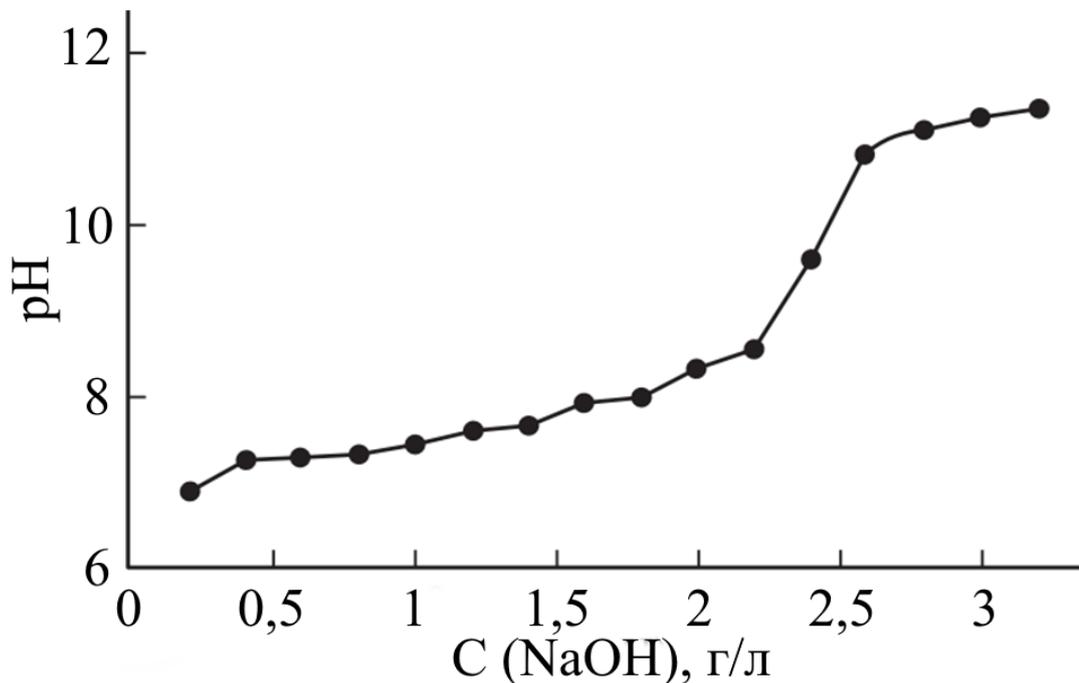


Рисунок 6 – Зависимость величины рН от концентрации гидроксида натрия.

Состав раствора – $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 10 г/л, NaH_2PO_2 – 7,5 г/л, $Na_3C_6H_5O_7$ – 25 г/л

Как видно из рисунка 6, значение рН от концентрации гидроксида натрия в промежутке концентраций (в г/л) от 0,2 до 2,2 и от 2,6 до 3,4 имеет линейную зависимость, а в промежутке между 2,2 и 2,6 наблюдается её резкое возрастание от 8,5 до 11. Исходя из представленных выше заключений можно сделать вывод, что в указанном рабочем растворе при рН от 6,8 до 8,5 происходит активное потребление гидроксид-ионов компонентами рабочего раствора, вероятнее всего – гидроцитрат-ионами, с превращением их в цитрат-ионы. По завершении этого

процесса в рабочем растворе не остаётся веществ, способных эффективно связывать гидроксид-ионы, чем и объясняется резкий рост величины рН.

Подводя итог этой части, можно сделать вывод, что исходя из представленной модели, с ростом рН количество электронов для восстановления растёт, а количество диссоциированных ионов кобальта – уменьшается. В совокупности это может приводить к одному из следующих вариантов зависимости скорости реакции (9) от рН: в случае монотонного хода зависимости скорость осаждения кобальта будет расти или падать с ростом рН, а в случае немонотонного хода зависимости скорость роста может иметь один или несколько экстремумов. Согласно экспериментальным данным, полученным на базе растворов исследованного состава и представленным на рисунке 24 в разделе 3.2, скорость осаждения вещества в диапазоне рН от 7,2 до ~8,8 растёт, а в диапазоне от ~8,8 до 9,3 – падает, вплоть до полного прекращения роста плёнок в рамках указанного технологического режима. Согласно представленной модели, это может быть объяснено тем, что при $\text{pH} \leq 8,8$ скорость роста ускоряется за счёт более высокого прироста числа электронов по реакции (8), а при $\text{pH} \geq 8,8$ – замедляется за счёт более интенсивного снижения числа диссоциированных ионов, что обусловлено образованием более устойчивых цитрат-кобальтовых комплексных соединений.

Данный результат представлен в научной работе [83], выполненной соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, Г. С. Патриным, Р. Ю. Руденко и В. В. Онуфриенком.

2.5 Подбор и обоснование выбора щелочного реагента для рабочего раствора

Выше было указано, что для приготовления готового к употреблению рабочего раствора требуется добавить в раствор-заготовку определённое количество щелочного реагента до достижения требуемой величины водородного показателя pH. Как показано в таблице 7, в качестве щелочного реагента наиболее часто используется гидрат аммония NH_4OH и гидроксид натрия NaOH .

Гидроксид натрия – наиболее простой щелочной реагент, представляющий собой сильное основание, полностью диссоциирующее в воде по уравнению (24):



Применение NaOH в качестве щелочного реагента для получения кобальтовых плёнок представляется приемлемым и допустимым, однако нежелательным, в первую очередь в силу того, что его использование требует повышенного внимания к организации безопасных условий труда технолога: гидроксида натрия является высокоопасным по степени воздействия на организм веществом, соответствующим второму классу опасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007–76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

Применение гидрата аммония в качестве щелочного реагента, как правило, предполагает совместное использование с солями аммония – сульфатом $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или хлоридом NH_4Cl , что в совокупности выступает в качестве аммиачного буферного раствора, призванного поддерживать определённую величину pH. Гидрат аммония в рабочем растворе диссоциирует по формуле (25):



Следующая ступень взаимодействия иона аммония NH_4^+ с компонентами рабочего раствора – потребление гидроксид-ионов с образованием молекул аммиака:



Стоит подчеркнуть, что молекулы аммиака NH_3 склонны как к испарению из рабочего раствора, так и способны образовывать следующие комплексы с ионами кобальта:

- моноаммин кобальта NH_3Co^{2+} ;
- диаммин кобальта $(NH_3)_2Co^{2+}$;
- триаммин кобальта $(NH_3)_3Co^{2+}$;
- тетрааммин кобальта $(NH_3)_4Co^{2+}$;
- пентааммин кобальта $(NH_3)_5Co^{2+}$;
- гексааммин кобальта $(NH_3)_6Co^{2+}$.

Константы устойчивости данных комплексов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Константы устойчивости аминоккомплексов кобальта

Соединение	Константа устойчивости $\lg\beta$	Константа устойчивости β
NH_3Co^{2+}	1,99	97,72
$(NH_3)_2Co^{2+}$	3,50	3162,27
$(NH_3)_3Co^{2+}$	4,43	26915,34
$(NH_3)_4Co^{2+}$	5,07	117489,75
$(NH_3)_5Co^{2+}$	5,13	134896,28
$(NH_3)_6Co^{2+}$	4,39	24547,08

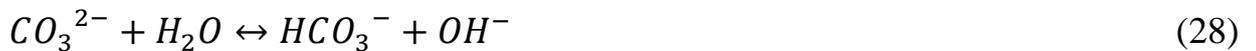
Комплексообразование с аммиаком по своей сути ничем не отличается от рассмотренного выше комплексообразования с цитрат-ионами, за тем ключевым отличием, что осаждение кобальта подразумевает разогрев раствора до температур 80–100 °С. При таких температурах растворённый в воде аммиак, как отмечалось в главе 1, начинает активно испаряться, что приводит к понижению рН раствора и, в конечном итоге, к сложности поддержания необходимых технологических параметров раствора в течение всего процесса осаждения плёнки.

Исходя из вышесказанного, наиболее предпочтительным щелочным реагентом представляется карбонат натрия Na_2CO_3 – соль сильного основания гидроксида натрия $NaOH$ и слабой угольной кислоты H_2CO_3 . Карбонат натрия даёт щелочную реакцию раствора в результате цепочки реакций (27)–(29):

Диссоциация карбоната натрия:



Гидролиз карбонат-иона первой ступени:



Гидролиз карбонат-иона второй ступени:



При растворении карбоната натрия в воде происходит диссоциация и гидролиз карбонат-иона первой ступени, в результате чего повышается рН рабочего раствора. Однако в ходе реакции окисления восстановителя (5), сопровождающей осаждение плёнки, происходит потребление гидроксид-ионов, что приводит к снижению величины рН рабочего раствора, в результате чего равновесие реакций гидролиза карбонат-ионов смещается вправо, что высвобождает дополнительные гидроксид-ионы, что, в свою очередь, препятствует изменению величины рН, а следовательно, придаёт определённую буферную ёмкость рабочему раствору.

Перспективным представляется также использование составного щелочного реагента, включающего карбонат натрия Na_2CO_3 и гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$. Смесь этих щелочных реагентов представляет собой карбонатно-бикарбонатный буферный раствор, который применяется в различных областях, включая биохимию, медицину, пищевую промышленность и др.

Выводы по главе

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.

Глава 3 Влияние pH раствора получения кобальт-фосфорных плёнок при химическом осаждении на их химический состав и кристаллическую структуру

3.1 Исследование кристаллической структуры образцов

Для оценки влияния гидрата аммония на параметры плёнок была получена серия образцов из рабочего раствора состава $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 10 г/л, NaH_2PO_2 – 7,5 г/л, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 17,5 г/л, NaHCO_3 – 5 г/л, NH_4OH – 0–3,3 мл/л. Для данных образцов были проведены структурные исследования при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунках 7–12 приведены темнопольные ПЭМ-изображения данных плёнок и их электронограммы. Изображение поверхности плёнки, представленное на рисунке 10, и сопутствующая информация изложены в научных работах [83, 84], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, Г. С. Патриным, Р. Ю. Руденко, В. В. Онуфриенком, С. А. Громиловым и Ж. М. Мороз.

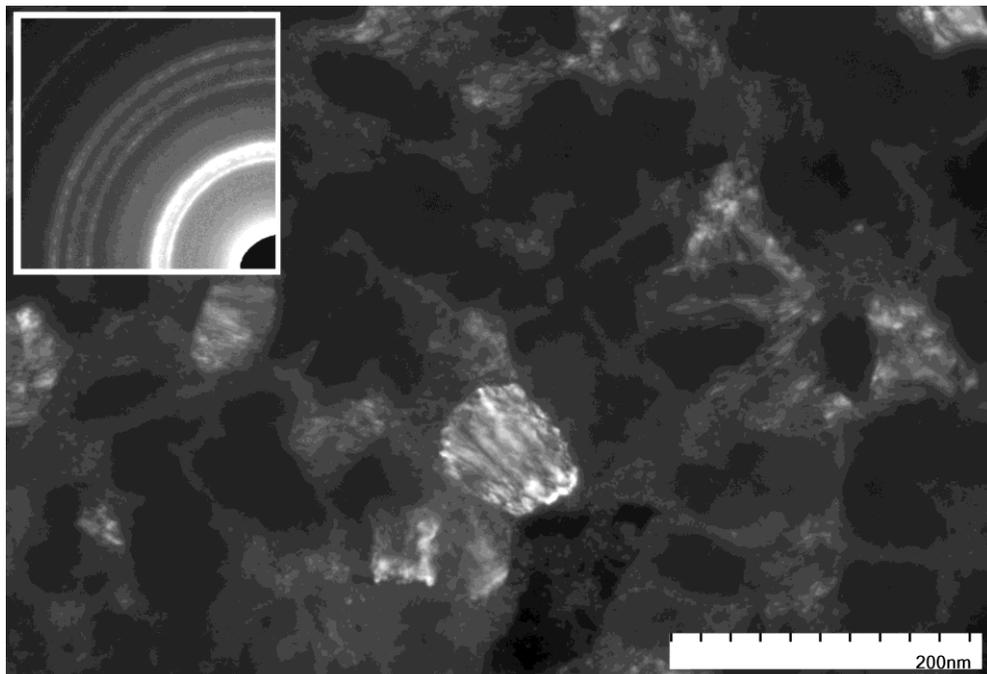


Рисунок 7 – Темнопольное ПЭМ-изображение и электронограмма плёнки Co-P без добавки NH_4OH в рабочий раствор

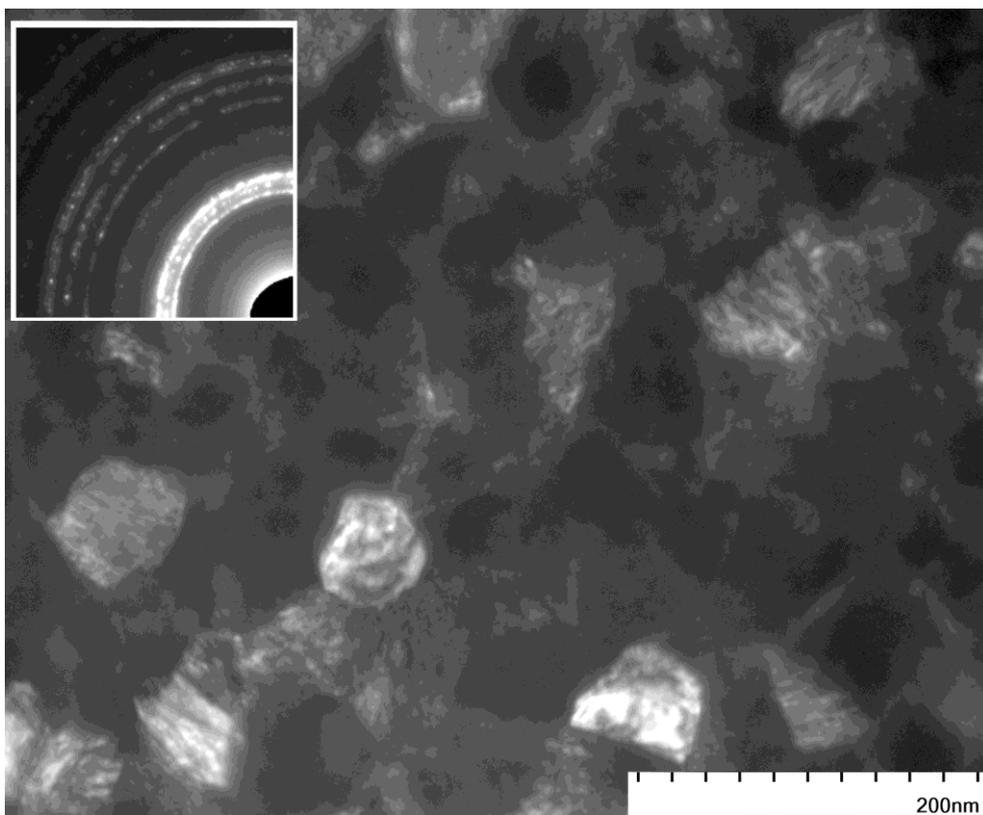


Рисунок 8 – Темнопольное ПЭМ-изображение и электронограмма плёнки Co-P с добавкой 0,5 мл/л NH_4OH в рабочий раствор

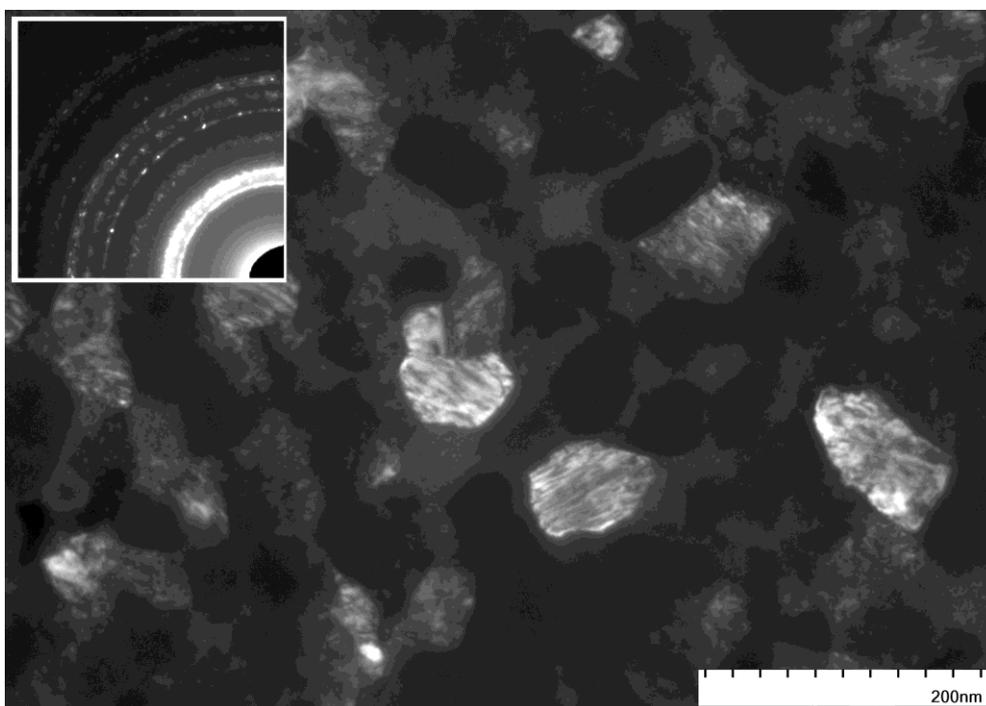


Рисунок 9 – Темнопольное ПЭМ-изображение и электронограмма плёнки Co-P с добавкой 1 мл/л NH_4OH в рабочий раствор

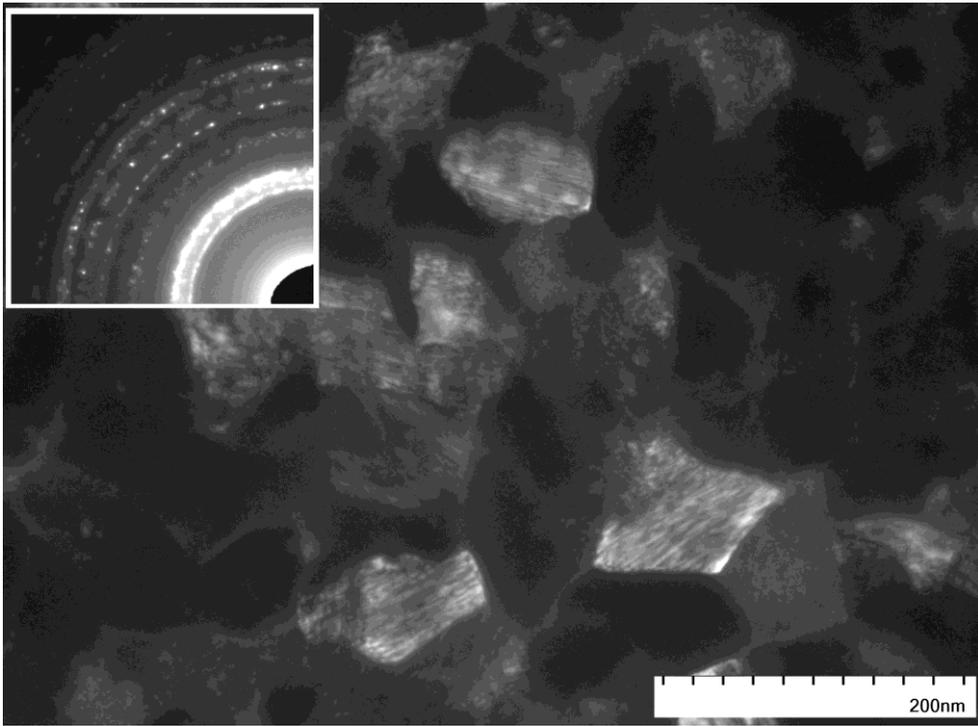


Рисунок 10 – Темнопольное ПЭМ-изображение и электронограмма плёнки Co-P с добавкой 1,5 мл/л NH_4OH в рабочий раствор

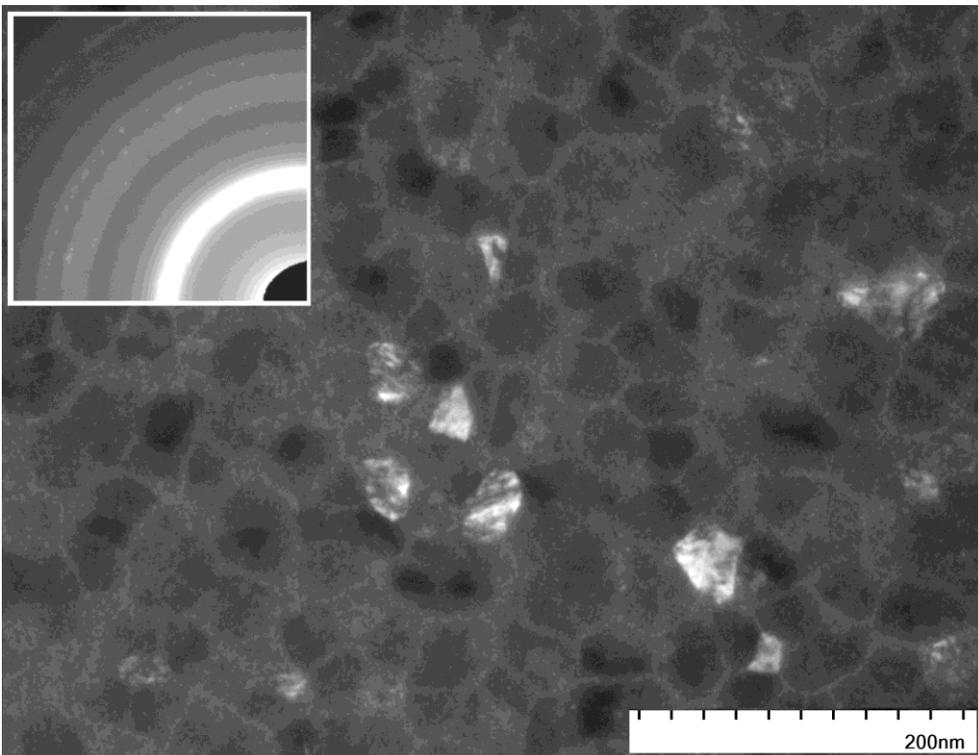


Рисунок 11 – Темнопольное ПЭМ-изображение и электронограмма плёнки Co-P с добавкой 2,5 мл/л NH_4OH в рабочий раствор

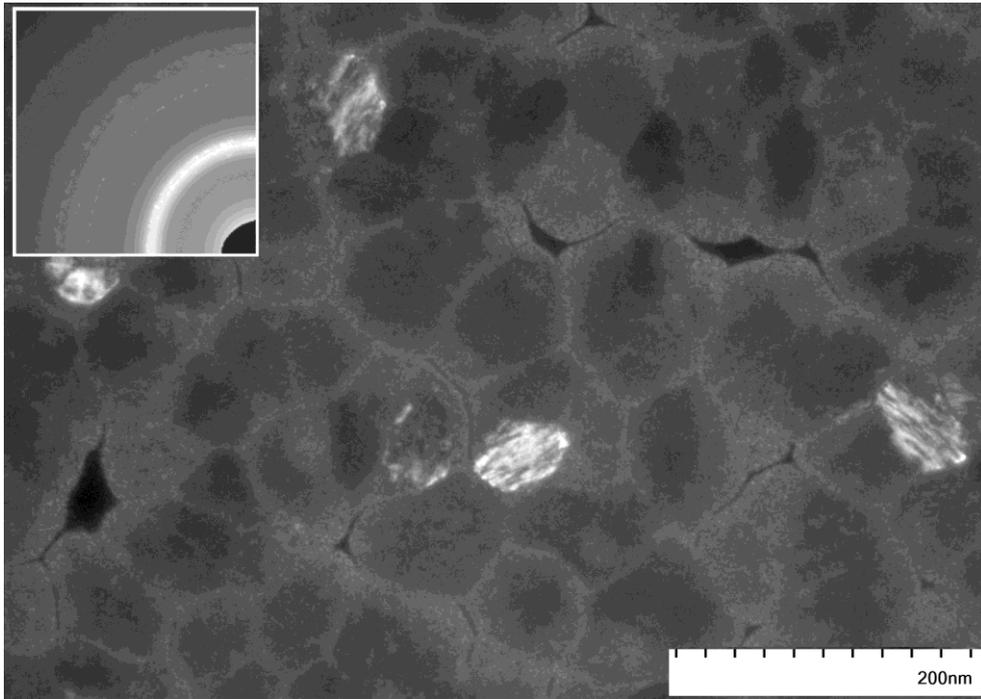


Рисунок 12 – Темнопольное ПЭМ-изображение и электронограмма плёнки Co-P с добавкой 3,3 мл/л NH_4OH в рабочий раствор

Как видно из представленных рисунков, с ростом концентрации в рабочем растворе гидрата аммония структура плёнок претерпевает значительные изменения – происходит размытие дифракционных колец и уменьшение видимых размеров кристаллитов. Также с ростом концентрации гидрата аммония прослеживается тенденция к размыванию межзёренных границ. Однако для серии плёнок, полученных из безаммиачного рабочего раствора составом $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 10 г/л, NaH_2PO_2 – 7,5 г/л, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 17,5 г/л, NaHCO_3 – 1–10 г/л, наблюдаются схожие изменения в структуре поверхности, что позволяет сделать вывод, что для данного состава в исследованном диапазоне концентраций использование гидрата аммония не оказывает значимого благоприятного эффекта на структуру плёнок, что даёт возможность отказаться от этого компонента и в дальнейшем работать с безаммиачным раствором.

Для дополнительной информации о структуре плёнок, полученных из безаммиачного раствора с применением гидрокарбоната натрия в качестве щелочного реагента, были использованы методы рентгеноструктурного анализа. Установлено, что при наименьших значениях концентрации гидрокарбоната

натрия порядка 1–1,5 г/л, соответствующих значениям рН, близким к нейтральным (рН~7,3–7,6), кобальт в плёнках сформировался в незначительно искажённой ГПУ кристаллической решётке с увеличенными параметрами ячейки, что показано на рисунок 13, *а*. С ростом концентрации гидрокарбоната натрия (с ростом рН) рентгеноструктурный анализ даёт более чёткую картину рефлексов с параметрами, точно соответствующими гексагональной фазе кобальта (рисунок 13, *б*). Последующий рост рН приводит к снижению интенсивности дифракционных пиков и появлению специфического рефлекса на 1,78Å, соответствующего ГЦК кристаллической решётке (рисунок 13, *в*). Подобная картина наблюдается и в серии образцов, полученных с использованием NH₄OH, однако в случае добавки гидрата аммония до концентрации 3,3 мл/л интенсивность пиков снижается до полного их исчезновения на фоне шума (рисунок 13, *г*), что свидетельствует о снижении размеров кристаллитов и позволяет интерпретировать структуру данного образца как рентгеноаморфную. Спектры рентгеновской дифракции, представленные на рисунке 13, и сопутствующая информация приведены в научной работе [85], выполненной соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, Т. Н. Патрушевой, В. А. Середкиным и Г. Н. Бондаренко.

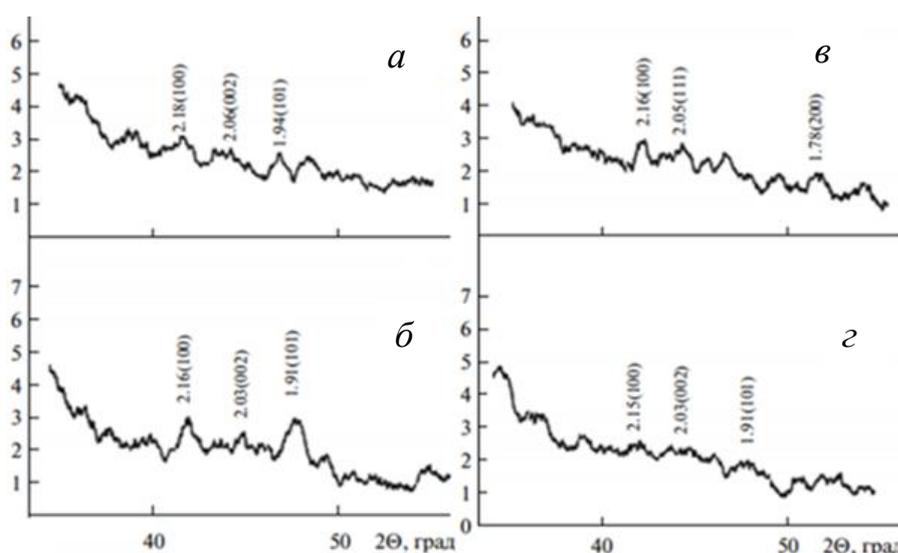


Рисунок 13 – Дифрактограммы образцов с несовершенной (*а*) и совершенной (*б*) гексагональной структурой; со смесью гексагональной и кубической фазы (*в*) и аморфной структурой (*г*)

Как видно из представленных данных, с ростом концентрации щелочных реагентов – как гидрата аммония, так и гидрокарбоната натрия – сперва происходит совершенствование кристаллической структуры, что хорошо видно по увеличению контрастности электронограмм плёнок на рисунках 9 и 10 относительно уровня фона по сравнению с плёнками на рисунках 7 и 8. В дальнейшем, с ростом концентрации щелочного реагента происходит значительное размытие колец и снижение их интенсивности, что ясно видно на рисунках 11 и 12, что говорит об измельчении составляющих плёнку кристаллитов, позволяя сделать заключение, что данные плёнки могут быть охарактеризованы как находящиеся в нанокристаллическом состоянии.

Сопоставляя данные исследования серии образцов с переменной концентрацией гидрокарбоната натрия и серии с переменной концентрацией гидрата аммиака, можно прийти к выводу о схожести происходящих с ними изменений с ростом концентрации как одного, так и другого реагента, что в конечном итоге можно свести к определяющей роли величины водородного показателя рабочего раствора в используемом диапазоне концентраций реагентов, вне зависимости от способа задания величины рН. Это позволяет сделать вывод о том, что в рамках используемого базового раствора нет никакой необходимости применять гидрат аммония, который можно заменить более удобными в обращении и технологичными щелочными реагентами.

Для увеличения точности определения кристаллической структуры плёнок при помощи рентгеноструктурного анализа, были получены плёнки толщиной ~300 нм при времени осаждения, равном 10 минутам, что позволило получить значительно более чёткие рефлексы. Наиболее типичные образцы получены в трёх областях – в области низких значений рН (~ 7,2–8,5) с высокой коэрцитивной силой (чёткие рефлексы от плоскостей ГПУ-решётки кобальта), в области высоких рН (~ 9–9,3) с низкой коэрцитивной силой (рентгеноаморфное состояние), и в переходной области (гало в области основных рефлексов кобальта без возможности идентификации типа кристаллической решётки) с рН ~ 8,7–8,8. Типичные рентгенограммы представлены на рисунках 14–16, а также в научных

работах [82, 86], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым, Г. Н. Бондаренко, Г. С. Патриным, В. К. Мальцевым, И. Н. Краюхиным и И. Ю. Сакаш.

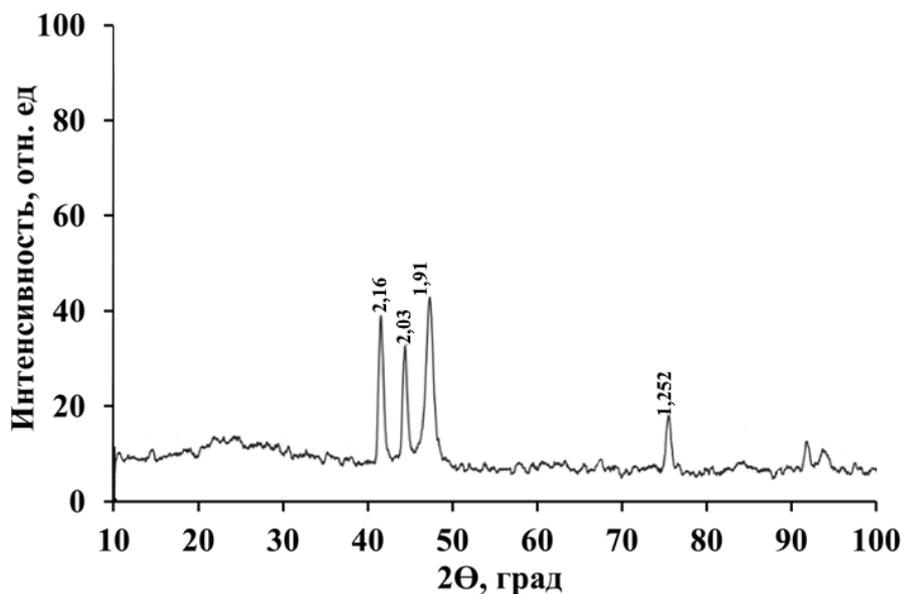


Рисунок 14 – Типичная рентгенограмма поликристаллической высококоэрцитивной плёнки Co-P. Все основные пики (2,16, 2,03, 1,91, 1,252) принадлежат ГПУ кристаллической решётке кобальта

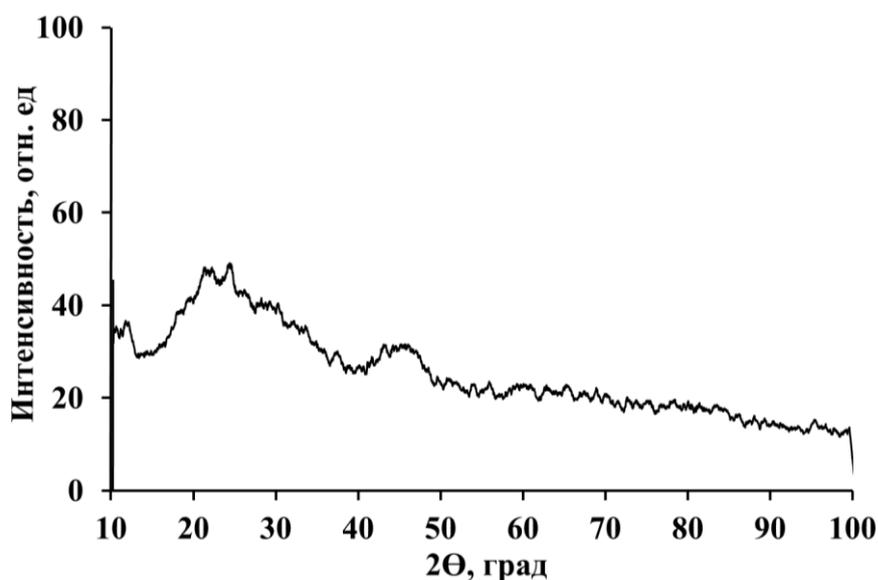


Рисунок 15 – Типичная рентгенограмма нанокристаллической низкокоэрцитивной плёнки Co-P. Основные пики в области углов 40–50° сливаются в общее гало

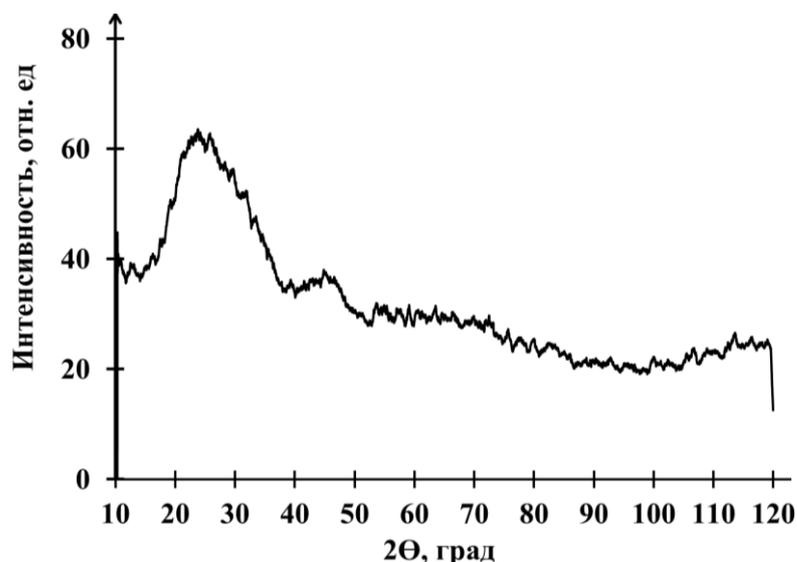


Рисунок 16 – Типичная рентгенограмма рентгеноаморфной низкокоэрцитивной плёнки Co-P

Электроннограммы и ПЭМ-изображения таких плёнок также подобны представленным ранее, на рисунках 7–12. Для плёнок толщиной ~20 нм они представлены на рисунках 17–19, а также в научных работах [82, 83, 84, 88], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым, Г. Н. Бондаренко, Г. С. Патриным, В. В. Онуфриенком, В. К. Мальцевым, И. Н. Краюхиным, И. Ю. Сакаш, С. А. Громиловым и Ж. М. Мороз.

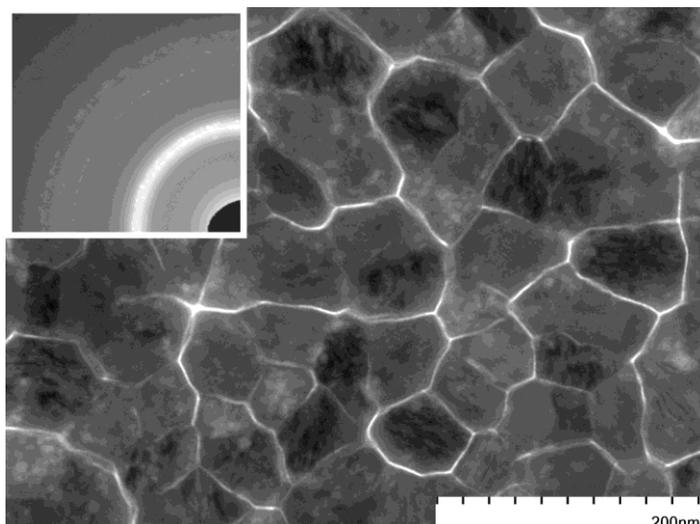


Рисунок 17 – ПЭМ-изображение и электронограмма субмикрористаллической плёнки Co-P

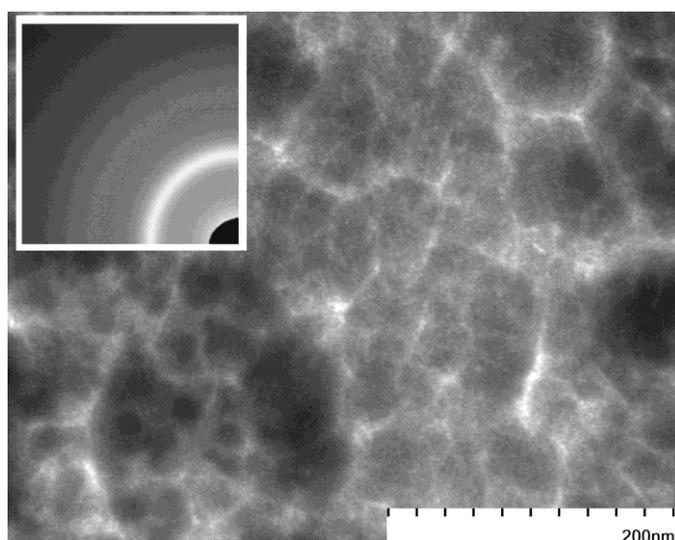


Рисунок 18 – ПЭМ-изображение и электронограмма нанокристаллической плёнки Co-P

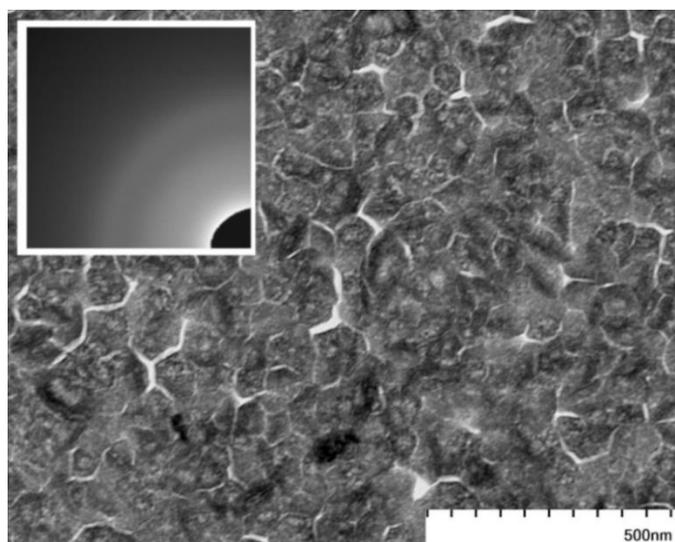


Рисунок 19 – ПЭМ-изображение и электронограмма рентгеноаморфной плёнки Co-P

Для повышения точности рентгеноструктурного анализа плёнок с малыми размерами кристаллитов было проведено их исследование с использованием малоугловой рентгеновской дифракции. Дифрактограмма образца, полученного при $\text{pH} = 8,4$, приведена на рисунке 20, *a*. На рисунке 20, *b* представлена дифрактограмма плёнки, полученной при $\text{pH} \approx 8,8$; наблюдаемые рефлекссы отражают наличие ГЦК фазы Co. Данные дифрактограммы и сопутствующая информация представлены в научных работах [84, 87, 88], выполненных

соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, С. М. Жарковым, С. А. Громиловым, Г. С. Патриным и Ж. М. Мороз.

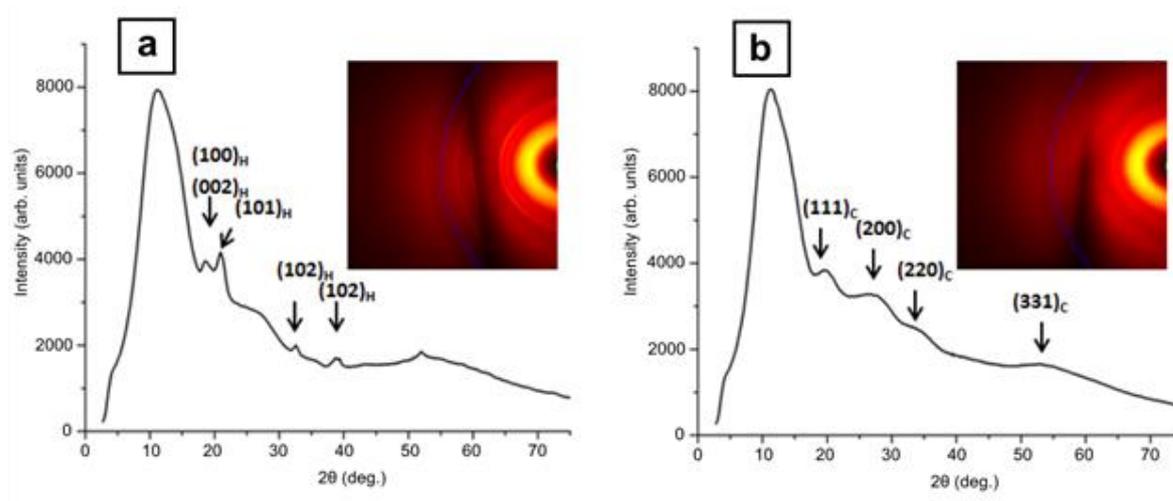


Рисунок 20 – Дифрактограмма образца, полученного при $\text{pH} = 8,4$ (a) с рефлексами отражений от кристаллографических плоскостей ГПУ-ячейки Со и полученного при $\text{pH} = 8,8$ (b) с рефлексами от плоскости (111) ГЦК-Со

Согласно представленным на рисунке 18 данным, образцы, полученные при $\text{pH} < 8,7$, характеризуются наличием выраженной ГПУ фазы кобальта. При этом образцы, полученные при $\text{pH} > 8,9$, демонстрируют наличие ГЦК фазы кобальта. Однако, поскольку рентгеноструктурный метод слабо чувствителен для получения информации о ближайшем окружении атомов кобальта в тонких плёнках с малыми размерами зерна, для более детального исследования таких образцов дополнительно использовался метод, основанный на анализе спектра ЯМР [89]. 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 только для исследования низкоанизотропных образцов. Для определения вкладов в сигналы ЯМР от различных структурных фаз проведено разложение интегральной кривой на составляющие в форме нормального распределения, представленные на рисунке 21.

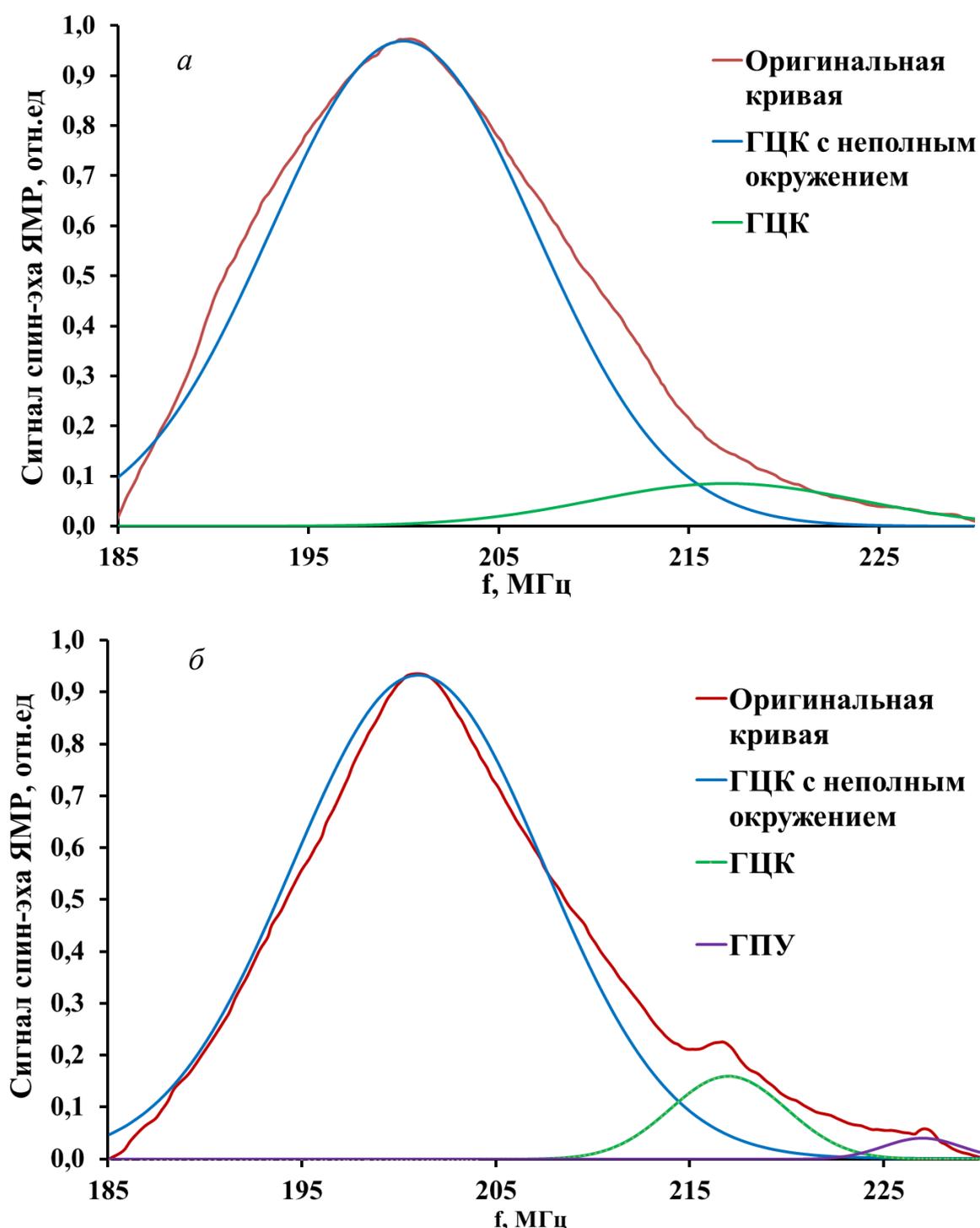


Рисунок 21 – Спектр спин-эха образцов, полученных при $\text{pH} \approx 9,15$ (а) и $8,9$ (б)

Данные спектры и сопутствующая информация представлены в научных работах [86, 90, 91], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, Г. С. Патриным, В. К. Мальцевым, И. Н. Краюхиным и И. Ю. Сакаш. Спектры поглощения спин-эха ЯМР представляют собой широкую линию в диапазоне 185–230 МГц с размытым максимумом в районе ~ 200 МГц, спадом

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

Таким образом, анализ спектра ЯМР показывает следующую тенденцию в структуре плёнок, полученных в области рН от 8,9 и выше, – снижение содержания «чистых» кристаллических фаз (в первую очередь ГПУ) с возрастающим влиянием ГЦК-структуры с неполным окружением в первой координационной сфере.

3.2 Морфология поверхности плёнок, полученных при химическом осаждении, и её зависимость от рН растворов

Структурные изменения плёнок с изменением кислотности растворов отражаются на морфологии их поверхности. Полученные плёнки были исследованы при помощи АСМ, которая, в отличие от ПЭМ, не требует проведения процедур отделения плёнки от подложки. Это позволяет получить непосредственное изображение поверхности плёнки, не подвергнутой дополнительной обработке.

На рисунке 22 показана поверхность плёнок Со, полученных в условиях различных рН. Она имеет специфический вид и представлена чередующимися выпуклыми неоднородностями, чьё появление может быть обусловлено спецификой роста плёнки из жидкой фазы.

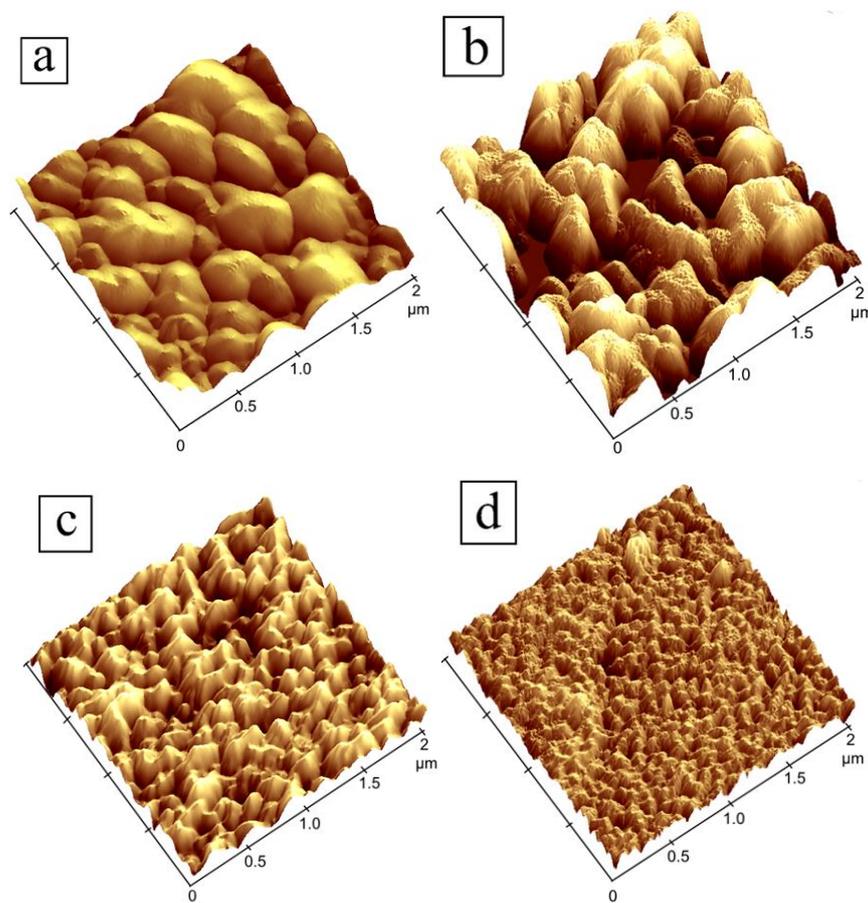


Рисунок 22 – АСМ-изображения поверхности получаемых плёнок Со-Р:

a – рН = 7,2; b – рН = 8,7; c – рН = 8,9; d – рН = 9,3

Данные АСМ-изображения и сопутствующая информация представлены в научных работах [83, 90, 84], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, Г. С. Патриным, Р. Ю. Руденко, В. В. Онуфриенком, В. К. Мальцевым, И. Н. Краюхиным, С. А. Громиловым и Ж. М. Мороз. Из анализа представленных изображений следует вывод, что размер поверхностных неоднородностей уменьшается с ростом величины рН. На рисунке 23 показана зависимость среднего значения ширины поверхностной неоднородности от рН, а также зависимость среднего размера кристаллитов. Данные зависимости получены из анализа АСМ- и ПЭМ-изображений соответственно. Оба рассматриваемых параметра имеют схожую зависимость от рН: монотонное уменьшение с ростом значения водородного показателя. Данные зависимости размеров структурных элементов от величины рН и сопутствующая информация представлены в научных работах [83, 86, 90, 88], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, Г. С. Патриным, Р. Ю. Руденко, В. В. Онуфриенком, В. К. Мальцевым, И. Н. Краюхиным, И. Ю. Сакаш и С. А. Громиловым.

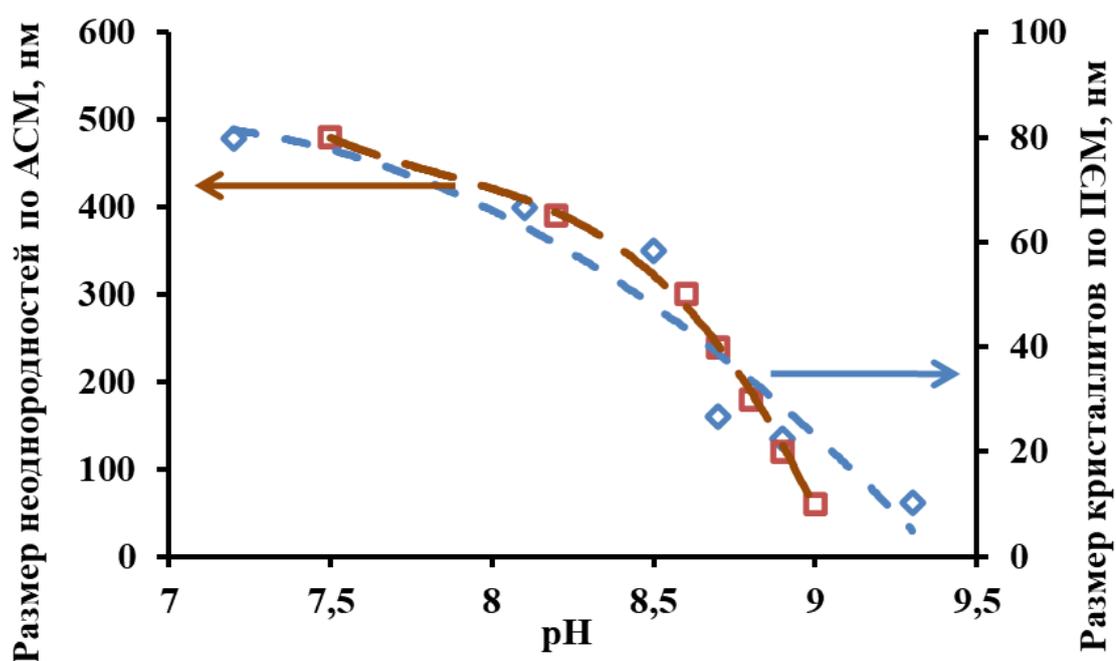


Рисунок 23 – Зависимости размеров кристаллитов и поверхностных неоднородностей плёнок Co-P от величины рН получения

На рисунке 24 представлена зависимость скорости роста плёнок Co-P от pH по данным рентгенофлуоресценного анализа. Данная зависимость и сопутствующая информация представлены в научных работах [83, 92], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, Г. С. Патриным, Р. Ю. Руденко и В. В. Онуфриенком.

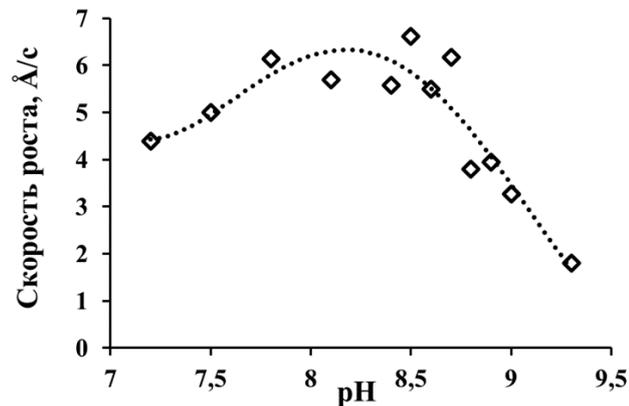


Рисунок 24 – Зависимость скорости роста плёнок Co-P от pH рабочего раствора

Как видно из представленного графика, при изменении величины pH от 7,2 до ~8,7 скорость роста увеличивается, однако при pH ~ 8,7 происходит как резкое уменьшение скорости роста, так и смена тренда с восходящего на нисходящий, вплоть до прекращения осаждения при pH ~ 9,5. Этот переход свидетельствует о качественной смене механизма роста плёнок. Выше было показано уменьшение размера поверхностных неоднородностей с ростом pH на примере серии плёнок, время выращивания которых составляло 180 с. Ниже приведены данные исследования более толстых плёнок, время осаждения которых составляло 600 с. При значении водородного показателя pH = 7,5 размеры поверхностных неоднородностей составляют величину порядка 1 мкм как в плоскости, так и перпендикулярно ей, в то время как при pH ~ 9 – порядка 50 нм, как и для более тонких плёнок. Это говорит о том, что при низких pH плёнка растёт преимущественно за счёт увеличения размеров сформировавшихся на начальном этапе структурных элементов. Если предположить, что рост плёнки складывается из двух процессов – зародышеобразования на поверхности и линейного увеличения размеров уже сформировавшихся зародышей, то можно сделать заключение, что

при высоких $\text{pH} > 8,7$ доминирует первый механизм, а при низких $\text{pH} < 8,7$ – второй. АСМ-изображения поверхности и профиль данных плёнок приведены на рисунке 25.

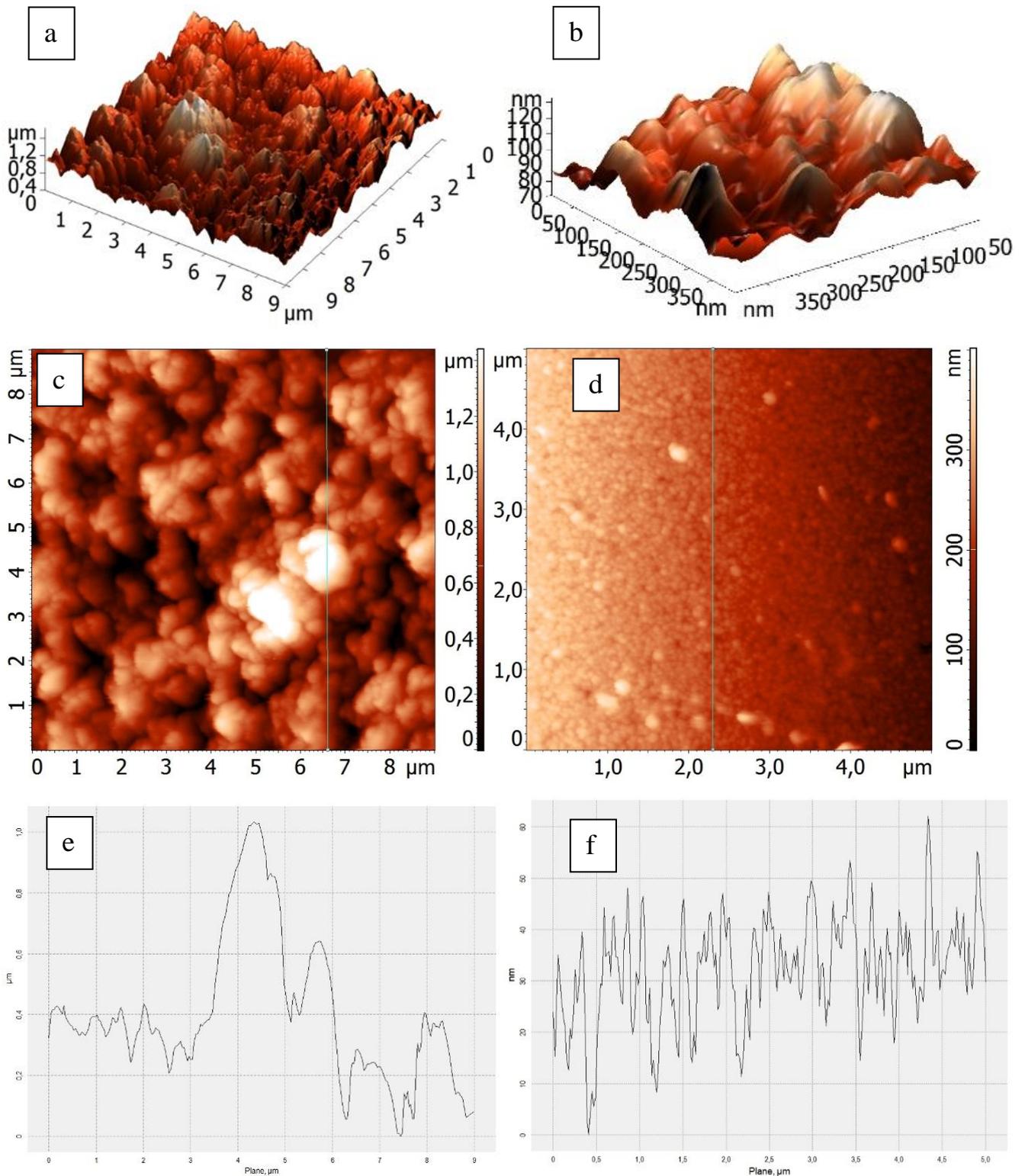


Рисунок 25 – 3D-, 2D-АСМ-изображения и профиль плёнок Со-Р, полученных при времени осаждения 600 с: а, с, е – $\text{pH} \sim 7,5$, b, d, f – $\text{pH} \sim 9$

3.3 Модельные представления фазовых изменений Co, вызванных размерными эффектами

Как известно, кристаллический Co может находиться в двух фазовых состояниях: α -гексагональной (ГПУ) и β -кубической (ГЦК) кристаллической решётке. Полиморфный переход между этими состояниями в объёмном Co наблюдается при температуре свыше 420 °С. Помимо температурного фактора переход от ГПУ к ГЦК структуре может быть достигнут измельчением кристаллитов Co до наноразмеров. Согласно экспериментальным данным, полученными Китаками с сотрудниками [93, 94], частицы Co с размерами менее 20 нм существуют в β -фазе, при размерах свыше 40 нм – в α -фазе, а в промежуточной области наблюдается смесь их фаз. Эти выводы были подтверждены в опытах по измельчению частиц кобальта на шаровых мельницах и исследованию трансформации их фазового состава в результате этой операции [95–100].

Таким образом, фазовый переход в частицах Co может быть вызван размерным эффектом, а именно конкуренцией между объёмной энергией частиц и их поверхностной энергией. Как показано выше, плёнки, полученные при низких рН, характеризуются наличием крупных кристаллитов в ГПУ-фазе, однако повышение величины водородного показателя при получении плёнок способствует снижению размеров составляющих их структурных элементов.

В нашем случае изменение рН вызывает изменение размеров кристаллитов, что приводит к изменению их кристаллической структуры с ГПУ на ГЦК, стабильную уже при комнатной температуре. Другими словами, на шкале рН может быть выделена переходная область, в которой происходит смена режима осаждения кобальта: слева от границ этой области происходит формирование крупных кристаллов кобальта с ГПУ кристаллической структурой, а справа – образование малых частиц, которым свойственна ГЦК кристаллическая решётка с дальнейшим переходом сперва в рентгеноаморфное, а затем и в аморфное состояние. При величине рН ~ 8,8 размер составляющих плёнку частиц становится

настолько мал, что совокупная масса ГЦК-кристаллитов кобальта начинает оказывать определяющее влияние на параметры плёнки. Согласно литературным данным по исследованию изолированных частиц, при размерах от 20 нм и ниже кристаллиты кобальта уже обладают ГЦК кристаллической структурой. Порядок этой величины совпадает с представленными в данной главе данными по зависимости размеров кристаллитов от величины рН. На рисунке 26 изображена схема, показывающая области перехода между различными состояниями кобальтовых плёнок в зависимости от рН и соответствующие этим состояниям размеры частиц.

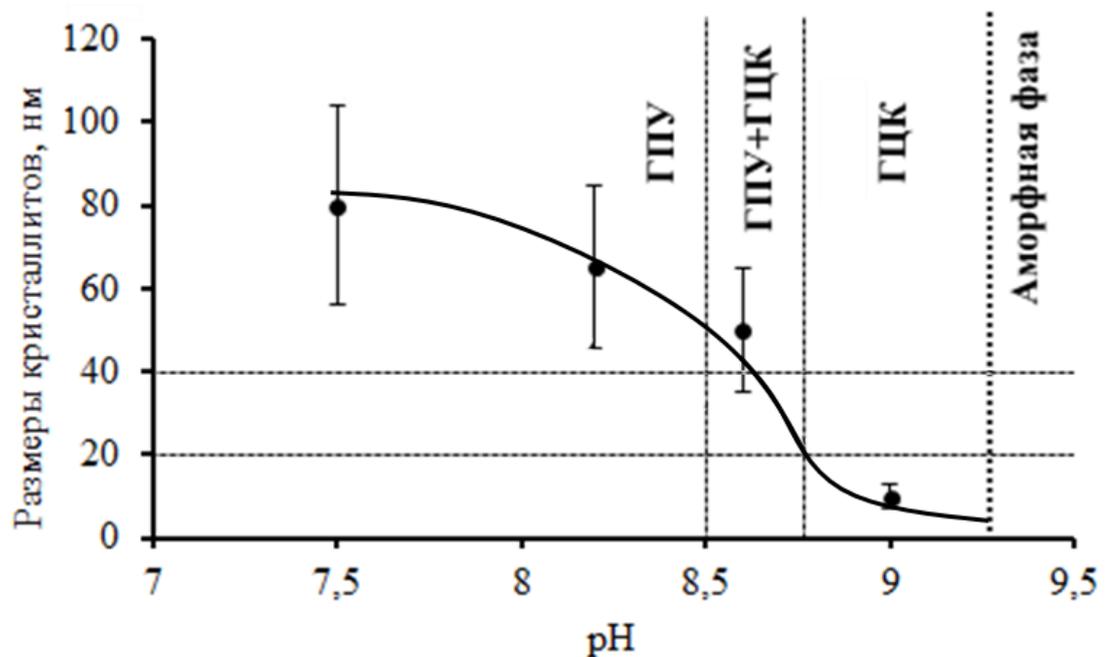


Рисунок 26 – Фазовая диаграмма зависимости доминирующего типа структурного состояния и размера кристаллитов от величины рН получения кобальтовой плёнки при химическом осаждении

За зависимость размеров кристаллитов от величины рН может отвечать механизм, связанный с термодинамическими причинами и подразумевающий, что рост величины рН вызывает изменение термодинамического потенциала ΔG системы восстановления кобальта из раствора. Как указывалось в разделе 2.4, исходя из теоретических предпосылок, увеличение рН рабочего раствора приводит

к уменьшению числа диссоциированных ионов кобальта. В свою очередь, это приводит к уменьшению величины электродного потенциала по классическому уравнению Нернста:

$$E \propto E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[Co^{2+}], \quad (30)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура протекания процесса (100 °С);

F – постоянная Фарадея – 96485 Кл/моль;

n – количество электронов, участвующих в реакции восстановления – 2;

$E_0 = -0,277$ В – стандартный электродный потенциал кобальта.

Поскольку полная концентрация сульфата кобальта в растворе равна ~10 г/л, молярная концентрация равна ~ 0,04 М, а с учётом связывания ионов кобальта в комплексных соединениях – фактически ещё меньшую величину. Следовательно, компонент $\ln[Co^{2+}]$ в уравнении (30) принимает отрицательное значение и с ростом величины рН электродный потенциал уменьшается в абсолютных значениях, но растёт по модулю.

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

$$\Delta G = -nFE \quad (31)$$

Таким образом, увеличение величины рН рабочего раствора приводит к увеличению величины 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 по классической формуле (32), так и рост скорости зародышеобразования (формула (33), [101]).

$$r_k = \frac{2\sigma}{\Delta G}, \quad (32)$$

где r_k – критический радиус зародышеобразования;

σ – поверхностное натяжение на границе раздела фазы формирующегося кристаллита и окружающей среды.

$$J = ave \frac{U_S}{kT} \cdot e^{-\frac{4a\sigma^2}{kT\Delta G}}, \quad (33)$$

где U_S – энергия активации поверхностной диффузии;

$ave \frac{U_S}{kT}$ – скорость присоединения частиц к периметру зародыша.

Таким образом, величина рН рабочего раствора оказывает непосредственное влияние на термодинамический потенциал системы, и при определённых значениях величины водородного показателя в росте плёнки может 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.

Изменение величины рН приводит как к уменьшению размеров структурных элементов, так и к росту концентрации фосфора в плёнках. Одно из возможных объяснений влияния фосфора на параметры кобальтовых плёнок заключается в том, что фосфор, включаясь в кобальтовые кристаллы в процессе их роста, создаёт дислокации как примесь внедрения и препятствует формированию крупных кристаллов. Отсюда следует вывод: чем больше концентрация фосфора, тем

меньше размеры кристаллитов, вплоть до полной аморфизации структуры при концентрации фосфора в 9 атомных %, согласно литературным данным [41]. Помимо этого, есть данные [102], что фосфор также способен внедряться в кобальт как примесь замещения, также вызывая искажения кристаллической решётки.

Для определения локализации фосфора был произведён элементный ПЭМ-анализ. На рисунке 27 показаны распределения интенсивностей характеристических излучений кобальта и фосфора, нормированных на максимум интенсивности излучения кобальта. Данное изображение показывает, что указанные элементы распределены в плёнке равномерно (за вычетом мест её разрыва) без локализации фосфора в межзёрненном пространстве для плёнки, полученной при $\text{pH} \sim 9,4$. Данный график и сопутствующая информация представлены в научных работах [103, 104], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым, А. В. Рыженковым, Т. Н. Патрушевой и Г. С. Патриным.

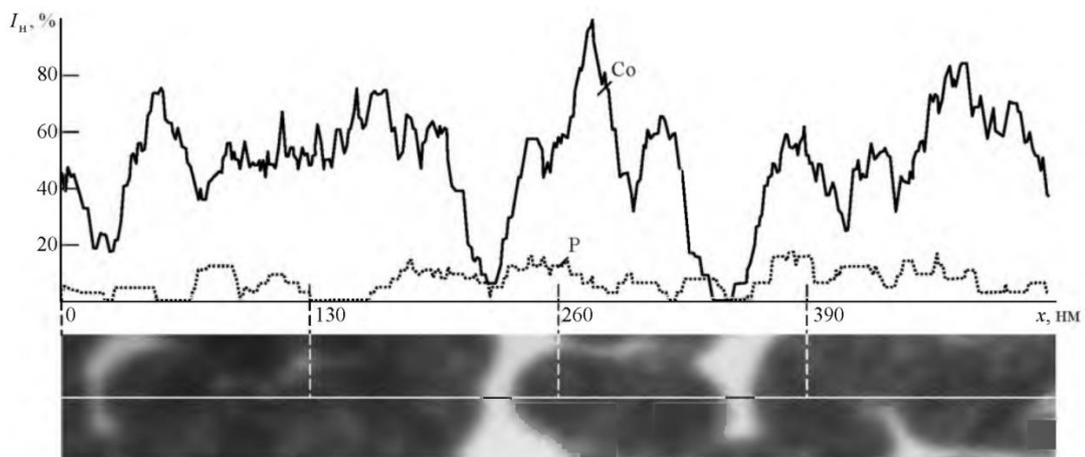


Рисунок 27 – Интенсивность распределения кобальта и фосфора по Co-P плёнке

График зависимости концентрации фосфора в плёнках от pH представлен на рисунке 28. Данный график и сопутствующая информация представлены в научных работах [83, 87, 92], выполненных соискателем учёной степени в

соавторстве с А. В. Чжаном, Г. С. Патриным, Р. Ю Руденко, В. В. Онуфриенком, С. М. Жарковым и С. А. Громиловым.

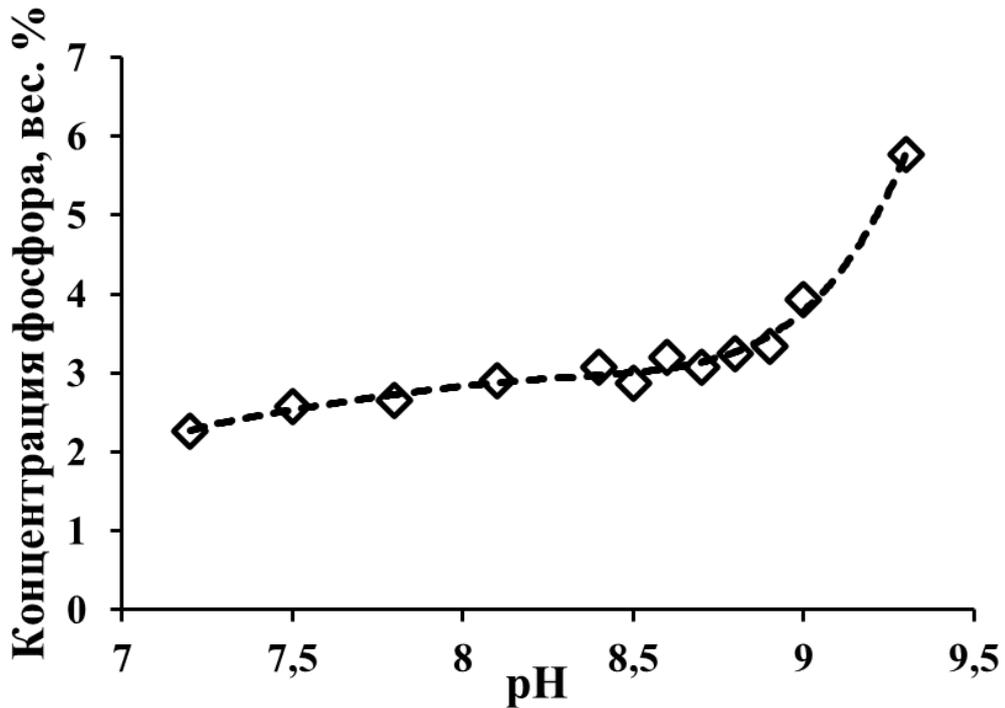


Рисунок 28 – Зависимость концентрации фосфора в плёнках Co-P от pH

Как видно из данной зависимости, в ряду pH концентрация фосфора возрастает, однако в районе $\text{pH} > 8,8\text{--}8,9$ наблюдается ускорение, которое может быть связано с большей склонностью фосфора ко внедрению в ГЦК кристаллическую решётку, которая начинает доминировать именно в этом районе величин водородного показателя. В области $\text{pH} < 8,8$ концентрация фосфора растёт незначительно, что указывает на то, что фосфор как аморфизатор не является фактором, единственно определяющим уменьшение размеров структурных элементов плёнок.

Выводы по главе

1. Установлены характерные области: область низких $\text{pH} \leq 8,7$, в которой осаждаются плёнки с ГПУ кристаллической структурой кобальта, и область высоких $\text{pH} \geq 8,9$ – плёнки с ГЦК структурой; дальнейшее увеличение pH приводит к аморфизации структуры.

2. При низких pH (на практике меньше 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.

3. При высоких pH (на практике больше 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.

Глава 4 Влияние pH раствора получения кобальт-фосфорных плёнок при химическом осаждении на их коэрцитивную силу и магнитную анизотропию

4.1 Влияние щелочного реагента и pH получения плёнок на их коэрцитивную силу

Одним из наиболее важных физических параметров, определяющих область применения ферромагнитных материалов, является коэрцитивная сила. Её величина, как известно, зависит как от магнитной кристаллографической анизотропии, так и от наличия структурных неоднородностей, препятствующих движению доменных границ.

На рисунке 29 приведён график зависимости коэрцитивной силы от концентрации гидрокарбоната натрия в рабочем растворе $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$ г/л, $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_2) - 7,5$ г/л, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - 17,5$ г/л. Здесь и далее – погрешность определения концентрации сыпучих реагентов не более 0,05 г, погрешность определения коэрцитивной силы магнитооптическим методом для плёнок с $H_C > 100$ Э – не более 10 %. Толщина плёнок ~ 100 нм. Данный рисунок, как и следующий за ним рисунок 30 представлены в научной работе [85], выполненной соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, Т. Н. Патрушевой, В. А. Середкиным и Г. Н. Бондаренко.

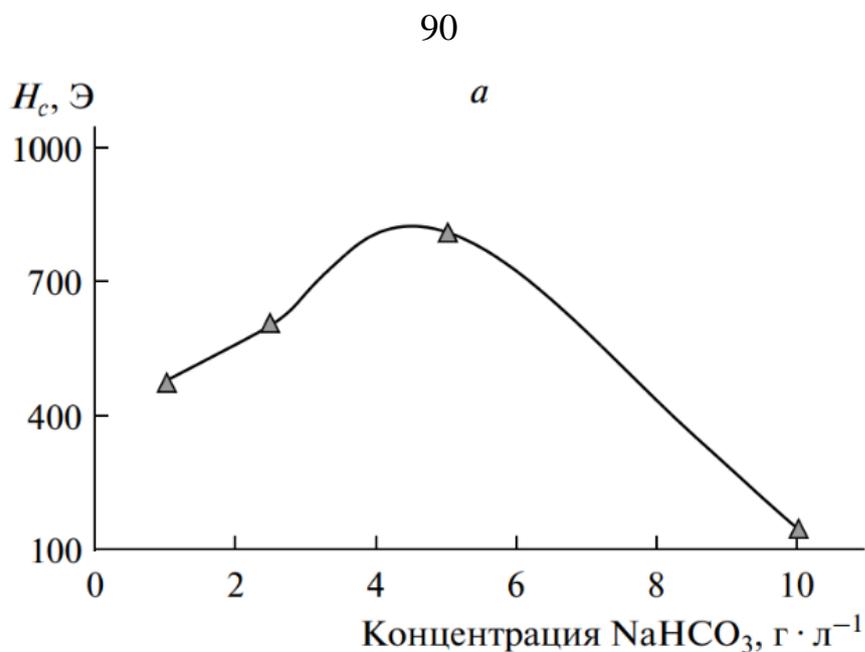


Рисунок 29 – Зависимость коэрцитивной силы плёнок Со-Р от концентрации гидрокарбоната натрия NaHCO_3

На рисунке 30 представлена зависимость коэрцитивной силы от концентрации гидрата аммония плёнок, полученных из раствора составом $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 10 г/л, $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_2)$ – 7,5 г/л, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 17,5 г/л, NaHCO_3 – 5 г/л, NH_4OH – 0–3,3 мл/л. Погрешность определения концентрации гидрата аммония – не более 0,2 мл.

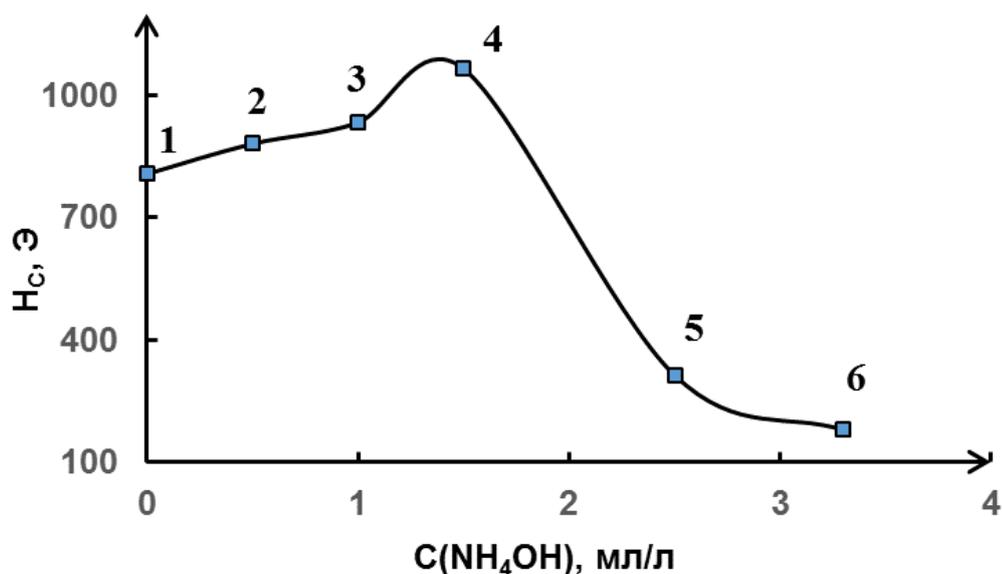


Рисунок 30 – Зависимость коэрцитивной силы плёнок Со-Р от концентрации гидрата аммония

Как следует из приведённых графиков, поведение коэрцитивной силы для обоих щелочных реагентов происходит по идентичному сценарию: с ростом концентрации реагентов H_C вначале увеличивается, затем наблюдается её спад. Подобно изменению структуры плёнок, показанному в главе 3 и принципиально не отличающемуся для аммиачного состава рабочего раствора и безаммиачного, зависимость коэрцитивной силы для этих двух типов рабочих растворов ведёт себя также схожим образом – сперва наблюдается рост, а затем падение этой физической величины. В силу данного факта в дальнейших экспериментах в качестве щелочного реагента используются натриевые соли – гидроксид натрия и карбонат натрия. На рисунке 31 представлена зависимость коэрцитивной силы от величины рН в растворах с гидроксидом натрия. Величина рН задавалась добавкой NaOH с погрешностью не более 0,1, погрешность определения коэрцитивной силы при помощи магнитного петлескопа для плёнок с $H_C < 100$ Э – не более 5 %.

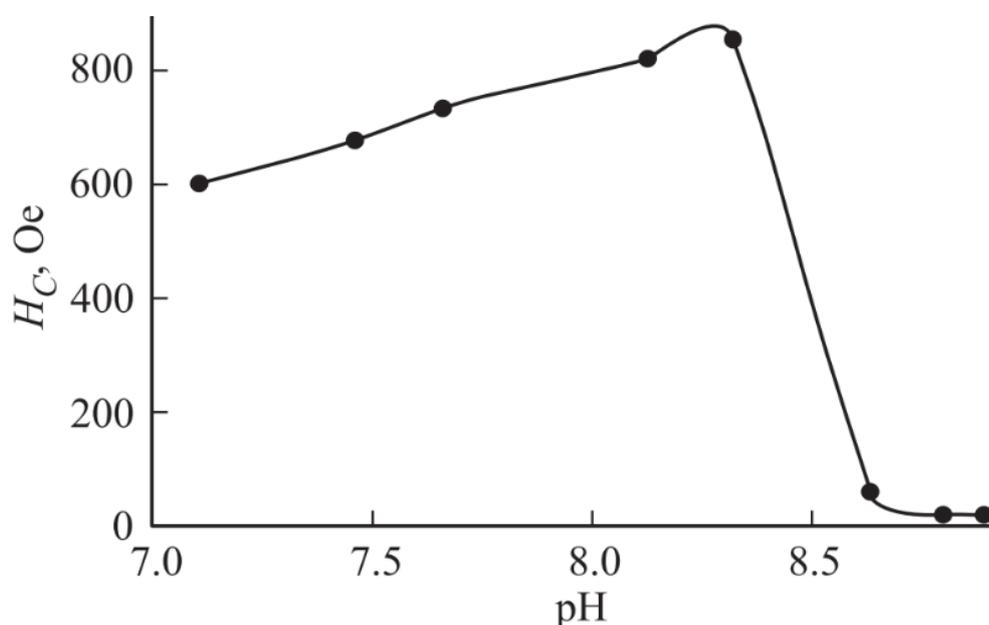


Рисунок 31 – Зависимость от рН коэрцитивной силы плёнок Co-P, полученных из раствора составом $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 10 г/л, $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_2)$ – 7,5 г/л, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 17,5 г/л

Данный график и сопутствующая информация представлены в научной работе [82], выполненной соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым, Г. Н. Бондаренко и Г. С. Патриным.

Как видно из данной зависимости, изменение коэрцитивной силы от рН имеет аналогичный характер, как и в случае, представленном выше на рисунках 29 и 30 в координатах концентраций реагента. Этот факт выступает дополнительным аргументом в пользу того, что для используемых растворов и диапазонов концентраций роль щелочного реагента можно свести к его влиянию на величину рН. Однако использование карбоната натрия представляется более предпочтительным и удобным в силу того, что это не коррозионно-едкое вещество, средняя соль, гидролиз которой осуществляется в две стадии, что в некоторой степени повышает буферную ёмкость рабочего раствора.

4.2 Влияние pH получения плёнок на наведённую магнитную анизотропию

Для исследования параметров магнитной анизотропии была получена серия плёнок в магнитном поле, что привело к формированию в них наведённой одноосной магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания, параллельной полю. На рисунке 32 приведена зависимость от кислотности растворов величин K_U и H_C Co-P плёнок, полученных из раствора составом $CoSO_4 \cdot 7H_2O - 10$ г/л, $Na(H_2PO_2) - 15$ г/л, $Na_3C_6H_5O_7 - 20$ г/л. Величина pH задавалась добавкой Na_2CO_3 с погрешностью не более 0,1. Погрешность определения K_U из анализа кривых вращательного момента плёнок – не более 10 %.

Изменение pH от 7,2 до ~ 8,7 приводит к росту K_U от $2,5 \times 10^5$ Эрг/см³ до 4×10^5 Эрг/см³ с максимальным значением $K_U = 6 \times 10^5$ Эрг/см³ при pH = 8,5; при осаждении плёнок из растворов с pH > 8,7 наблюдается скачкообразное падение величины K_U до 5×10^4 Эрг/см³. Аналогичные изменения наблюдаются и в величине H_C , она меняется от 1,5 кЭ до единиц Э, что позволяет разбить шкалу pH на две области, одна из которых (pH < 8,7) характеризуется осаждением в ней высококоэрцитивных (высокоанизотропных), а вторая (pH > 8,7) – осаждением низкокоэрцитивных (низкоанизотропных) образцов. Данные графики и сопутствующая информация представлены в научных работах [86, 87, 90, 105, 106], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым, Г. С. Патриным, В. К. Мальцевым, И. Н. Краюхиным, И. Ю. Сакаш, С. М. Жарковым, С. А. Громиловым, Г. Н. Бондаренко и Т. Н. Патрушевой.

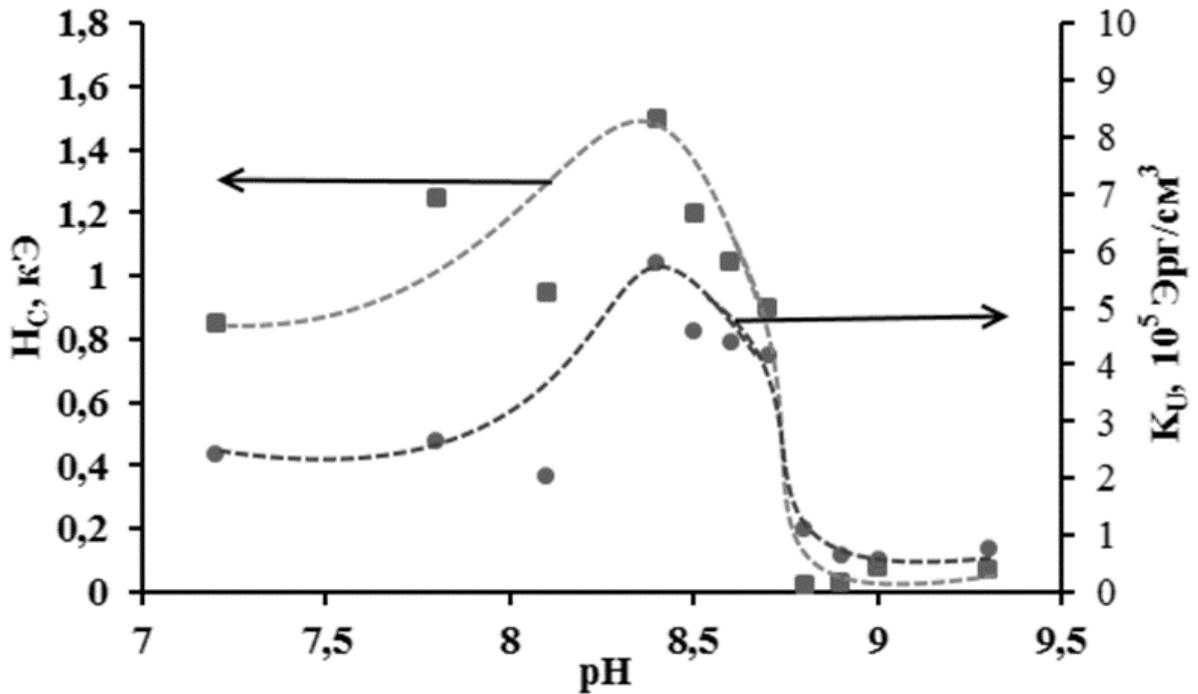


Рисунок 32 – Зависимость K_U и H_C плёнок Co-P от кислотности растворов получения

На рисунке 33 изображены типичные петли гистерезиса анизотропных высококоэрцитивных и низкокоэрцитивных плёнок.

Кроме разницы в абсолютных значениях, различие между константами анизотропии для плёнок, полученных при разных pH, проявляется в их изменениях с течением времени, что демонстрируют результаты опыта по термомагнитному отжигу различных плёнок. Так, величина K_U высокоанизотропных плёнок, полученных при низких pH, не меняет своего значения в течение длительного времени отжига в магнитном поле, приложенном в плоскости плёнки ортогонально лёгкой оси даже при температуре 300 °C. Совершенно иная картина наблюдается в поведении наведённой анизотропии низкоанизотропных плёнок, полученных при высоких pH.

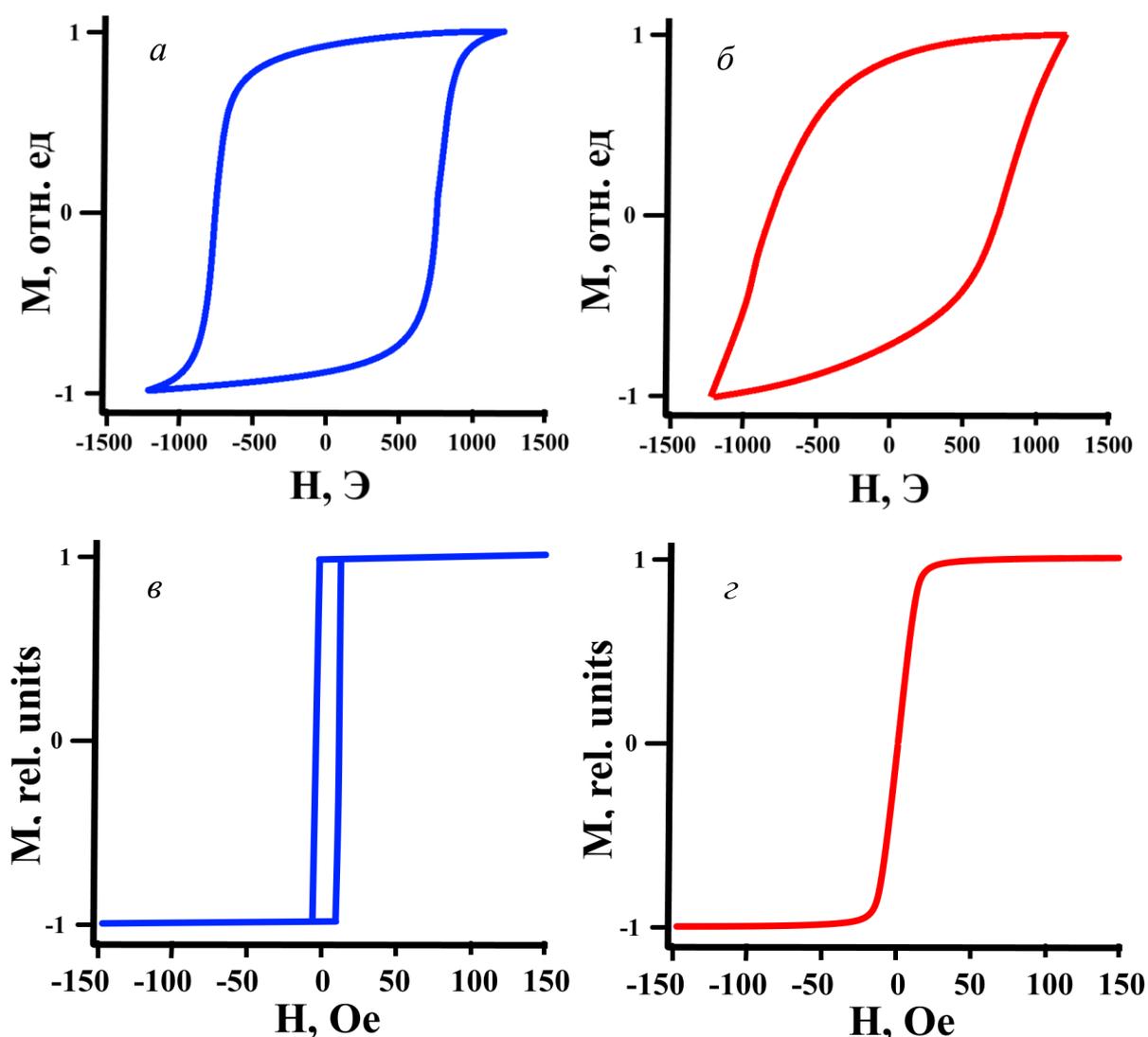


Рисунок 33 – Типичные петли гистерезиса анизотропных плёнок: *а* – петля гистерезиса высококоэрцитивной плёнки вдоль оси лёгкого намагничивания; *б* – петля гистерезиса высококоэрцитивной плёнки вдоль оси трудного намагничивания; *в* – петля гистерезиса низкокоэрцитивной плёнки вдоль оси лёгкого намагничивания; *г* – петля гистерезиса низкокоэрцитивной плёнки вдоль оси трудного намагничивания

Типичное изменение поля анизотропии H_k от времени отжига низкоанизотропных плёнок приведено на рисунке 34. Данный график и сопутствующая информация представлены в научных работах [87, 105], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым, Г. С. Патриным, С. М. Жарковым и С. А. Громиловым.

С течением времени значение H_k уменьшается вплоть до нулевых значений, затем меняет знак и увеличивается по абсолютной величине при последующем отжиге. Изменение знака H_k в данном случае показывает, что при отжиге плёнки в магнитном поле в указанной конфигурации исходное направление оси лёгкого намагничивания становится направлением оси трудного намагничивания.

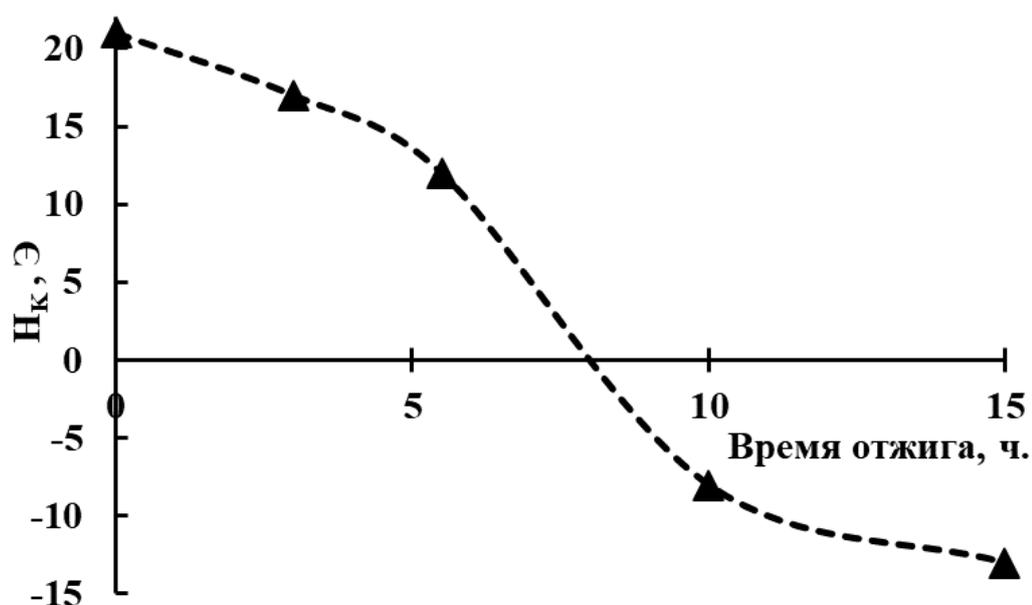


Рисунок 34 – Изменение поля анизотропии от времени термомагнитного отжига плёнки Co-P, полученной при $pH = 9,3$ из раствора составом $CoSO_4 \cdot 7H_2O - 10$ г/л, $Na(H_2PO_2) - 15$ г/л, $Na_3C_6H_5O_7 - 20$ г/л.
Температура отжига 100 °С

Различия в значениях констант наведённой анизотропии в плёнках обоих типов, а также в характере их изменений с течением времени указывают на то, что возникновение магнитной анизотропии в плёнках, полученных при разной кислотности растворов, имеют различную природу.

4.3 Природа наведённой анизотропии плёнок Co-P, полученных в области малых pH

Для определения природы наведённой анизотропии необходимо рассмотреть все возможные механизмы её возникновения. Для поликристаллических материалов и, в частности, для магнитных плёнок их можно разбить на две группы. К первой группе можно отнести механизмы, вызванные направленным ростом кристаллитов, что хорошо отражается на морфологии поверхности плёнок. Такой механизм имеет место, например, в плёнках Co, полученных методом наклонного напыления [107, 108], а также при электролитическом осаждении плёнок Co-P в магнитном поле [109]. В последнем случае появление наведённой анизотропии объясняется силами Лоренца, действующими на движущиеся ионы в растворе со стороны магнитного поля, в результате которых возникает направленный рост кристаллитов Co. В нашем случае анизотропия роста кристаллитов не проявляется, что следует из анализа снимков поверхности, полученных на АСМ, а также с помощью изображений электронной микроскопии, представленных на рисунках 35–38. Отличия роста плёнки в магнитном поле при химическом и электролитическом осаждении ионов на подложку связаны с принципиально разными механизмами осаждения. При химическом осаждении ионный ток существует лишь в области контакта раствор-подложка, и его величина очень мала [110], и поэтому влияние магнитного поля мало.

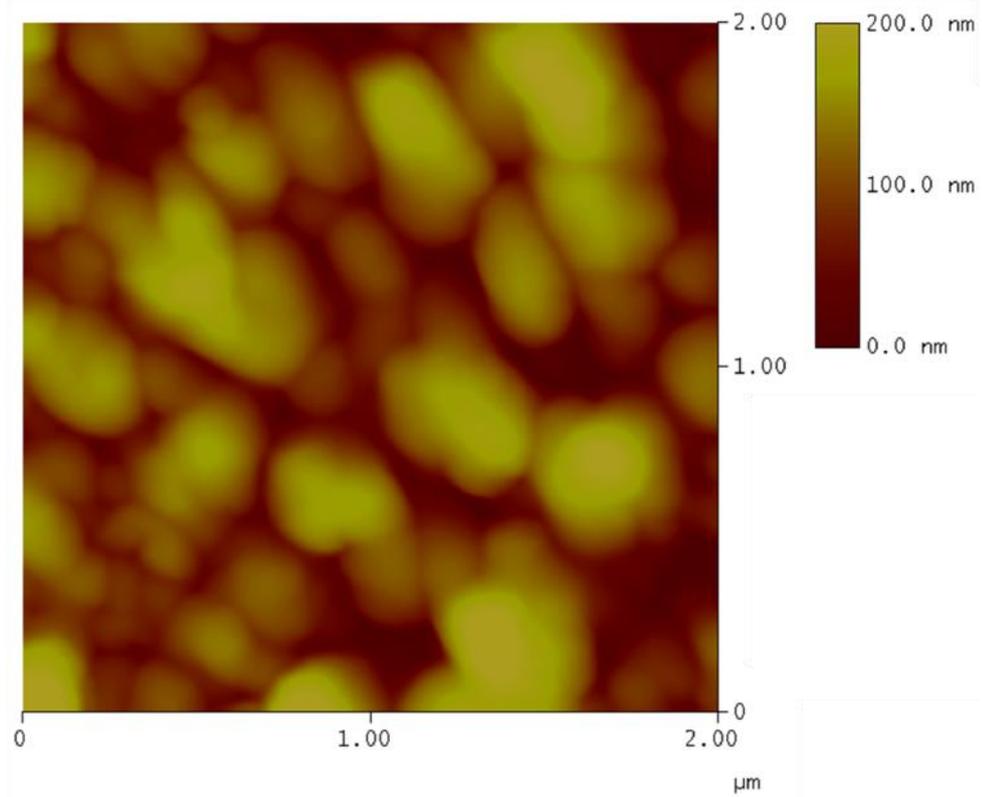


Рисунок 35 – 2D-АСМ-изображение, соответствующее изображению поверхности на рисунке 22, *a*

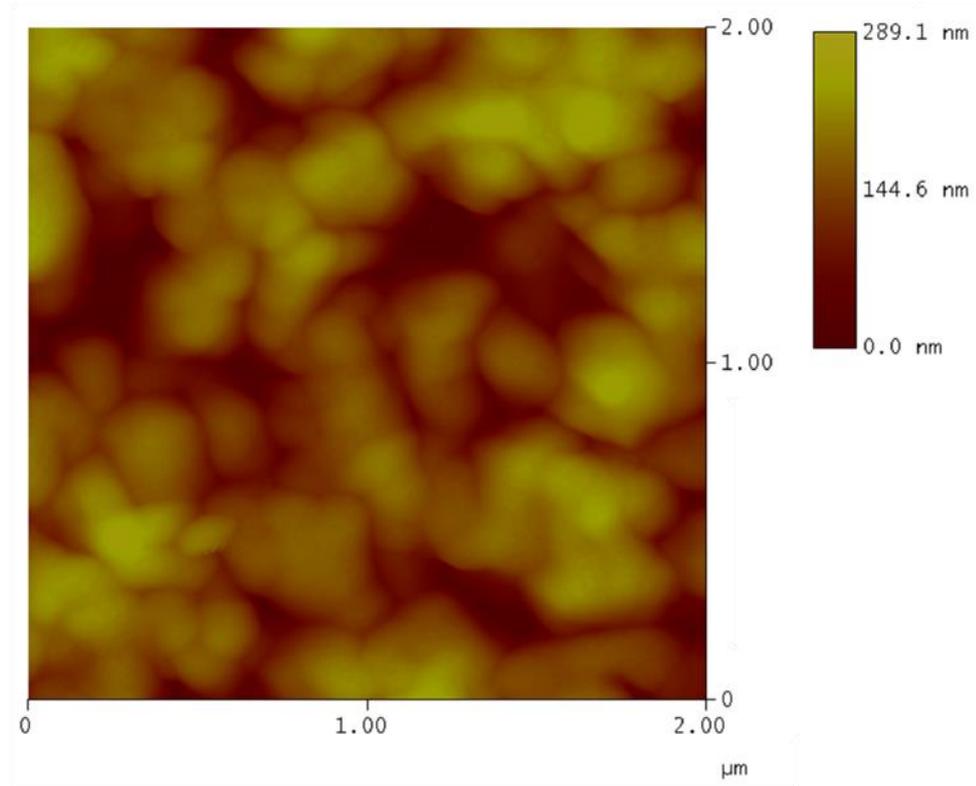


Рисунок 36 – 2D-АСМ-изображение, соответствующее изображению поверхности на рисунке 22, *b*

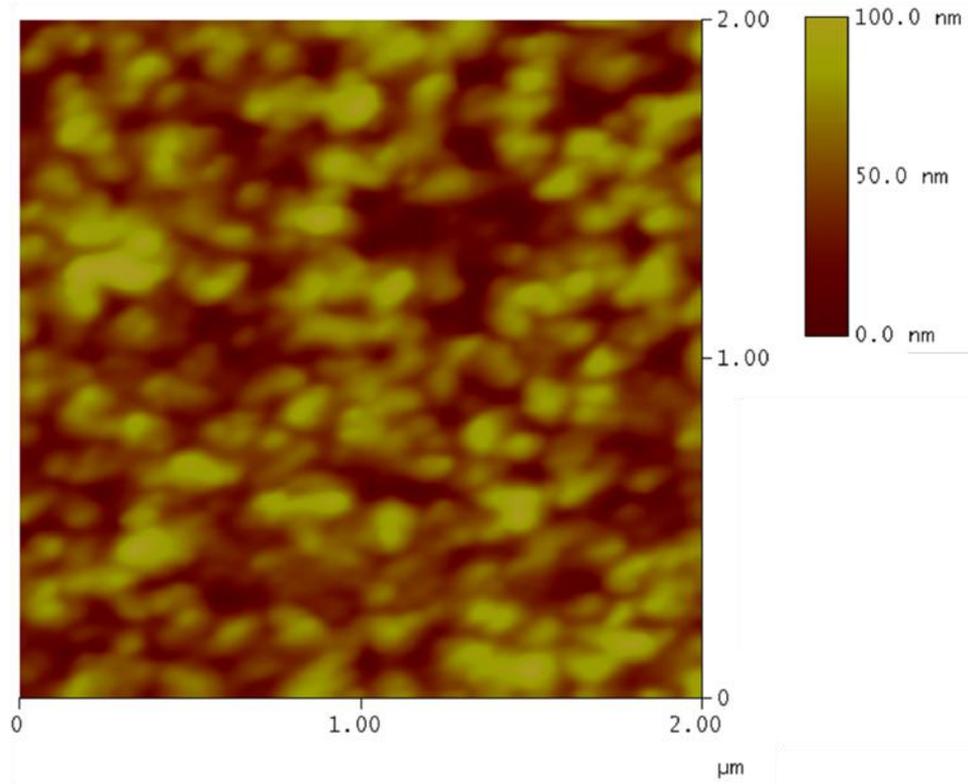


Рисунок 37 – 2D-АСМ-изображение, соответствующее изображению поверхности на рисунке 22, *c*

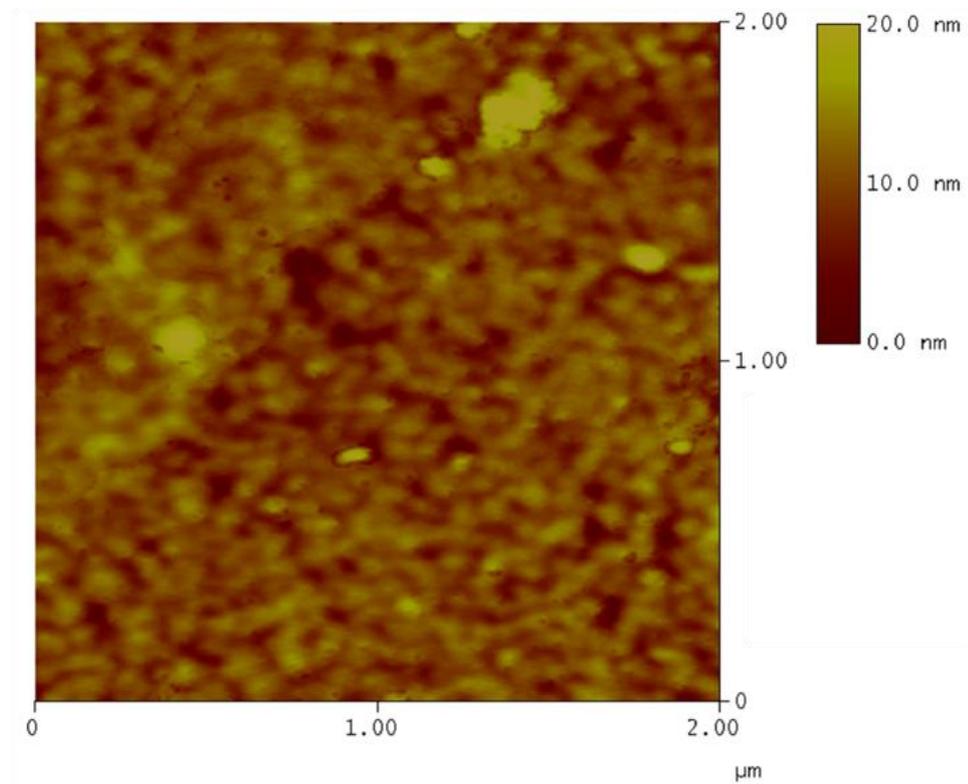


Рисунок 38 – 2D-АСМ-изображение, соответствующее изображению поверхности на рисунке 22, *d*

Электронно-микроскопические изображения магнито-изотропной и магнитоанизотропной плёнки, приведённые на рисунке 39, также показывают, что наложение магнитного поля не приводит к изменению размеров и формы кристаллитов. Этот рисунок и сопутствующая информация представлены в научной работе [105], выполненной соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым и Г. С. Патриным.

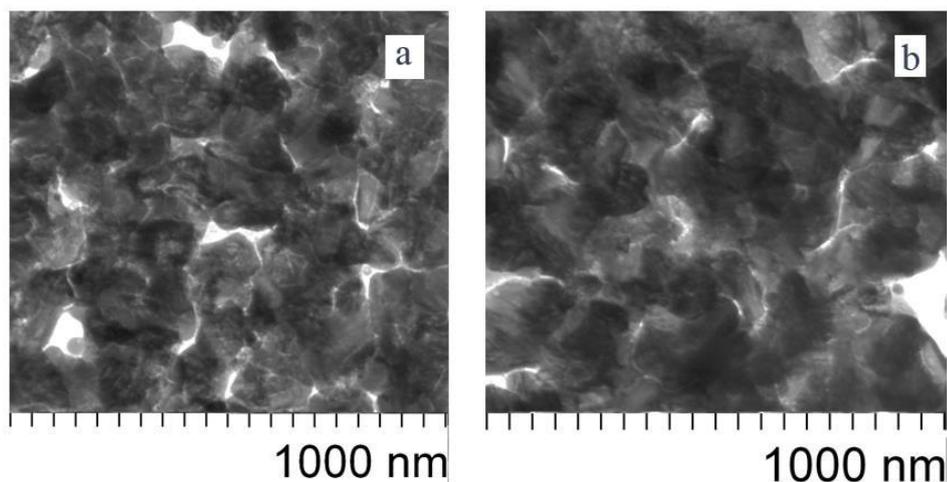


Рисунок 39 – ПЭМ-изображение плёнок Co-P, полученных при наложении (*b*) и в отсутствие (*a*) магнитного поля

Большая величина наведённой анизотропии и её нерелаксационный характер, наблюдаемые в плёнках Co-P, полученных при низких pH, указывают на то, что наиболее вероятный механизм её образования тот же, что наблюдается в массивных образцах поликристаллического кобальта после термомагнитного отжига [111]. Наведённая анизотропия в массивном Co наблюдается после его нагревания в магнитном поле выше температуры фазового перехода от α - к β -фазе (420 °C) и последующего обратного превращения от β - к α -фазе при охлаждении. Появление анизотропии объясняется тем, что магнитное поле способствует преимущественной ориентации плоскостей ГПУ Co, которые образуются из случайно ориентированных ГЦК плоскостей типа (111) в результате фазовых преобразований.

Для определения константы анизотропии плёнок Co-P использовался метод вращательных моментов с использованием анизометра, схема работы которого представлена на рисунке 4 во второй главе диссертации. Напряжённость магнитного поля в зазоре магнита составляла 10 кЭ.

Вращательный момент L , действующий на образец со стороны магнитного поля, определяется выражением [112]:

$$L = -\frac{\partial W_K}{\partial \theta}, \quad (34)$$

где W_K – энергия магнитной анизотропии;

θ – угол между магнитным полем и направлением оси лёгкого намагничивания.

Энергия наведённой анизотропии, возникающей в результате перехода кристаллической решётки Co от ГЦК к ГПУ, в случае поликристаллического образца определяется выражением [113]:

$$W_{in} = (0,434K_1 + 0,299K_2) \cos^2 \theta + 0,293K_2 \cos^4 \theta, \quad (35)$$

где θ – угол между направлением магнитного поля и лёгкой 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 Co [113].

Угловая зависимость вращательного момента будет иметь вид:

$$L(\theta) = \frac{\partial W_{in}}{\partial \theta} = (0,434K_1 + 0,592K_2) \sin 2\theta + 0,147K_2 \sin 4\theta. \quad (36)$$

На рисунке 40 представлены теоретическая зависимость вращательного момента, определяемая из формулы (36), а также экспериментальные данные, полученные для плёнки Co_{0,96}-P_{0,04}. Если принять во внимание несовершенства

структуры, характерные для плёночных образцов, то можно сделать заключение, что представленный механизм хорошо описывает угловую зависимость вращательного момента в исследуемых образцах. Здесь можно отметить, что наблюдаемая асимметрия $L(\theta)$, согласно уравнению (36), связана со вкладом в энергию наведённой анизотропии ГПУ S_0 второй константы анизотропии K_2 . Данный график и сопутствующая информация представлены в научных работах [84, 87, 88, 90], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, С. М. Жарковым, С. А. Громиловым, Г. С. Патриным, В. К. Мальцевым, И. Н. Краюхиным и Ж. М. Мороз.

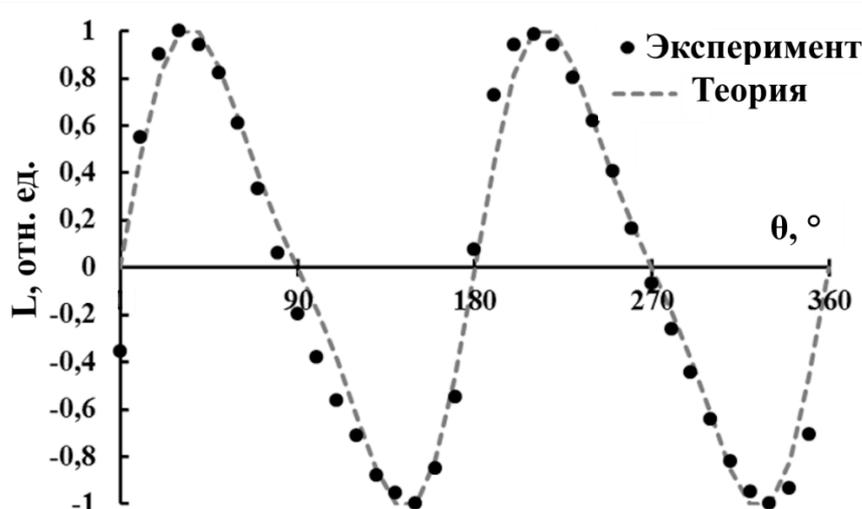


Рисунок 40 – Угловая зависимость вращательного момента плёнки $\text{Co}_{0,96}\text{-P}_{0,04}$, полученной при pH 7,2

Максимальная величина K_U , определённая в эксперименте, достигает $6 \cdot 10^5$ Эрг/см³, что составляет 21 % от расчётного значения, которое, исходя из (36), равно $2,82 \cdot 10^6$ Эрг/см³. Для сравнения, значение K_U в поликристаллическом α -Co, после отжига в магнитном поле, составило $2 \cdot 10^5$ Эрг/см³ [111] или 7 % от расчётного.

Представленные данные являются подтверждающим фактом того, что природа наведённой анизотропии исследуемых плёнок, полученных при малых кислотностях растворов, связана со спецификой формирования кристаллической

структуры кобальта при росте плёнки в магнитном поле. Другими словами, специфика роста плёнок Co-P, полученных при различных значениях pH, определяет их анизотропные свойства. Для плёнок, полученных при низких значениях водородного показателя на первоначальном этапе роста, на подложке образуются мелкие частицы Co в β -фазе. Далее, в силу термодинамических предпосылок, изложенных в 3 главе диссертации, рост плёнки осуществляется преимущественно за счёт линейного роста этих образовавшихся на начальном этапе частиц. Эти частицы, таким образом, являются зародышами больших кристаллитов, в которых из-за размерных эффектов происходит трансформация первоначальной ГЦК-структуры Co в ГПУ. Как отмечено выше, такие превращения связаны с термодинамической устойчивостью кристаллической решётки Co, так как в области малых размеров термодинамически устойчивой является ГЦК- β -фаза, с увеличением размеров частиц устойчивой является ГПУ- α -фаза.

Таким образом, можно утверждать, что при $\text{pH} < 8,7$ в процессе роста плёнки наблюдается фазовый переход кристаллической решётки Co из ГЦК в ГПУ за счет роста геометрических размеров составляющих плёнку кристаллитов, что схематично проиллюстрировано на рисунке 41. В отсутствие магнитного поля выбор одного из четырёх кристаллографических направлений $[111]$, вдоль которых формируется ось с гексагонального кристалла, происходит случайным образом, что обуславливает магнитную изотропность исследуемых плёнок. Однако, при наложении магнитного поля в момент перехода Co от ГЦК к ГПУ, выбор направлений оси c кристаллитов будет происходить не случайно, а в близком к направлению приложенного магнитного поля, как показано на рисунке 41. Это приводит к образованию магнитной анизотропии плёнок с ГПУ структурой, что и наблюдается в эксперименте. Данный рисунок и сопутствующая информация представлены в научных работах [84, 88], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, С. А. Громиловым, Г. С. Патриным и Ж. М. Мороз, а также в работе [114], выполненной лично.

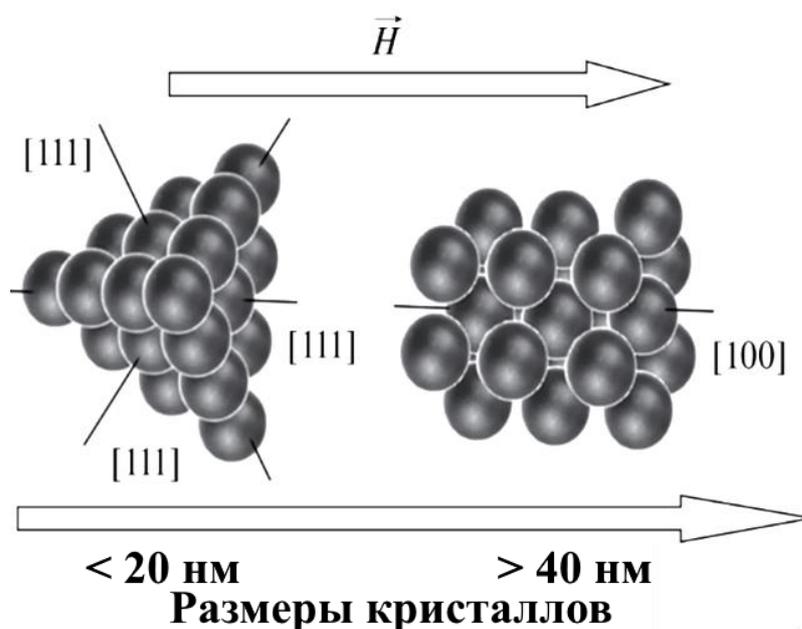


Рисунок 41 – Трансформация ГЦК кристаллической решётки кобальта в ГПУ решётку при росте кристаллов в магнитном поле

В качестве подтверждения такой взаимосвязи между размерами кристаллитов и фазовыми модификациями Co в исследуемых плёнках, на рисунках 42, *a* и 42, *b* показаны соответственно поперечное сечение плёнки $\text{Co}_{0,974}\text{-P}_{0,026}$ и полученное с помощью ПЭМ изображение электронной дифракции на выбранной площади (SAED). Данные изображения и сопутствующая информация представлены в научной работе [87], выполненной соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, С. М. Жарковым, С. А. Громиловым и Г. С. Патриным. Плёнка осаждалась при $\text{pH} = 8,0$. Картина SAED была получена из области диаметром 150 нм, т.е. объём образца, использованный для получения картины SAED, составлял 10^5 нм^3 . Интерпретация дифракционных отражений показывает, что в плёнке присутствует смесь фаз Co: α -Co (ГПУ-Co, пространственная группа $P63 / mnc$, постоянные решётки: $a = 2,507 \text{ \AA}$, $c = 4,069 \text{ \AA}$, PDF4 + card # 04-001-3273) и β -Co (ГЦК-Co, пространственная группа $Fm-3m$, постоянная решётки: $a = 3,545 \text{ \AA}$, PDF4 + card # 00-015-0806). Плёнка также содержала некоторое количество фазы CoP_3 (пространственная группа $Im-3$, постоянная решётки: $a = 7,707 \text{ \AA}$, PDF4 + карточка № 04-004-4318). Точечные рефлексы соответствуют кристаллитам α -Co и β -Co, а кольцевые рефлексы соответствуют фазе CoP_3 .

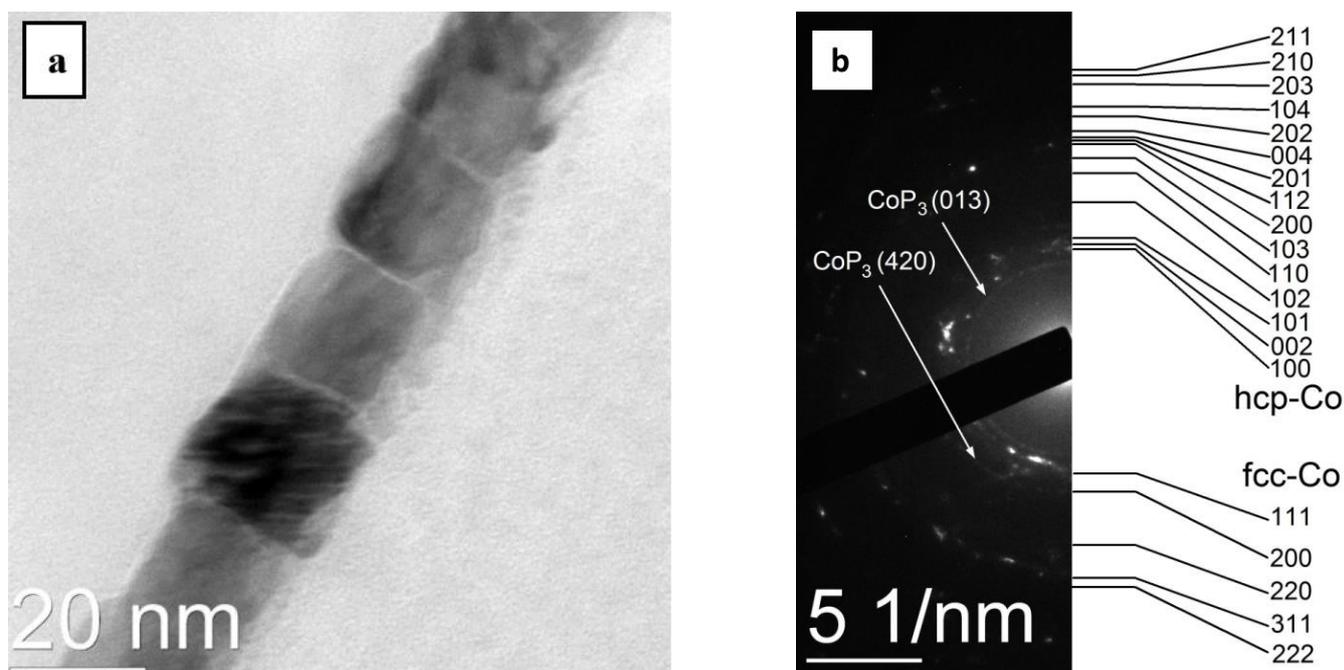


Рисунок 42 – ПЭМ-изображение поперечного сечения плёнки $\text{Co}_{0,974}\text{-P}_{0,026}$ (рН получения 8,0) (a) и его картина электронной дифракции (b)

Предлагаемый механизм роста плёнок Co-P с образованием ГПУ структуры из первоначально сформировавшейся ГЦК фазы согласуется с результатами исследований роста тонких плёнок Co, полученных в высоком вакууме [115]. При толщинах плёнок до 10 нм кобальт формируется в ГЦК-фазе, в области толщин от 10 до 50 нм наблюдается смесь ГЦК- и ГПУ-фаз, и при толщинах свыше 50 нм формируется только ГПУ-структура. Как отмечено авторами, для формирования той или иной фазы определяющим является размер кристаллитов Co, что также имеет место в плёнках Co-P, полученных химическим осаждением.

4.4 Природа анизотропии плёнок, полученных в области больших рН

Как отмечено выше, повышение величины водородного показателя раствора приводит к уменьшению размеров кристаллитов, вследствие чего наблюдаются изменения физических свойств плёнок Со, в том числе её адгезии к подложке [116]. Как следует из рисунка 34, при отжиге плёнки Со, полученной в области больших $pH > 8,9$ в магнитном поле, приложенном перпендикулярно первоначальной оси лёгкого намагничивания, происходит уменьшение K_U до нулевых значений и затем изменение знака. Это означает, что возникает новая лёгкая ось, которая устанавливается вдоль направления магнитного поля, приложенного при отжиге плёнки. Релаксационный характер изменения поля анизотропии указывает на то, что причиной возникновения наведённой анизотропии в данных плёнках являются процессы направленного упорядочения, которые протекают диффузионным образом. Температурные изменения времени релаксации наведённой анизотропии K_U подчиняются классическому активационному закону Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_A/kT), \quad (37)$$

где E_A – энергия активации;

k – постоянная Больцмана;

τ_0 – константа, определяющая время релаксации при бесконечно высокой температуре.

В плёнке Со-Р при комнатной температуре значение τ составляет величину ~ 1200 суток, как следует из графика, приведённого на рисунке 43. При $T = 100$ °С $\tau \sim 6,5$ часов, как следует из графика, приведённого на рисунке 34. Отсюда можно установить, что $E_A \sim 1,1$ эВ. Данные результаты представлены в научных работах [87, 105], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым, Г. С. Патриным, С. М. Жарковым и С. А. Громиловым.

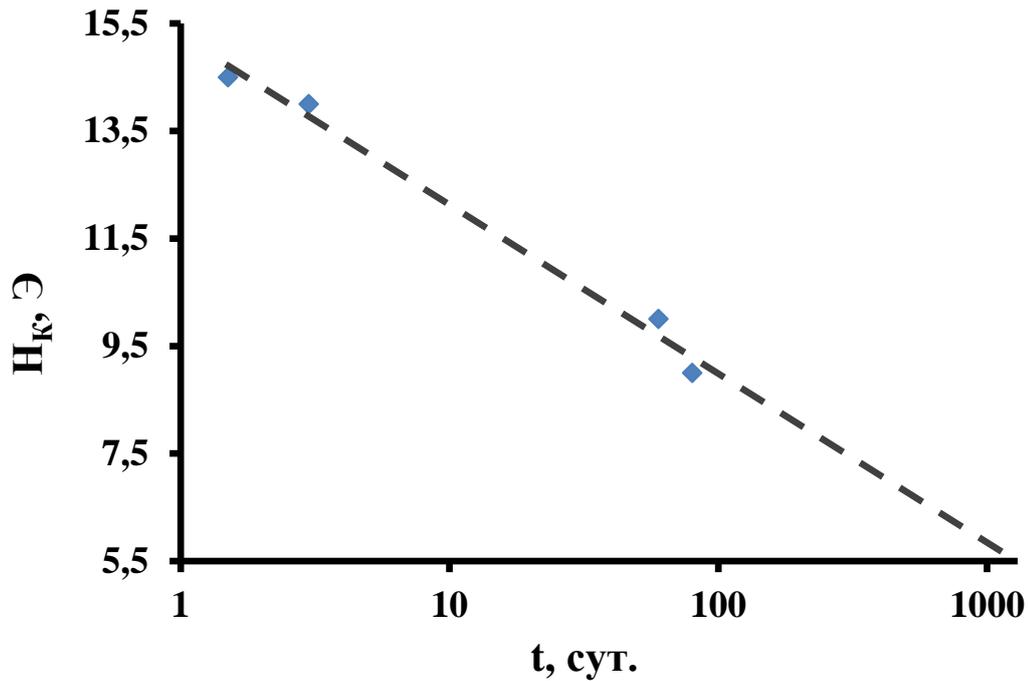


Рисунок 43 – Изменение поля наведённой анизотропии от времени выдержки образца в магнитном поле при комнатной температуре

Найденное значение энергии активации 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 [107, 108].

Подтверждением наличия парного механизма в исследуемой системе является зависимость поля наведённой анизотропии H_K от концентрации Ni, вводимого в состав плёнки при получении с помощью добавления в рабочий раствор сульфата никеля $NiSO_4$ и, соответственно, уменьшения концентрации сульфата кобальта $CoSO_4$. График зависимости H_K от концентрации Ni представлен на рисунке 44. Как и предсказывается парной моделью, с увеличением содержания Ni наблюдается рост H_K до максимального значения в области равного соотношения концентрации кобальта и никеля. Данный график и сопутствующая

информация представлены в научной работе [105], выполненной соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым и Г. С. Патриным.

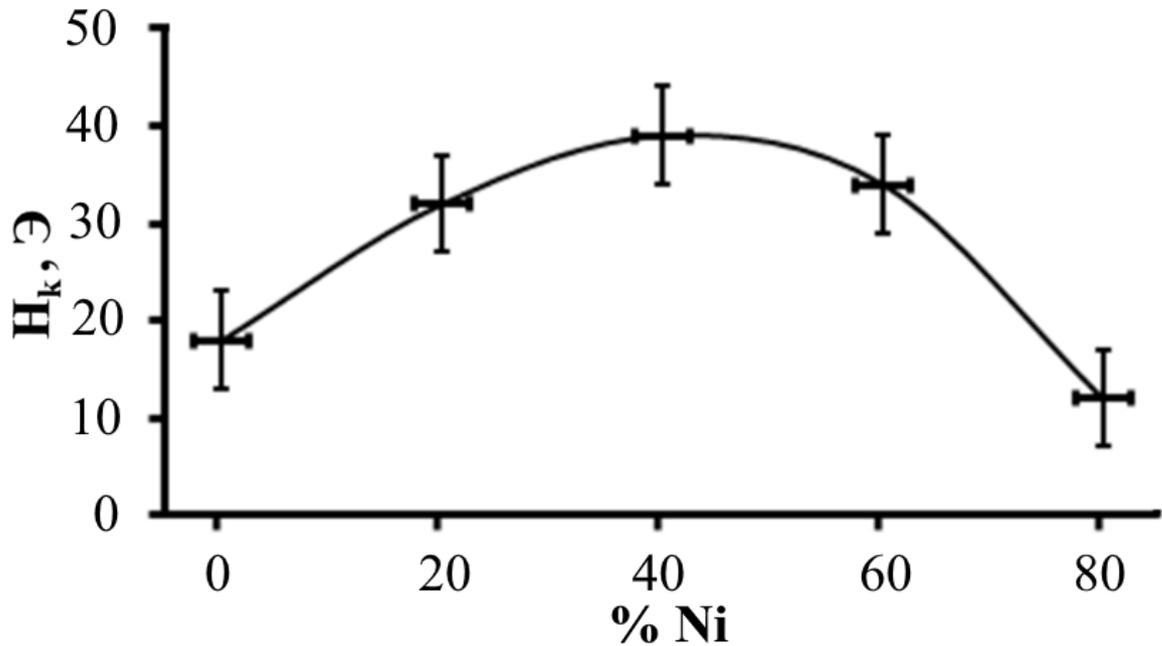
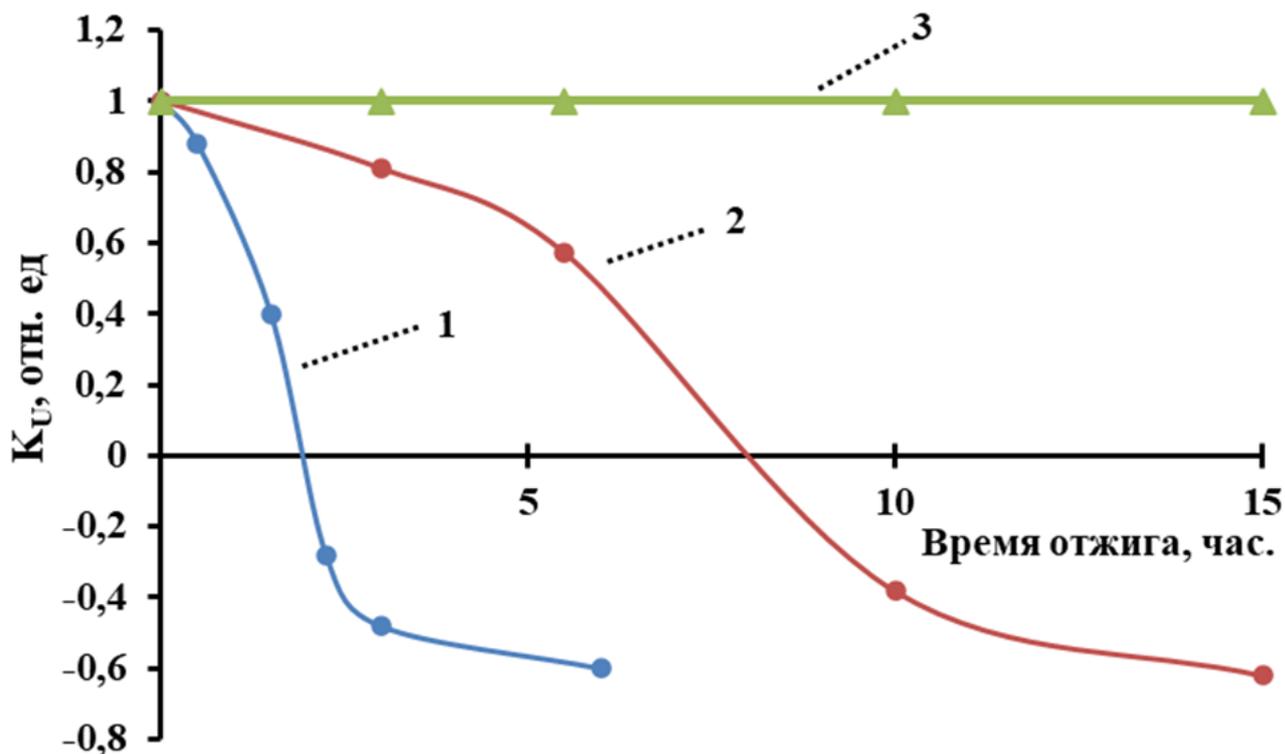


Рисунок 44 – Зависимость напряжённости поля анизотропии от концентрации никеля

В плёнках с отсутствием никеля в качестве упорядочивающихся пар могут служить структуры, составленные из атомов кобальта и ближайших к нему вакансий, либо пар Co и P. Сформированная при получении образца преимущественная ориентация таких пар определяет направление намагниченности образца и может быть изменена посредством тепловой активации и диффузии.

Наиболее наглядную иллюстрацию различий между наведённой анизотропией, вызванной преимущественной ориентацией оси типа [111] кристаллитов ГПУ Co и анизотропией, обусловленной диффузией, можно наблюдать на рисунке 45, где представлены результаты эксперимента по термомагнитному отжигу высококоэрцитивной и низкокоэрцитивной плёнок Co-P, а также низкокоэрцитивной Co-Ni-P. Анизотропия, обусловленная парной моделью, нестабильна в силу возможности миграции атомов Co под действием магнитного поля, в то время как наведенная анизотропия за счет ориентаций осей

типа [111] кристаллитов ГПУ Со остаётся неизменной даже при длительном отжиге в условиях более высоких температур. Родственный график и сопутствующая информация представлены в научных работах [105, 119], выполненных соискателем учёной степени в соавторстве с А. В. Чжаном, М. Н. Волочаевым и Г. С. Патриным.



1 – плёнка Co-Ni-P, отжиг при 100 °С; 2 – низкокоэрцитивная плёнка Co-P, отжиг при 100 °С;
3 – высококоэрцитивная плёнка Co-P, отжиг при 300 °С

Рисунок 45 – Зависимость константы наведённой анизотропии от времени отжига при термомагнитном отжиге

Таким образом, увеличение pH приводит к комплексным изменениям исследуемых плёнок, а именно:

- увеличению концентрации фосфора;
- уменьшению размеров зерна;
- изменению типа кристаллической решётки от ГПУ к ГЦК, что приводит к уменьшению эффективной константы анизотропии.

4.5 Причины изменения коэрцитивной силы плёнок Co-P в зависимости от рН растворов

Как показано выше, одной из важных особенностей химической технологии является возможность получения тонких плёнок с различной величиной коэрцитивной силы, которая, в зависимости от величины рН рабочего раствора, может меняться в диапазоне $\sim 1-10^3$ Э. Причины таких изменений коэрцитивной силы в исследуемых плёнках могут быть следующие:

1. Согласно общим представлениям, коэрцитивная сила ферромагнетиков определяется полем зародышеобразования H_N , которое, в свою очередь, зависит от константы анизотропии [120]:

$$H_C \propto H_N \propto 2K_1/M_S . \quad (38)$$

Представленная зависимость коэрцитивной силы от константы анизотропии материала хорошо выполняется для плёнок Co-P, что следует из изменений константы наведённой анизотропии K_U и H_C от рН растворов, как показано на рисунке 32. Повышение рН (от 7,2 до $\sim 8,7$) сопровождается ростом как кристаллической анизотропии плёнок, так и H_C . Изменение типа кристаллической решётки Co от ГПУ к ГЦК при рН выше 8,7 приводит к скачкообразному падению константы анизотропии кобальта, что, соответственно, приводит к скачкообразному уменьшению H_C .

2. В плёнках, полученных из растворов с более высокими значениями водородного показателя, возможно проявление случайной анизотропии, которая приводит к значительному уменьшению коэрцитивной силы. Как известно, анизотропия такого типа возникает вследствие уменьшения размеров частиц ниже корреляционной длины обменного взаимодействия [121]:

$$L_0 = \varphi_0 \sqrt{\frac{A}{K_1}}, \quad (39)$$

где A – обменная постоянная;

φ_0 – коэффициент, значение которого близко к единице.

Для кобальта и основанных на нём сплавов L_0 составляет 5–10 нм [121]. Но, как показано выше, линейный размер кристаллитов Co в плёнках, полученных при рН~8,7, составляет 20–40 нм, что значительно превышает корреляционную длину обменного взаимодействия. Отсюда следует, что наиболее вероятной причиной уменьшения N_C в области рН~8,7 является первый механизм, а именно изменение кристаллической структуры кобальта вследствие размерного эффекта. Возникновение случайной анизотропии и связанное с ней уменьшение коэрцитивной силы возможно в области полной аморфизации структуры, которая происходит при рН > 9.

Выводы по главе

1. 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 решётки Со от ГЦК в ГПУ структуру при росте плёнки в магнитном поле;

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

2. 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.

Заключение

В силу уникальных особенностей, свойственных как методу химической металлизации в целом (низкотемпературное осаждение металла на поверхность подложек сложной формы, возможность легирования дополнительными веществами), так и кобальту как материалу (полиморфизм, высокие значения магнитных параметров), получение кобальтсодержащих плёнок методом химической металлизации и исследование их свойств представляется актуальной задачей. Значительное количество научных работ посвящено фундаментальному и прикладному изучению кобальтовых плёнок, наблюдаемым в них эффектам, исследованию фундаментальных свойств вещества, а также методам и приёмам их синтеза.

В качестве основных итогов работы можно выделить следующее:

- показано, что, управляя значением рН рабочего раствора, можно управлять размером составляющих плёнку структурных элементов – как поверхностных неоднородностей, так и кристаллов кобальта, вследствие чего можно управлять кристаллической структурой полученных плёнок, что сопровождается изменением коэрцитивной силы от ~ 1 Э до $\sim 10^3$ Э, а константы наведённой магнитной анизотропии от $\sim 5 \cdot 10^4$ Эрг/см³ до $\sim 6 \cdot 10^5$ Эрг/см³;

- установлено, что немонотонное изменение коэрцитивной силы плёнок, полученных при различных рН, вызвано подобным ему немонотонным изменением константы наведённой магнитной анизотропии. Анизотропия плёнок, полученных при $\text{pH} \leq 8,8$, обусловлена анизотропией кристаллов кобальта, выросших в магнитном поле и претерпевших трансформацию от ГЦК к ГПУ кристаллической решётке в процессе увеличения размеров, что не приводит к видимой анизотропии роста. Анизотропия плёнок, полученных при $\text{pH} > 8,8$, обусловлена упорядочением пар магнитных ионов и также не приводит к видимой анизотропии роста. Эксперименты по термомагнитному отжигу плёнок свидетельствуют об исключительной стабильности высококоэрцитивных/высокоанизотропных плёнок.

Перспективы дальнейшей разработки темы представляются чрезвычайно обширными в рамках решения технологических задач. Так, безаммиачный рабочий

раствор, использовавшийся для получения образцов, на которых были получены основные результаты, содержал в себе четыре компонента – сульфат кобальта, гипофосфит натрия, цитрат натрия и щелочной реагент – водный раствор бикарбоната натрия. Помимо спектра возможных сочетаний концентраций данных реагентов, могут применяться дополнительные компоненты, а осаждение вестись в специфических условиях, в частности, при менее или более высоких температурах. Помимо этого замечено, что непосредственно после получения плёнки механически неустойчивы и приобретают высокую прочность и адгезию лишь по прошествии некоторого времени, что даёт основания предполагать, что плёнки, подвергнутые дополнительным воздействиям во время стабилизации, могут приобрести дополнительные, специфические свойства.

Дальнейшие исследования по данному направлению могут являться основой для получения новых магнитных сред для записи и хранения информации, для получения высокочувствительных датчиков, микро- и нанoeлектронных механических систем, также магнитоуправляемых устройств, СВЧ-фильтров.

В завершение данной диссертационной работы не могу не выразить слова благодарности своим учителям, что наставляли меня в учении на различных этапах пройденного мною жизненного пути. В первую очередь хочу поблагодарить своего научного руководителя, доктора физико-математических наук Анатолия Владимировича Чжана за постановку задач работы, а также научное консультирование при проведении экспериментов и их теоретического обоснования. Хочу поблагодарить своих старших коллег – д-ра техн. наук Тамару Николаевну Патрушеву и канд. техн. наук Галину Николаевну Шелованову – за обучение меня научному методу, преподанные компетенции в области химической технологии и технологических процессов. Хочу поблагодарить сотрудников лаборатории магнитодинамики Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН в лице заведующего Геннадия Семёновича Патрина – за возможность получения и исследования образцов; Середкина Виталия Александровича за помощь в магнитооптических исследованиях, Виктора Григорьевича Мягкова за помощь в измерениях магнитной анизотропии, Бориса Афанасьевича Беляева за помощь в проведении СВЧ-измерений. Не могу не упомянуть в этом ряду отличника

народного просвещения Баркову Нину Васильевну, мою школьную учительницу физики, без уроков и сердечного отношения которой мой путь, безусловно, сложился бы абсолютно иначе.

Также хочу поблагодарить всех своих старших товарищей, своих бывших и нынешних коллег, сотрудников бывшей кафедры КиПР бывшего ИРЭ КГТУ, ныне кафедры ПиН ИИФиРЭ, – в особенности специалистов технологической направленности – Нину Борисовну Фенькову, Надежду Павловну Томилину, Ольгу Васильевну Семёнову, Веру Александровну Юзову, Сергея Ивановича Трегубова.

Также считаю своим долгом поблагодарить Александру Асановну Элбакян за создание и поддержку интернет-ресурса Sci-hub.

Кроме того, хочу поблагодарить своих друзей и товарищей по обучению в аспирантуре – Алексея Викторовича Рыженкова, Фёдора Фёдоровича Меркушева, Андрея Леонидовича Белоусова, Николая Юрьевича Снежко и Вадима Анатольевича Федяева. Если бы не та особая атмосфера авантюризма, вдохновения и научного сотрудничества, которая царила в нашей аспирантской каморке, то проведённые в аспирантуре молодые годы были бы грустными и скучными, а мои компетенции – гораздо более узкими.

Не могу обделить словами благодарности членов своей семьи, так или иначе поддерживавших меня на пути к написанию и защите кандидатской диссертации, в частности – Августинович Лидию Григорьевну, Подорожняк (Августинович) Клару Владимировну, Августиновича Сергея Владимировича и Августиновича Александра Владимировича.

И в заключение хочу выразить слова благодарности всем своим соавторам, родственникам, учителям, старшим товарищам, специалистам, помогавшим проводить исследования, – которых просто невозможно всех здесь перечислить. И всё же не могу не вспомнить Коваленко Анатолия Павловича, Валентина Пантелеевича Фёдорова, Виктора Васильевича Меньшикова.

Спасибо вам, дорогие товарищи.

Список литературы

- [1] Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – Москва : Физматлит, 2001. – 224 с.
- [2] Фролов, Г. И. Физические свойства и применение магнитоплёночных нанокompозитов / Г. И. Фролов, В. С. Жигалов. – Новосибирск : СО РАН, 2006. – 188 с.
- [3] Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / А. Б. Ярославцев, В. К. Иванов, П. П. Федоров [и др.]; ответственный редактор А. Б. Ярославцев. – Москва : Научный мир, 2014. – 456 с.
- [4] Петров, Ю. И. Физика малых частиц / Ю. И. Петров. – Москва : Наука, 1982. – 360с.
- [5] Технология тонких плёнок. Справочник. В 2 томах. Т. 1 / Л. Майссел, Р. Глэнг ; Перевод с английского под редакцией М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – Москва : Сов. радио, 1977. – 664 с.
- [6] Попов, В. Ф. Процессы и установки электронно-ионной технологии / В. Ф. Попов, Ю. Н. Горюнов. – Москва : Высшая школа, 1986. – 255 с.
- [7] Берри, Р. Тонкоплёночная технология / Р. Берри, П. Холл, М. Гаррис. – Москва : Энергия, 1972. – 336 с.
- [8] Wu, Y. Preparation of Cobalt-Based Electrodes by Physical Vapor Deposition on Various Nonconductive Substrates for Electrocatalytic Water Oxidation / Y. Wu, L. Wang, M. Chen, Z. Jin, W. Zhang, R. Cao // ChemSusChem. – 2017. – Vol. 10, Iss. 23. – P. 4699-4703.
- [9] Kitakami, O. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles / O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka // Physical Review B. – 1997. – Vol. 56. – P. 13849.
- [10] Lee-Hone N.R. Roughness-induced domain structure in perpendicular Co/Ni multilayers / N.R. Lee-Hone, R. Thanhoffer, V. Neu, R. Schäfer, M. Arora, R. Hübner, D. Suess, D.M. Broun, E. Girt // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 441. – P. 283-289.

[11] Джумалиев, А. С. Влияние давления аргона на текстуру и микроструктуру плёнок кобальта, осаждаемых магнетронным распылением / А. С. Джумалиев, Ю. В. Никулин // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. – 2017. – Т. 17, № 4. – С. 254–262. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-4-254-262.

[12] Mohanta M. Structural and magnetic properties of CoNi surface alloys / M. Mohanta, S. K. Parida, A. Sahoo, Z. Hussain, M. Gupta, V. R. Reddy, V. R. R. Medicherla // Physica B: Condensed Matter. – 2019. – Vol. 572. – P. 105-108.

[13] Chioncel, M. F. Cobalt Thin Films Deposited by Photoassisted MOCVD Exhibiting Inverted Magnetic Hysteresis / M. F. Chioncel, P. W. Haycock // Chemical Vapor Deposition. – 2006. – Vol. 12, Iss. 11. – P. 670–678.

[14] Chioncel, M. F. Chemical Vapor Deposition / M. F. Chioncel, H. S. Nagaraj, F. Rossignol, P. W. Haycock / Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 313. – P. 135–141.

[15] Henderson, L. B. Effect of Phosphorus and Carbon Incorporation in Amorphous Cobalt Films Prepared by Chemical Vapor Deposition / L. B. Henderson, J. G. Ekerdt // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157. – P. 29-34.

[16] Хайруллин Р. Р. Температурные условия CVD-осаждения как определяющий фактор в формировании плёнок кобальта с заданными эксплуатационными характеристиками / Р. Р. Хайруллин, С. И. Доровских ; науч. рук. А. В. Панин // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых, г. Томск, 22-25 апреля 2014 г. — Томск : Издательство ТПУ, 2014. — С. 244-246.

[17] Melzer, M. Low-temperature chemical vapor deposition of cobalt oxide thin films from a dicobaltatetrahydrene precursor / M. Melzer, C. K. Nichenametla, C. Georgi, H. Lang, S. Schulz // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7, Iss. 79. – P. 50269-50278. 10.1039/C7RA08810H.

[18] Zhu, B. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Cobalt Films Using Co(EtCp)₂ as a Metal Precursor / B. Zhu, Z.-J. Ding, X. Wu, W.-J. Liu, D. Zhang, S.-J.

Ding // *Nanoscale Research Letters*. – 2019. – Vol. 14, Iss. 76. – P. 7. 14. 10.1186/s11671-019-2913-2.

[19] Milazzo, G. *Electrochemistry: Theoretical Principles and Practical Applications* / G. Milazzo, G. Bombara – Amsterdam : Elsevier Publishing Company, 1963. – 708 p.

[20] Faust, C. L. *Modern Electroplating* / C. L. Faust ; Ed. by F. A. Lowenheim. – New York : John Wiley and Sons Inc, 1963. – 736 p.

[21] Brenner, A. *Electrodeposition of Alloys*, vol. 1, 2 / A. Brenner. – New York : Academic Press Inc., 1963. – 676 p.

[22] Goddard, J. The effect of solution pH and applied magnetic field on the electrodeposition of thin single-crystal films of cobalt / J. Goddard, J. G. Wright // *British Journal of Applied Physics*. – 1964. – Vol. 15. – P. 807.

[23] Fenineche, N. Effect of electrodeposition parameters on the microstructure and mechanical properties of Co-Ni alloys / N. Fenineche, C. Coddet, A. Saida // *Surface and Coatings Technology*. – 1990. – Vol. 41, Iss. 1. – P. 75-81.

[24] Lu, N. Synthesis and Characterization of Ultrasonic-Assisted Electroplated Co-P Films With Amorphous and Nanocrystalline Structures / N. Lu, Y. Li, J. Cai, L. Li // *IEEE transactions on magnetics*. – 2011. – Vol. 47, Iss. 10. – P. 3799.

[25] Lu N. Dependence of interfacial adhesion of Co-P film on its microstructure / N. Lu, J. Cai, L. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206. – P. 4822-4827.

[26] Lu N. Interfacial reaction between Sn-Ag-Cu solder and Co-P films with various microstructures / N. Lu, D. Yang, L. Li // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61, Iss. 12. – P. 4581-4590.

[27] Наумов, Л. В. Закономерности электроосаждения сплава кобальт-никель при различных режимах электролиза / Л. В. Наумов // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки*. – 2013. – № 1 (25). – С. 76–84.

[28] Lu N. Temperature Dependent Magnetic Properties of Co-P Films / N. Lu, L. Li, M. Liu // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 952. – P: 7-10.

[29] Yang G. Microstructure and morphology of interfacial intermetallic compound CoSn_3 in Sn–Pb/Co–P solder joints / G. Yang, D. Yang, L. Li // *Microelectronics Reliability*. – 2015. – Vol. 55, Iss. 11. – P. 2403-2411.

[30] Блинков, Б. С. Влияние кобальта на повышение эксплуатационных свойств электроосажденного железа / Б. С. Блинков, В. В. Серебровский, Ю. П. Гнездилова // *Вестник курской государственной сельскохозяйственной академии*. – 2015. – № 6. – С. 74-75.

[31] Yang, D. Significantly enhanced shear strength of Sn–Ag–Cu/Co–P ball grid array solder joints by CoSn_3 intermetallic compound / D. Yang, J. Cai, Q. Wang, J. Li, Y. Hu, L. Li // *6th Electronics System-Integration Technology Conference / Siberian Federal University, Institute of Electrical and Electronics Engineers*. – Grenoble, 2016. – P. 1-7.

[32] Ma C. The electrodeposition of nanocrystalline Cobalt–Nickel–Phosphorus alloy coatings: a review / C. Ma, S. Wang, F. C. Walsh // *Transactions of the IMF*. – 2015. – Vol. 93, Iss. 5. – P. 275-280.

[33] Vijayan S. Microstructural stability and phase transformations in electrodeposited cobalt-phosphorus coatings / S. Vijayan, N. Luo, M. Aindow // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 719. – P. 142-150.

[34] Liu S. Dependence of shear strength of Sn–3.8Ag–0.7Cu/Co–P solder joints on the P content of Co–P metallization / S. Liu, B. Hu, Y. Hu, Q. Wang, L. Li // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 30. – P. 5249-5256.

[35] Barzegar M. Effect of phosphorous content and heat treatment on the structure, hardness and wear behavior of Co–P coatings / M. Barzegar, S. R. Allahkaram, R. Naderi, N. Ghavidel // *Wear*. – 2019. – Vol 422-423. – P. 35-43.

[36] Wang C.-H. Minor P Doping to Effectively Suppress IMC Growth in Solder Joints with Electroplated Co(P) Metallization / C.-H. Wang, C.-Y. Lin // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 48. – P. 4552–4561.

[37] Wang S. Alternative tribological coatings to electrodeposited hard chromium: a critical review / S. Wang , C. Ma, F. C. Walsh // *The International Journal of Surface*

Engineering and Coatings. – 2020. – Vol. 98. – P. 173-185.
DOI:10.1080/00202967.2020.1776962

[38] Патент № 2198242 Российская Федерация, МКП С23С 18/34, С23С 18/34. Состав для химического осаждения кобальта : № 2001114694/02 : заявл. 31.05.2001 : опубл. 10.02.2003 / Большаков А. М., Сергеева О. В., Большакова Л. Д. ; заявитель Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. – 5 с.

[39] Brenner A. Deposition of Nickel and Cobalt by Chemical Reduction / A. Brenner, G. Riddell // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1947. – Vol. 39. – P. 385-395.

[40] Takano O. On Precipitation Velocity of Electroless Cobalt Plating / O. Takano, S. Ishibashi // Journal of the Metal Finishing Society of Japan – 1966. – Vol.17, Iss. 8. – P. 299-304.

[41] Simpson A. W. The Magnetic and Structural Properties of Bulk Amorphous and Crystalline Co-P Alloys / A. W. Simpson, D. R. Brambley // Physica Status Solidi (B). – 1971. – Vol. 43. – P. 291-300.

[42] Judge, J. S. The Effect of the Concentration of Hypophosphite Ion on the Magnetic Properties of Chemically Deposited Co-P Films / J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Speliotis // Journal Electrochemical Society. – 1966. – Vol. 113. – P. 547.

[43] Judge, J. S. Magnetic Properties of Electroless CobaltPhosphorus Thin Films / J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Speliotis, J. R. Depew // Plating. – 1967. – Vol. 64. – P. 533.

[44] Чеканова, Л. А. Спин-волновой резонанс и структурные превращения в аморфных плёнках/ Л. А. Чеканова, Р. С. Исхаков, Г. И. Фиш, Р. Г. Хлебопрос, Н. С. Чистяков, Е. Н. Агартанова // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41, № 3. – С. 536.

[45] Ignatchenko V. A. Law of approach of the magnetization to saturation in a'morphous ferromagnets / V. A. Ignatchenko, R. S. Iskhakov, G. V. Popov // ЖЭТФ. – 1982. – Vol. 55. – P. 878.

[46] Huang Y. Studies of electroless Ni–Co–P ternary alloy on glass fibers / Y. Huang, K. Shi, Z. Liao, Y. Wang, L. Wang, F. Zhu // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61, Iss. 8-9. – P. 1742-1746.

[47] Zhou R. Conductive and magnetic glass microsphere/cobalt composites prepared via an electroless plating route / R. Zhou, H. Chen, G. Liu, G. Zhao, Y. Liu // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 112. – P. 97-100.

[48] Исхаков, Р. С. Получение и исследование атомной и магнитной структуры нанокристаллических кобальтовых покрытий на порошковые тефлоновые материалы / Р. С. Исхаков, Л. А. Чеканова, В. К. Мальцев, В. М. Бузник, А. К. Цветников // *Перспективные материалы*. – 2003. – №5. – С. 78-83.

[49] Исаева, Е. И. Фотоиницированное осаждение кобальтсодержащих покрытий на кварце / Е. И. Исаева, В. В. Горбунова, Т. Б. Бойцова // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена*. – 2013. – №163. – С. 63-68.

[50] Yua Y. Preparation of CoP films by ultrasonic electroless deposition at low initial temperature / Y. Yua, Z. Song, H. Ge, G. Wei // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2014. – Vol. 24, Iss. 3. – P. 232-238.

[51] Lin C.-C. Ultrasound-assisted electroless deposition of Co-P hard magnetic films / C.-C. Lin, C.-C. Chuang, X.-H. Li, T.-S. Chin, J.-Y. Chang, C.-K. Sung, S.-C. Wang // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. Vol. 388. – P. 125577.

[52] Беляев, Б. А. Синтез и исследование магнитных характеристик нанокристаллических плёнок кобальта / Б. А. Беляев, А. В. Изотов, С. Я. Кипарисов, Г. В. Скоморохов // *Физика твёрдого тела*. – 2008. – Т. 50, № 4. – С. 650-656.

[53] Mirzamaani M. Correlation of Structure and Magnetic Properties of Thin CoP Films / M. Mirzamaani, L. Romankiw, C. McGrath, J. Karasinski, J. Mahlkeand, N. C. Anderson // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1988. – Vol. 135. – P. 2813-2817.

[54] Petrov N. Electrochemical Study of the Electroless Deposition of Co(P) and Co(W, P) Alloys / N. Petrov, Y. Sverdlov, Y. Shacham-Diamand // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2002. – Vol.149, Iss. 4. – P. 187-194. DOI 10.1149/1.1452118

[55] Чеканова, Л. А. Анализ фазового состава порошков сплава со-р на основе магнитометрических измерений / Л. А. Чеканова, Е. А. Денисова, О. А. Гончарова, С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114, № 2. – С. 136.

[56] Jones G. A. Domain structure and reversal processes in high-coercivity Co-P films / G. A. Jones, A. Farnsworth // Physica Status Solidi (A). – 1973. – Vol. 15. – P. 545.

[57] Чжан, А. В. Структура и магнитные свойства плёнок Со-Р в области нанотолщин / А. В. Чжан, Г. С. Патрин, С. Я. Кипарисов, В. А. Середкин, М. Г. Пальчик // Физика металлов и металловедение. 2010. –Т. 109, № 6. – С. 650–653.

[58] L. Magagnin Electroless Co–P for diffusion barrier in Pb-free soldering / L. Magagnin, V. Sirtori, S. Seregini, A. Origo, P. L. Cavallotti // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, Iss. 23. – P. 4621–4625.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.098>

[59] Wang H. Preparation and magnetic properties of Co-P thin films / H.Wang, Z. Du, L. Wang, G. Yu, F. Zhu // Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material. – 2008. – Vol. 15, Iss. 5. – P. 618-621

[60] Wang H.-C. Electroless plating Co–P films for high performance magnetic rotary encoders / H.-C. Wang, G.-H. Yu, J.-L. Cao, L.-J. Wang // Sensors and Actuators A: Physical. – 2011. – Vol. 165, Iss. 2. – P. 216-220.

[61] Haicheng, W. Magnetic property and recording performance of chemical deposition CoP thin films / W. Haicheng, Z. Qunfei, T. Jiao, W. Lijin, Y. Guanghua // Rare Metals. – 2012. – Vol. 31. – P. 260 DOI: 10.1007/s12598-012-0502-y

[62] Seifzadeh, D. Electroless Co–P plating on magnesium alloy and its anti-corrosion properties / D. Seifzadeh, L. Farhoudi // Surface Engineering. – 2015. – Vol. 32, Iss. 5. – P. 348-355. <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000034>

[63] Wang C.-H. Influence of the P content on phase formation in the interfacial reactions between Sn and electroless Co(P) metallization on Cu substrate / C.-H. Wang, S.-E. Huang, C.-W. Chiu // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 619. – P. 474-480.

[64] Goel V. Electroless Co–P-Carbon Nanotube composite coating to enhance magnetic properties of grain-oriented electrical steel / V. Goel, P. Anderson, J. Hall, F. Robinson, S. Bohm // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 407. – P. 42–45.

[65] Hsieh H.-C. Electroless Co-P diffusion barrier for n-PbTe thermoelectric material / H.-C. Hsieh, C.-H. Wang, W.-C. Lin, S. Chakroborty, T.-H. Lee, H.-S. Chu, A.T. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 728. – P 1023-1029. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.051.

[66] Wang C.-H. Co-P Diffusion Barrier for p-Bi₂Te₃ Thermoelectric Material / C.-H. Wang, H.-C. Hsieh, H.-Y. Lee, A. T. Wu // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 48. – P. 53–57.

[67] Patrin G. S. The Induced Anisotropy and its Influence on Domain Structure of Amorphous Co-P and Co-Ni-P Films / G. S. Patrin, A. V. Chzhan, S. Y. Kiparisov, V. A. Sereдкин // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*. – 2010. – Vol. 3, Iss.1. – P. 100-103.

[68] Chzhan A. V. The Induced Anisotropy and its Influence on Absorption of the NMR and Domain Structure of Co-P Amorphous Films / A. V. Chzhan, G. S. Patrin, S. Y. Kiparisov, V. A. Sereдкин, V. K. Maltsev, I. N. Krayukhin // *Solid State Phenomena*. – 2011. – Vol. 168-169. – P. 145-148.

[69] Sharma G. Study of ultrathin magnetic cobalt films on MgO(001) / G. Sharma, U. P. Deshpande, D. Kumar, A. Gupta // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 112. – P. 023910.

[70] Idigoras O. Magnetization reversal of in-plane uniaxial Co films and its dependence on epitaxial alignment / O. Idigoras, A. K. Suszka, P. Vavassori, B. Obry, B. Hillebrands, P. Landeros, A. Berger // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – P. 083912.

[71] Mollick S. A. Strong uniaxial magnetic anisotropy in Co films on highly ordered grating-like nanopatterned Ge surfaces / S. A. Mollick, R. Singh, M. Kumar, S. Bhattacharyya, T. Som // *Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 29. – P. 125302.

[72] Bukharia, K. Evolution of magnetic anisotropy in cobalt film on nanopatterned silicon substrate studied in situ using MOKE / K. Bukharia, P. Karmakar, D. Kumar, V. R. Reddy, A. Gupta // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 497. – P. 165934

[73] Graham C. D., Jr. Magnetic Annealing of Cobalt / C. D. Graham, Jr. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1961. – Vol. 16. – P. 1481.

[74] Takahashi M. Magnetic Annealing of Co and Co-Ni Alloys / M. Takahashi, T. Kono // Journal Physical Society of Japan. – 1960. – Vol. 15. – P. 936-937.

[75] 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)

[76] Patrin G. S. Influence of interface anisotropy on ferromagnetic resonance in CoP/(NiP)am/CoP films / G. S. Patrin, Ya. G. Shiyan, A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak // Materials Research Express. – 2021. – Vol.8. – P.056102

[77] Chzhan, A. V. Dependence of Coercive Force on Thickness in Three Layer Films, Obtained by Chemical Deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, A. N. Shahov, D. A. Velikanov // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019): book of abstracts. Volume II / Ekaterinburg, 2019. – P. 256–257.

[78] Chzhan, A. V. Interlayer coupling in a sandwich structure obtained by chemical vapor deposition / A. V. Chzhan, M. N. Volochaev, S. M. Zharkov, S. A. Podorozhnyak, T. O. Chichikova // Магнитные материалы. Новые технологии. Тезисы докладов VII Байкальской Международной конференции / Министерство образования и науки Российской Федерации, Иркутский государственный университет. – Иркутск, 2016. – С. 109.

[79] 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.

[80] Chikazumi, S. *Physics of Ferromagnetism* / Sōshin Chikazumi; Oxford University Press, 1997. – 668 p. ISBN 978-0-19-851776-4

[81] Суху, Р. *Магнитные тонкие плёнки* / Р. Суху. – Москва : «Мир», 1967. 423 с.

[82] 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)

Версия статьи на русском языке:

Чжан, А. В. Влияние pH растворов на коэрцитивную силу и микроструктуру пленок СоР, полученных химическим осаждением / А. В. Чжан, С. А. Подорожняк, М. Н. Волочаев, Г. Н. Бондаренко, Г. С. Патрин // *Физика твердого тела*. – 2017 г. – Т. 59, вып. 7. – С. 1413–1417.

[83] 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)

[84] 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)

[85] 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)

Версия статьи в журнале на русском языке:

Чжан, А. В. Влияние щелочных реагентов на кристаллическую структуру пленок СоР, полученных химическим осаждением / А. В. Чжан, Т. Н. Патрушева,

С. А. Подорожняк, В. А. Середкин, Г. Н. Бондаренко // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80, Вып. 6. – С. 762–764.

[86] 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. Krayuhin G. S. Patrin I. Yu. Sakash // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2020. – Vol. 13, Iss. 4. – P. 451–458. (Scopus)

[87] 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)

[88] Чжан, А. В. Структурные, анизотропные и коэрцитивные свойства тонких магнитных пленок Со-Р, полученных химическим осаждением / А. В. Чжан, С. А. Подорожняк, С. А. Громилов // XXIV Международная научная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах»: сборник трудов / Москва, 2021. – С. 9.60–9.63.

[89] Мальцев, В. К. Скачкообразное изменение спектра ядерного магнитного резонанса при нагревании аморфного соединения СоР / В. К. Мальцев, Г. И. Фиш, В. И. Цифринович // Физика Металлов и Металловедение. – 1981. – Т. 52. – 439 с.

[90] 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)

[91] Чжан, А. В. Фазовый переход в пленках СоР, вызванный pH растворов при химическом осаждении / А. В. Чжан, С. А. Подорожняк, В. К. Мальцев, И. Н. Краюхин // Магнитные материалы. Новые технологии. Тезисы докладов VIII Байкальской Международной конференции / Министерство образования и науки Российской Федерации, Иркутский государственный университет. – Иркутск, 2018. – С. 25.

[92] Chzhan, A. V. Influence of Solid Acidity on Growth Kinetics, Structure and Magnetic Properties of CoP Films During Chemical Deposition / A. V. Chzhan, S. A.

Podorozhnyak, R. Yu. Rudenko // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019): book of abstracts. Volume II / Ekaterinburg, 2019. – P. 254–255.

[93] Sato H. Structure and magnetism of hcp-Co fine particles /H. Sato, O. Kitakami, T. Sakurai, Y. Shimada, Y. Otani, K. Fukamichi // Journal of Applied Physics. – 1997. – Vol. 81. – P. 1858.

[94] Kitakami O. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles /O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka // Physical Review B. – 1997. – Vol. 56, Iss. 21. – P. 13849.

[95] Rominiyi A. L. Development and characterization of nanocrystalline cobalt powder prepared via high energy ball milling process / A. L. Rominiyi, M. B. Shongwe, B. J. Babalola // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 430. – P. 012029.

[96] Sort J. Microstructural aspects of the hcp-fcc allotropic phase transformation induced in cobalt by ball milling / J. Sort, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró // Philosophical Magazine. – 2003. – Vol. 83, Iss. 4. – P. 439-455.

[97] Huang J. Y. Phase transformation of cobalt induced by ball milling / J. Y. Huang, Y. K. Wu, H. Q. Ye // Applied Physics Letters. – 1995. – Vol. 66. – P. 308-310.

[98] Huang J. Y. Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling / J. Y. Huang, Y. K. Wu, H. Q. Ye, K. Lu // Nanostructured Materials. – 1995. – Vol. 6, Iss. 5-8. – P. 723-726.

[99] Sort J. Correlation between stacking fault formation, allotropic phase transformations and magnetic properties of ball-milled cobalt / J. Sort, J. Nogués, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 869-873.

[100] Sort, J. Microstructural aspects of the hcp-fcc allotropic phase transformation induced in cobalt by ball milling / J. Sort, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró // Philosophical Magazine. – 2003. Vol. 83, Iss. 4. – P. 439-455.

[101] Козлова, О. Г. Рост и морфология кристаллов / О. Г. Козлова. – 3-е изд. – Москва : Издательство Московского университета, 1980. – 368 с.

[102] Цыбульская, Л. С. Влияние прогрева на структуру, физико-механические и магнитные свойства покрытий кобальт-фосфор / Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская, С. С. Перевозников, В. А. Кукареко, А. Г. Кононов // Свиридовские чтения : сборник статей. Выпуск 13. – Минск : Издательство центр БГУ, 2017. – С. 182-197. – ISBN 978-985-553-484-7.

[103] Подорожняк, С. А. Магнитные плёнки CoP для СВЧ-применений. / С. А. Подорожняк, М. Н. Волочаев, А. В. Рыженков, А. В. Чжан, Т. Н. Патрушева, Г. С. Патрин // Электроника и микроэлектроника СВЧ: сборник трудов конференции. / Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). – Санкт-Петербург, 2016. – Т. 2. – С. 102–105.

[104] Подорожняк, С. А. Синтез, микроструктура и магнитные свойства магнитомягких пленок CoP / С. А. Подорожняк, А. В. Рыженков, Т. Н. Патрушева, М. Н. Волочаев, А. В. Чжан, // Известия вузов России. Радиоэлектроника. – 2017. – № 4. – С. 56–60.

[105] 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)

[106] Podorozhnyak, S. A. Influence of Solution Acidity on the Crystal Structure and Magnetic Properties Co-P Films at the Chemical Deposition / S. A. Podorozhnyak, A. V. Chzhan, M. N. Volochaev, G. N. Bondarenko, T. N. Patrusheva, G. S. Patrin // VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016): Abstracts / Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch. – Krasnoyarsk, 2016. – P. 488.

[107] Bertelli, T. P. Magnetic anisotropy of Co thin films: Playing with the shadowing effect, magnetic field and substrate spinning / T. P. Bertelli, T. E. P. Bueno, A. C. Krohling, B. C. Silva, R. L. Rodríguez-Suárez, V. P. Nascimento, R. Paniago, K. Krambrock, C. Larica, E. C. Passamani // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 426. P. 636.

[108] McMichael, R. D. Strong anisotropy in thin magnetic films deposited on obliquely sputtered Ta underlayers / R. D. McMichael, C. G. Lee, J. E. Bonevich, P. J.

Chen, W. Miller, W. F. Egelhoff Jr. // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88. – P. 3561.

[109] Georgescu, V. Magnetic field effects on surface morphology and magnetic properties of Co–Ni–P films prepared by electrodeposition / V. Georgescu, M. Daub // *Surface Science*. – 2006. – Vol. 600, Iss. 18. – P. 4195.

[110] Ohno, I. Anodic Oxidation of Reductants in Electroless Plating / I. Ohno, O. Wacabayashi, S. Haruyama // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1985. – Vol. 132. – P. 2323.

[111]. Graham, C. D., Jr. Magnetic Annealing of Cobalt / C. D. Graham, Jr. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1961. – Vol. 16. – P. 1481–1482.

[1112] Праттон М. Тонкие ферромагнитные плёнки. Пер. с англ. / М. Праттон; – Ленинград: Судостроение, 1967. – 266 с.

[113] Sambongi T. Magnetic Annealing Effect in Cobalt / T. Sambongi, T. Mitui // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1963. – Vol. 18. – P. 1253–1260.

[114] Подорожняк, С. А. Трансформация ГЦК-решётки кобальта в ГПУ-решётку в процессе роста при химическом осаждении / С. А. Подорожняк // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Министерство науки и высшего образования РФ, Башкирский государственный университет научно-образовательный математический центр приволжского федерального округа, Институт математики с вычислительным центром УФИЦ РАН, Институт механики им. Р. Р. Мавлютова УФИЦ РАН, Тюменский государственный университет, Челябинский государственный университет, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы. – Уфа, 2020. – С. 185.*

[115] Grünbaum E. Thickness Dependence of Phase Changes in Cobalt Films / E. Grünbaum, G. Kremer // *Journal of Applied Physics*. – 1968. – Vol. 39. P. 347–349.

[116] Lu, N. Dependence of interfacial adhesion of Co–P film on its microstructure / N. Lu, J. Cai, L. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206, Iss. 23. – P. 4822–4827.

[117] Neel, L. Directional Order and Diffusion Aftereffect / L. Neel // *Journal of Applied Physics*. – 1959. – Vol. 30, Iss. 4. – P. 3S–8S.

[118] Taniguchi, S. A Theory of the Uniaxial Ferromagnetic Anisotropy Induced by Magnetic Annealing in Cubic Solid Solutions / S. Taniguchi // *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*. – 1955. – Vol. 7. – P. 269-281.

[119] Chzhan, A. V. On the Nature of Introduced Anisotropy of CoP Films received by Chemical Deposition / A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, M. N. Volochaev, G. S. Patrin // *Moscow International Symposium on Magnetism. Book of Abstracts* / M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics. – Moscow, 2017. – P. 270

[120] Skomski, R. Nanomagnetism / R Skomski // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15. – P.841–896.

[121] Herzer, G. The Random Anisotropy Model / G. Herzer // *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*. – Springer Dordrecht, 2005. – ISBN 1-4020-2965-9 (e-book)]. – P. 15–34.

ПРИЛОЖЕНИЕ А Документы о защите результатов интеллектуальной
деятельности

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2630162

Способ получения аморфных пленок Со-Р на
диэлектрической подложке

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение "Федеральный исследовательский центр
"Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук" (RU)*

Авторы: *Подорожняк Сергей Александрович (RU), Чжан
Анатолий Владимирович (RU), Патрин Геннадий Семенович
(RU)*

Заявка № 2016141178

Приоритет изобретения 19 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 сентября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 19 октября 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 630 162**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C23C 18/18 (2006.01)
C23C 18/32 (2006.01)
C23C 18/36 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016141178, 19.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.10.2016

Дата регистрации:
05.09.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.10.2016

(45) Опубликовано: 05.09.2017 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.
38, ИФ СО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Подорожняк Сергей Александрович (RU),
 Чжан Анатолий Владимирович (RU),
 Патрин Геннадий Семенович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 научное учреждение "Федеральный
 исследовательский центр "Красноярский
 научный центр Сибирского отделения
 Российской академии наук" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2501888 C1, 20.12.2013. RU
 2306367 C1, 20.09.2007. RU 2544334 C1,
 20.03.2015. SU 1663047 A1, 15.07.1991. US
 8846529 B2, 30.09.2014.

(54) Способ получения аморфных пленок Со-Р на диэлектрической подложке

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химического осаждения магнитомягких и магнито жестких пленок состава кобальт-фосфор, применяющихся в качестве сред для магнитной и термомагнитной записи, для создания микроэлектромагнитных механических устройств (MEMS), а также в датчиках слабых магнитных полей, в устройствах СВЧ: фильтрах, ограничителях мощности, амплитудных модуляторах, фазовых манипуляторах. Способ включает очистку диэлектрической подложки, двойную сенсбилизацию в растворе хлористого олова, активацию в растворе хлористого палладия и осаждение магнитной пленки Со-Р. При этом между этапами сенсбилизации проводят

термообработку при температуре 300-450°C, а осаждение магнитной пленки Со-Р осуществляют на высушенную подложку из раствора, содержащего, г/л: кобальт серноокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 10, гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 7,5, натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 25, при 95-100°C и pH раствора от 7,1 до 9,6, который задают путем добавления в раствор щелочи. Техническим результатом изобретения является получение как высококоэрцитивных, так и низкокоэрцитивных пленок Со-Р и упрощение технологии за счет сокращения количества технологических операций. 1 ил., 1 табл.

RU 2 630 162 C1

RU 2 630 162 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(19) **RU** (11) **2 630 162**⁽¹³⁾ **C1**(51) Int. Cl.
C23C 18/18 (2006.01)
C23C 18/32 (2006.01)
C23C 18/36 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2016141178, 19.10.2016

(24) Effective date for property rights:
19.10.2016Registration date:
05.09.2017Priority:
(22) Date of filing: 19.10.2016

(45) Date of publication: 05.09.2017 Bull. № 25

Mail address:
660036, g. Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50, str.
38, IF SO RAN, patentnyj otdel

(72) Inventor(s):

**Podorozhnyak Sergej Aleksandrovich (RU),
Chzhan Anatolij Vladimirovich (RU),
Patrin Gennadij Semenovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj
issledovatel'skij tsentr "Krasnoyarskij nauchnyj
tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii
nauk" (RU)**(54) **METHOD FOR PRODUCING CO-P AMORPHOUS FILMS ON DIELECTRIC SUBSTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical deposition of magnetically soft and magnetically rigid films of cobalt-phosphorus composition used as media for magnetic and thermomagnetic recording for the creation of microelectromagnetic mechanical sensors (MEMS), as well as in sensors of weak magnetic fields, in microwave devices: filters, power limiters, amplitude modulators, phase manipulators. The method includes cleaning the dielectric substrate, double sensitization in a solution of tin chloride, activation in a solution of palladium chloride, and precipitation of a Co-P magnetic film. In this case, between the stages of

sensibilization, heat treatment is carried out at a temperature of 300-450°C, and the deposition of the Co-P magnetic film is carried out on the dried substrate from a solution containing, g/l: cobalt sulfate $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 10, sodium hypophosphite $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 7.5, sodium citrate $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 25, at 95-100°C and pH of the solution from 7.1 to 9.6, which is set by adding alkali to the solution.

EFFECT: production of both high-coercivity and low-coercivity Co-P films and simplification of the technology by reducing the number of technological operations.

1 dwg, 1 tbl

RU 2 6 3 0 1 6 2 C 1

RU 2 6 3 0 1 6 2 C 1

Изобретение относится к области химического осаждения магнитомягких и магнито жестких пленок состава кобальт-фосфор, применяющихся в качестве сред для магнитной и термомагнитной записи, для создания микроэлектромагнитных механических устройств (MEMS), а также в датчиках слабых магнитных полей, в устройствах СВЧ: фильтрах, ограничителях мощности, амплитудных модуляторах, фазовых манипуляторах.

Существующие способы получения магнитных пленок Со-Р химическим осаждением на стеклянные подложки включают стадии химической очистки, сенсбилизации, активации и осаждения из растворов с использованием в качестве восстановителя гипофосфита натрия. Для повышения качества пленок (адгезии, магнитных и других свойств) используются различные виды и режимы предварительной химической и термической обработки стекла, различные составы растворов с добавками солей в основном органических кислот и др. [Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / Под ред. П.М. Вячеславова. - Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. - 103 с., ил. (Б-чка гальванотехника; Вып. 7)].

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения магнитных пленок Со-Р с заданными значениями коэрцитивной силы H_C [патент 2501888, МПК C23C 18/18, опубл. 20.12.2013 г. (прототип)], включающий очистку подложки, двойную сенсбилизацию в растворе хлористого олова с промежуточной обработкой в растворе перекиси водорода, активацию в растворе хлористого палладия, термообработку при температуре 150-450°C в течение 30-40 мин, осаждение магнитной пленки Со-Р на немагнитный аморфный слой Ni-Р толщиной 20-30 нм при наложении в плоскости пленки однородного магнитного поля, при этом на магнитную пленку Со-Р дополнительно осаждают немагнитный аморфный слой Ni-Р толщиной от 2,0 до 6,0 нм с последующим осаждением идентичной Со-Р пленки.

Однако способ-прототип сложен в реализации и не обеспечивает получения высококоэрцитивных пленок.

Техническим результатом изобретения является получение как высококоэрцитивных, так и низкокоэрцитивных пленок Со-Р и упрощение технологии за счет сокращения количества технологических операций.

Технический результат достигается тем, что в способе получения аморфных пленок Со-Р на диэлектрической подложке, включающем очистку подложки, двойную сенсбилизацию в растворе хлористого олова, активацию в растворе хлористого палладия и осаждение магнитной пленки Со-Р, новым является то, что между этапами сенсбилизации проводят термообработку при температуре 300-450°C, а осаждение магнитной пленки Со-Р осуществляют на высушенную подложку из раствора, содержащего, г/л: кобальт серноокислый $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ - 10, гипофосфит натрия $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ - 7,5, натрий лимоннокислый $Na_3C_6H_5O_7$ - 25, при 95-100°C и pH раствора от 7,1 до 9,6, который задают путем добавления в раствор щелочи.

На фиг. 1 представлена зависимость коэрцитивной силы от концентрации NaOH.

Ниже описывается пример конкретной реализации предлагаемого способа в сопровождении 1 табл. и фиг. 1.

Подготовка подложек перед нанесением Со-Р производится следующим образом:

1) очистка от жировых загрязнений моющим средством для посуды и принадлежностей с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ C$, $t=30$ с;

2) выдержка в ОСЧ азотной кислоте HNO_3 , насыщенной дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в течение 20 часов при $T=20-30^\circ\text{C}$ с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ\text{C}$, $t=30$ с;

3) выдержка в растворе SnCl_2 в течение 120 с, с последующей промывкой в дистиллированной воде в течение 120 с при $T=95-100^\circ\text{C}$ с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ\text{C}$, $t=30$ с. Раствор SnCl_2 готовится следующим образом: 100 мг SnCl_2 растворяется в 300 мл дистиллированной воды, нагревается до $95-100^\circ\text{C}$ и выдерживается в течение 15 минут. После остывания до $T \leq 50^\circ\text{C}$ раствор фильтруется через двойной фильтр класса «синяя лента»;

4) нагрев подложки до $T=300-400^\circ\text{C}$ в воздушной среде с выдержкой в течение 120 с, с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ\text{C}$, $t=30$ с;

5) выдержка в растворе SnCl_2 аналогично п. 3;

6) выдержка в растворе PdCl_2 в течение 120 с, с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ\text{C}$, $t=30$ с. Раствор PdCl_2 готовится следующим образом: 0,5-1 г PdCl_2 и 12-18 г HCl растворяются в 1 л дистиллированной воды;

7) сушка подложки при $T=60-80^\circ\text{C}$ до полного высыхания.

На подготовленную данным способом стеклянную подложку размером 16×16 мм и толщиной 0,17-0,19 мм (покровное стекло) осаждают Co-P толщиной 100 нм. Осаждение производится из раствора, в г/л: кобальт сернокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 10, натрия гипофосфит $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 7,5, натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 25, при $T=95-100^\circ\text{C}$.

Требуемое для получения необходимой коэрцитивной силы пленок значение pH устанавливается в соответствии с табл. 1 добавкой щелочи (NaOH или KOH).

Таблица 1 – зависимость коэрцитивной силы от pH раствора восстановления

рН раствора восстановления	Коэрцитивная сила плёнок, Э
7,4	600
7,6	650
7,8	825
8,0	950
8,3	1000
8,45	800
8,85	200
9,0	80
9,2	25
9,7	5
10,2	1

Из табл. 1 видно, что коэрцитивная сила пленок находится в непосредственной зависимости от концентрации pH раствора восстановления, что позволяет получать как высоко-, так и низкокоэрцитивные пленки с заданными значениями коэрцитивной силы в широком диапазоне.

Этот способ может быть успешно использован для получения как кристаллических

RU 2 630 162 C1

высококоэрцитивных ($H_C > 100$ Э) так и нанокристаллических низкокоэрцитивных ($H_C < 100$ Э), пленок не только на полированное стекло, но и на другие диэлектрические материалы, например поликор, ситалл, кварц.

5 Важным достоинством с точки зрения упрощения организации технологического процесса является:

- 1) применение растворов с минимальным количеством компонентов;
- 2) отсутствие в растворе таких летучих компонентов, как аммиак, что способствует сохранению свойств раствора во времени;
- 10 3) получение однослойных пленок с заданными в широких пределах значениями коэрцитивной силы из растворов, отличающихся лишь значением pH.

(57) Формула изобретения

Способ получения аморфных пленок Со-Р на диэлектрической подложке, включающий очистку подложки, двойную сенсibilизацию в растворе хлористого олова, активацию в растворе хлористого палладия и осаждение магнитной пленки Со-Р, отличающийся тем, что между этапами сенсibilизации проводят термообработку при температуре 300-450°C, а осаждение магнитной пленки Со-Р осуществляют на высушенную подложку из раствора, содержащего, г/л: кобальт сернокислый $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ - 10, гипофосфит натрия $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ - 7,5, натрий лимоннокислый $Na_3C_6H_5O_7$ - 25, при 95-100°C и pH раствора от 7,1 до 9,6, который задают путем добавления в раствор щелочи.

25

30

35

40

45



ФИГ. 1

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акты о внедрении и использовании результатов
диссертационной работы**

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

АО «НПП «Радиосвязь»

Р. Г. Галеев

«14» ноября 2022 г.



Акт

**о внедрении результатов кандидатской диссертации
Подорожняка Сергея Александровича
«Кристаллическая структура и магнитные свойства плёнок Co_x-P_{1-x} ,
полученных в процессе химического осаждения»**

Настоящим актом удостоверяем, что результаты диссертации Подорожняка Сергея Александровича, представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – порошковая металлургия и композиционные материалы, используются в научно-исследовательской и производственной практике АО «НПП «Радиосвязь».

Главный технолог

А. В. Стреж



УТВЕРЖДАЮ
 проректор по учебной работе
 ФГАОУ ВО
 «Сибирский федеральный
 университет»
 Д. С. Гуц
 «13» февраля 2023 г.

А К Т

**об использовании результатов диссертационной работы
 «Кристаллическая структура и магнитные свойства плёнок $\text{Co}_x\text{P}_{1-x}$,
 полученных в процессе химического осаждения»
 Подорожняка Сергея Александровича**

Комиссия в составе: председатель комиссии – зам. директора по учебной работе института инженерной физики и радиоэлектроники СФУ Попкова Татьяна Николаевна, члены комиссии – канд. техн. наук, доц., доцент кафедры приборостроения и наноэлектроники Юзова Вера Александровна, канд. техн. наук, доц., доцент кафедры приборостроения и наноэлектроники Семенова Ольга Васильевна, составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Подорожняка С. А. в виде описания технологического процесса получения из безаммиачных рабочих растворов кобальтовых плёнок с заранее определёнными значениями химического состава, кристаллической структуры и магнитными параметрами использованы в учебном процессе в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионально образования «Сибирский федеральный университет» в ходе проведения лекций и практических работ при обучении студентов по направлениям 11.03.03 Конструирование и технология электронных средств и 11.03.04 Электроника и наноэлектроника в рамках освоения дисциплин «Физико-химические основы технологии электронных средств» и «Основы технологии электронной компонентной базы», а также по направлению подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника в рамках дисциплины «Микро- и нанотехнологии».

Использование данных результатов повышает уровень методического обеспечения по направлениям 11.03.03 Конструирование и технология электронных средств и 11.03.04, 11.04.04 Электроника и наноэлектроника и позволяет повысить профессиональную подготовку студентов.

Председатель комиссии

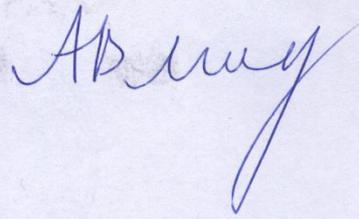
Т. Н. Попкова

Члены комиссии

О. В. Семенова

В. А. Юзова

Директор ИИФ и РЭ

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'А.В. Минаков', written in a cursive style.

А.В. Минаков