

УДК 66.02+539.23

## ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ РЕАГЕНТОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНОК CoP, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2016 г. А. В. Чжан<sup>1</sup>, Т. Н. Патрушева<sup>2</sup>, С. А. Подорожняк<sup>2</sup>,  
В. А. Середкин<sup>1</sup>, Г. Н. Бондаренко<sup>3</sup>

*E-mail: srodinger@mail.ru*

Исследовано влияние щелочных реагентов на кристаллическую структуру пленок CoP, при химическом способе их получения. Показано, что использование гидрокарбоната натрия и аммиака в малых концентрациях приводит к росту гексагональной фазы, и затем с увеличением концентрации происходит образование кубической или аморфной фазы.

DOI: 10.7868/S0367676516060090

Получение тонких магнитных пленок (ТМП) с заданными свойствами является одной из основных задач инженерной физики. Ее актуальность обусловлена широким применением ТМП в электронике, например в высокочувствительных датчиках, элементах памяти и магнитных головках для записи-считывания в устройствах хранения и считывания информации. Значительные перспективы применения ТМП открываются для создания элементов спинтроники, в которых используется возможность значительного изменения электрического сопротивления пленки при изменении магнитного состояния.

С точки зрения технологичности, особое внимание привлекает метод химического осаждения пленки в отсутствие электрического тока, основанный на химическом восстановлении металлов из растворов. Получение магнитных пленок на основе сплава CoP химическим способом впервые осуществил Бренер [1] и к настоящему времени данный метод получил достаточно широкое практическое применение [2]. Химическое осаждение отличается относительной простотой, низкой себестоимостью; немаловажно, что таким способом можно получать пленки как на металлических, так и на диэлектрических подложках. Привлекательной представляется возможность

получения с помощью химического осаждения сэндвич-структур с толщиной слоев в несколько нанометров [3].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния щелочных реагентов на кристаллическую структуру пленок CoP, полученных в различных технологических режимах: в отсутствие и при наличии в растворе аммиака и гидрокарбоната натрия различной концентрации.

### ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Получение образцов для исследований производилось по методике химического восстановления, включающей в себя стандартные для нее процедуры предварительной подготовки подложек. Осаждение магнитных слоев CoP проводилось из двух типов рабочих растворов, включавших в себя (в г · л<sup>-1</sup>): CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – 10, Na(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) – 7.5, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – 17.5 и отличавшихся щелочными реагентами: 25% NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O или NaHCO<sub>3</sub>. В первом типе растворов менялась концентрация гидрокарбоната натрия NaHCO<sub>3</sub> в пределах от 1 до 10 г · л<sup>-1</sup>, а во втором концентрация гидрокарбоната натрия была постоянной и составляла 5 г · л<sup>-1</sup>, но концентрация 25% гидрата аммиака изменялась от 0.5 до 3.3 мл · л<sup>-1</sup>.

Коэрцитивную силу  $H_c$  определяли с помощью меридионального эффекта Керра, рентгенофазовый анализ выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с излучением Cu = 1.5418 Å.

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Киренского СО РАН, Красноярск.

<sup>2</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск.

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск.

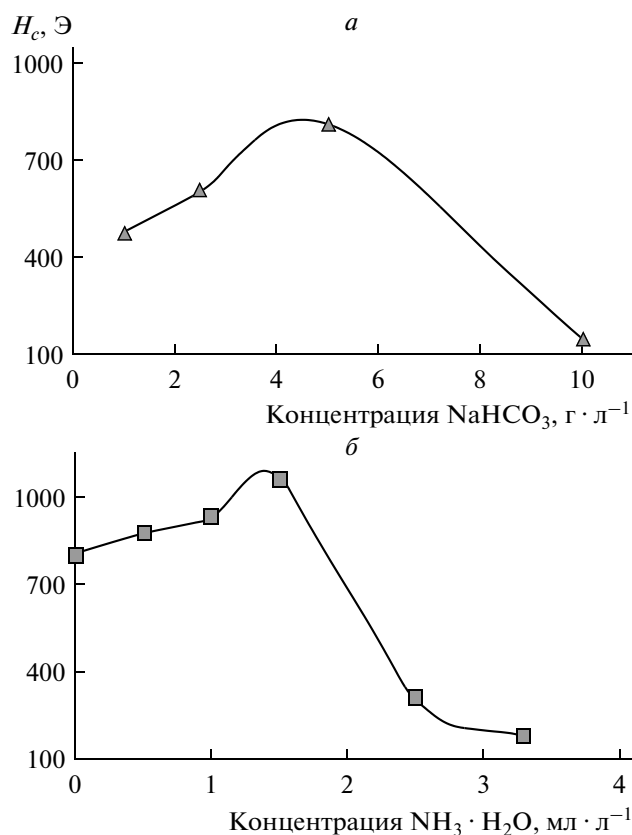


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы пленок CoP от концентрации щелочного реагента: а – гидрокарбоната натрия; б – гидрата аммиака.

Изменение коэрцитивной силы исследуемых пленок в зависимости от концентрации щелочных реагентов, как аммиака (рис. 1а), так и гидрокарбоната натрия (рис. 1б) носит немонотонный характер с первоначальным ростом и последующим резким падением.

Представленные изменения коэрцитивной силы объясняются изменением кристаллической структуры пленок. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что при получении пленок из раствора первого типа в области малых концентраций (до 1–1.5  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) гидрокарбоната натрия наблюдается рост кристаллов с несовершенной структурой, близкой к гексагональной (рис. 2а). С увеличением концентрации  $\text{NaHCO}_3$  кристаллическая структура совершенствуется, о чем свидетельствует появления пиков на дифрактограмме (рис. 2б), соответствующих “чистому” гексагональному Co. При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{NaHCO}_3$  в рабочем растворе свыше 10  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$  происходит изменение кристаллической решетки и наблюдается появление пиков, соответствующих кубической фазе кобальта (рис. 2в).

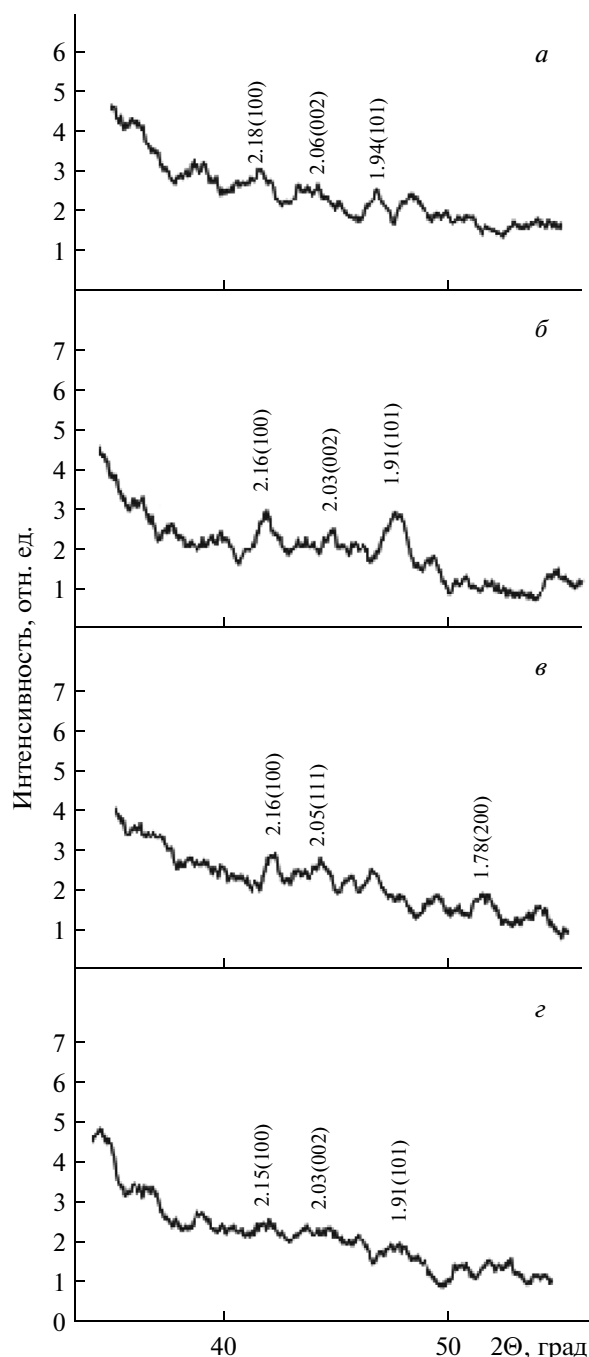


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с несовершенной (а) и совершенной (б) гексагональной структурой; со смесью гексагональной и кубической фазы (в) и аморфной структурой (г).

Исходный состав растворов второго типа соответствовал получению образцов с “чистой” гексагональной структурой, которая не изменялась при добавлении аммиака до концентрации 1.5  $\text{мл} \cdot \text{л}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение концентрации аммиака до 3.3  $\text{мл} \cdot \text{л}^{-1}$  приводит к аморфизации структуры с уменьшением кристаллической фазы (рис. 2г).

## ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение кристаллической структуры кобальта по типу образцов первой серии может вызываться следующими причинами. При низкой концентрации  $\text{NaHCO}_3$  ( $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) величина рН раствора осаждения находится на уровне, несущественно отличающемся от нейтрального ( $\text{pH} \approx 7.3$ ).

В таких условиях, согласно нашим предположениям, в растворе наличествует значительное количество свободных электронов с избытком энергии, способных восстанавливать ионы двухвалентного кобальта  $\text{Co}^{2+}$  до металлического кобальта [4] с формированием несовершенной кристаллической решетки с несколько увеличенными параметрами. С увеличением концентрации  $\text{NaHCO}_3$  значение рН увеличивается, количество и энергия свободных электронов уменьшаются, наблюдается снижение скорости роста пленок, происходит формирование классической гексагональной ячейки кобальта с правильной структурой ( $\text{pH} \approx 8$ ). Однако после достижения некоторой критической концентрации  $\text{NaHCO}_3$ , соответствующей  $\text{pH} \approx 8.4$ , вклад гексагональной фазы уменьшается и появляется кобальт в кубической фазе, что приводит к резкому падению коэрцитивной силы. Предполагается, что в зависимости от рН образуется такой тип кристаллической решетки, энергия связи в которой наиболее соответствует максимальной энергии наличествующих в растворе свободных электронов.

В случае с изменением концентрации гидрата аммиака наиболее вероятен другой механизм. В зависимости от концентрации молекулы аммиака

$\text{NH}_3$  образуют с атомами двухвалентного кобальта комплексы типа  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{1-6}]^{2+}$ , и соответственно в зависимости от количества лигандов (молекул  $\text{NH}_3$ , образующих комплекс с атомом кобальта) эти комплексы имеют различную прочность, выражаемую через константы нестойкости  $pK_n$ . Наименьшей константой нестойкости (наибольшей прочностью) для двухвалентного кобальта обладает  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{2+}$  ( $pK_n = 1.99$ ), а наибольшей –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  ( $pK_n = 5.13$ ) [5]. Таким образом, с ростом концентрации аммиака в растворе осаждения не только растет рН, но и происходит образование аммиачных комплексов с большим количеством лигандов, а соответственно с меньшей устойчивостью, чем, вероятнее всего, и объясняется возникновение аморфной фазы.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 14-02-00238а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brenner A., Riddell G.* // J. Res. Nat. Bur. Std. 1946. V. 37. P. 31.
2. *Glenn O.M., Juan B.H.* // Electroless Plating: Fundamentals and Applications. 1990. P. 401.
3. *Чжан А.В., Купарисов С.Я., Середкин В.А., Патрин Г.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 8. С. 1222.
4. *Liu W.L., Chen W.J., Tsai T.K., Hsieh S.H., Chang S.Y.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 3843.
5. *Брусенцева Л.Ю., Кудряшова А.А.* // Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений. Самара: НОУ ВПО СМИ "РЕАВИЗ", 2011. 68 с.