

УДК 537.622.4

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2022 г. А. В. Чжан^{1, *}, С. А. Подорожняк², С. А. Громилов³, Г. С. Патрин^{2, 4}, Ж. М. Мороз⁵

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Красноярский государственный аграрный университет”, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

³Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

⁴Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

⁵Красноярский институт железнодорожного транспорта – филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Иркутский государственный университет путей сообщения”, Красноярск, Россия

*E-mail: avchz@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Установлена взаимосвязь между размерами кристаллитов Со и коэрцитивными и анизотропными свойствами пленок Со–Р, полученных методом химического осаждения. Показано, что возникновение наведенной анизотропии пленок полученных в области низких рН (от 7.2 до 8.7) связано с размерными эффектами, вследствие которых происходит модификация кристаллической решетки Со от гранецентрированной кубической в гексагональную плотноупакованную в процессе роста пленки в магнитном поле.

DOI: 10.31857/S0367676522050040

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес представляют технологии, которые позволяют обнаружить новые свойства различных материалов для практического применения за счет проявления размерных эффектов [1–3]. И в этом направлении несомненный интерес представляет химическая технология получения магнитных пленок, основанная на реакциях восстановления металлов из водных растворов без использования внешнего источника электрического тока [4]. Химическое осаждение может применяться для выращивания наноструктур или наноразмерных пленок (в т.ч. многослойных) на поверхностях сложных форм [5] и порошках. Данная технология позволяет относительно просто изменять кристаллическую структуру пленок путем изменения состава растворов, из которых происходит восстановление ионов металла. Это особым образом проявляется в пленках Со–Р, полученных химическим осаждением, в которых

изменение рН растворов приводит к качественному изменению магнитных характеристик образцов [6].

Помимо интересных магнитных свойств, кобальт-фосфорные пленки также обладают обещающими свойствами в качестве перспективного электрокаталитического покрытия электродов при синтезе водорода электролизом [7–9], что становится особенно актуальным для развития зеленой энергетики. Кобальтовые пленки также рассматриваются в качестве эффективной замены хромовым покрытиям в силу более простой организации технологического процесса [10].

Целью настоящей работы является определение взаимосвязи между размерами кристаллитов Со и анизотропными свойствами пленок Со–Р в области рН от 7.2 до 8.7, где наблюдается возникновение гранецентрированной плотноупакованной (ГПУ) фазы Со.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые образцы в виде тонких пленок толщиной ~ 300 нм получены химическим восстановлением Со из водных растворов на основе сульфата кобальта, содержащих цитрат натрия в качестве комплексообразователя, гипофосфит натрия в качестве восстановителя и карбонат натрия в качестве щелочного реагента [11]. Величина рН рабочего раствора определялась при комнатной температуре с помощью измерителя кислотности рН-150МИ. Осаждение пленок состава Со–Р производилось на подложки из покровного стекла, подвергнутые процедурам сенсибилизации и активации в водных растворах хлорида олова и хлорида палладия соответственно. Рабочий раствор разогревался на водяной бане до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$. Осаждение производилось в постоянном магнитном поле, приложенном в плоскости пленки, располагавшейся вертикально. Магнитное поле с напряженностью $H \sim 2.5$ кЭ в области расположения подложки создавалось парой постоянных магнитов, объединенных магнитопроводом из трансформаторного железа. Состав и толщина пленок определялись при помощи помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра S4 Pioneer.

Съемка дифрактограмм проведена на дифрактометре BrukerDUO по методике, описанной в работе [12]. Константа наведенной магнитной анизотропии K_U определялась посредством анализа кривых вращательного момента, полученных при комнатной температуре на вращательном анизометре в магнитном поле $H \sim 10$ кЭ приложенном в плоскости пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки Со–Р, полученные при разной кислотности рабочих растворов, могут существенно отличаться размерами кристаллитов кобальта, что отражается на морфологии поверхности. При этом средний размер зерна монотонным образом уменьшается с ростом величины рН раствора [13].

Типичный вид поверхности и электронно-микроскопические снимки структуры пленок Со–Р, полученных при низких рН < 8.5 представлен на рис. 1а; их электронограмма, показанная на вставке, указывает на ГПУ структуру таких образцов.

На рис. 1в показан типичный вид поверхности пленок, полученных при высоких рН ≥ 9 , электронограмма таких образцов отражает аморфную структуру.

Более подробную информацию о структуре исследуемых образцов можно получить из анализа дифрактограмм. Расшифровка дифрактограмм высококоэрцитивных образцов, полученных при

низких рН, также указывает на присутствие ГПУ Со (рис. 1б), в то время как дифрактограммы образцов, полученных при высоких рН, (рис. 1г), отражают наличие гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решетки Со.

Как известно, образование той или иной фазовой модификации в частицах Со может обуславливаться размерными эффектами, а именно различием свободной энергии частицы в ГЦК или ГПУ в зависимости от размера частицы. Свободную энергию частицы можно представить в виде суммы объемной и поверхностной составляющих:

$$W = W_V + W_S. \quad (1)$$

Экспериментальные данные, а также теоретические оценки свободной энергии для частиц Со разных фаз [14, 15] позволяют установить, что в мелких частицах Со с линейными размерами меньшими 20 нм значение свободной энергии в ГЦК фазе меньше, чем в ГПУ, что вызывает преобладание кубической фазы. Напротив, в крупных частицах (свыше 40 нм) относительный вклад поверхностной энергии становится меньше в ГПУ фазе, что приводит к преобладанию этой фазы. В промежуточной области (от 20 до 40 нм) наблюдается смесь этих фаз.

Такие особенности частиц Со хорошо объясняют трансформацию кристаллической структуры пленок Со–Р при изменении рН растворов. Типичные размеры кристаллитов в исследуемых пленках, полученных при низких рН, составляют ~ 70 нм и выше. Для таких частиц Со стабильной является гексагональная фаза, что наблюдается экспериментально по высоким значениям коэрцитивной силы [11]. Рост рН приводит к уменьшению размеров частиц Со, вследствие чего гексагональная фаза становится неустойчивой, и атомы Со укладываются в структуры по типу ГЦК в ближайшем окружении.

Помимо этого, конкурирующие факторы в образовании различных модификаций фаз Со, по всей видимости, проявляются и в процессе роста пленок при низких показателях кислотности растворов. Как показано ранее [16], формирование пленки Со–Р при химическом осаждении осуществляется по островковому типу, а вследствие малых размеров отдельных кристаллитов на начальном этапе осаждения преобладающей является ГЦК фаза. Но с ростом толщины пленки, что сопровождается увеличением сплошности за счет роста и слияния кристаллитов Со, создаются условия для появления ГПУ фазы.

Как известно, укладка атомов в базовой плоскости ГПУ, определяемой осью c , соответствует укладке атомов ГЦК с кристаллографическим направлением типа [111] [17]. В отсутствие внешнего магнитного поля из-за влияния размагничиваю-

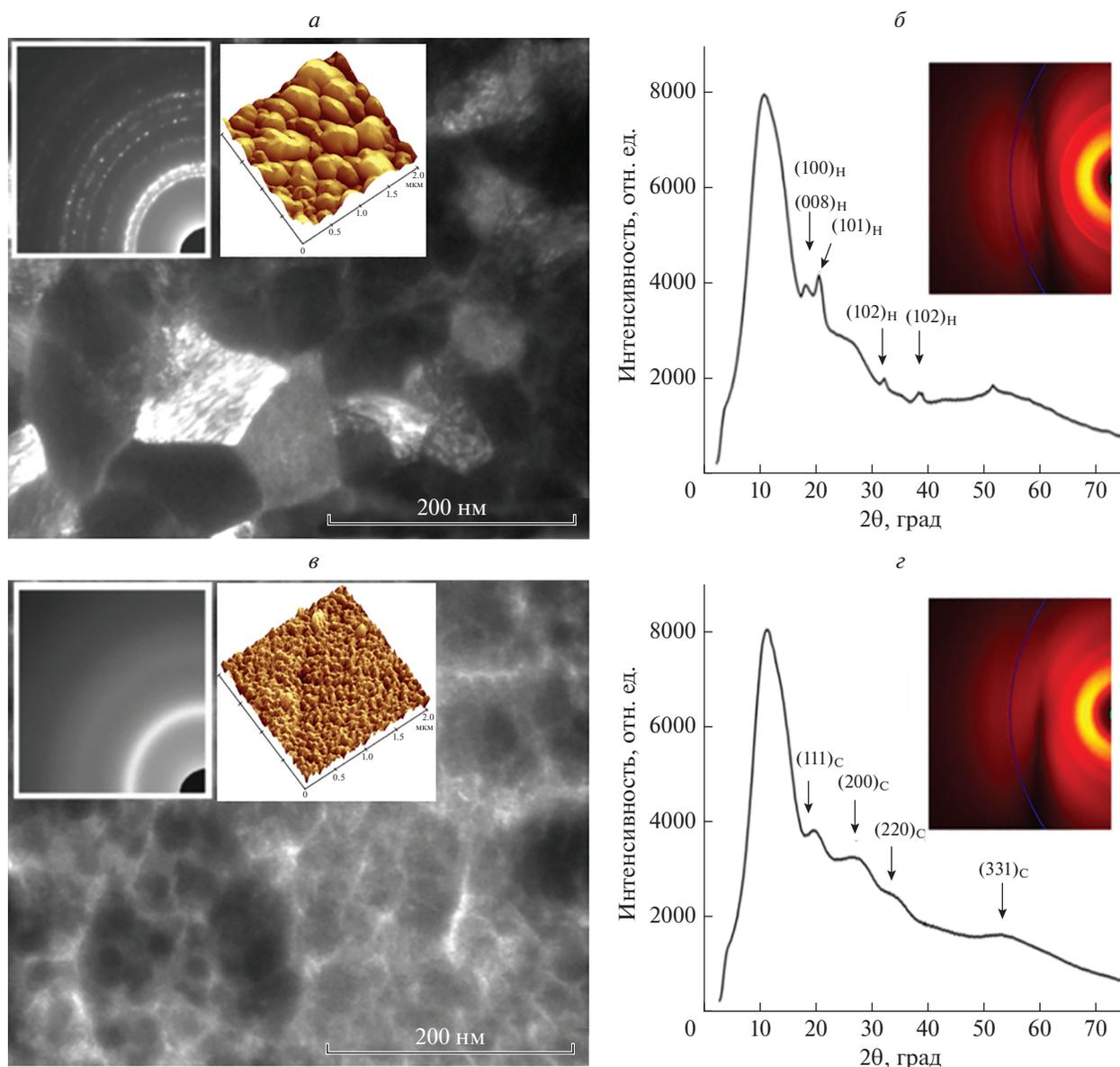


Рис. 1. Изображения электронной дифракции, а также атомно-силовой и электронной микроскопии (*а, в*) и дифрактограммы высокоанизотропной (*б*) и низкоанизотропной (*з*) пленок Co–P, полученных при pH < 8.5 (*а, б*) и при pH ≥ 9 (*в, з*).

шего фактора легкие оси отдельных кристаллитов ГПУ Co укладываются в плоскость пленки. Вследствие случайности ориентаций ГЦК плоскостей, в плоскости пленки ориентация оси *c* ГПУ Co будет равновероятна по всем направлениям, что приводит к магнитной изотропности пленок. Однако, наложение магнитного поля в плоскости пленки создает преимущественное условие роста тех кристаллитов, легкая ось которых направлена близко к направлению приложенного поля, что приводит к образованию наведенной магнитной анизотропии. Схема такой перестройки структуры Co

из ГЦК в ГПУ при росте пленки в магнитном поле показана на рис. 2.

Используя расчет, приведенный в [18] для поликристаллического Co, энергия наведенной магнитной анизотропии в случае тонкой пленки при наложении внешнего магнитного поля в ее плоскости будет определяться выражением:

$$W_{in} = (0.434K_1 + 0.299K_2) \cos^2 \theta + 0.293 \cos^4 \theta, \quad (2)$$

где θ – угол между легкой осью и направлением магнитного поля, K_1 и K_2 – первая и вторая константы анизотропии ГПУ Co.

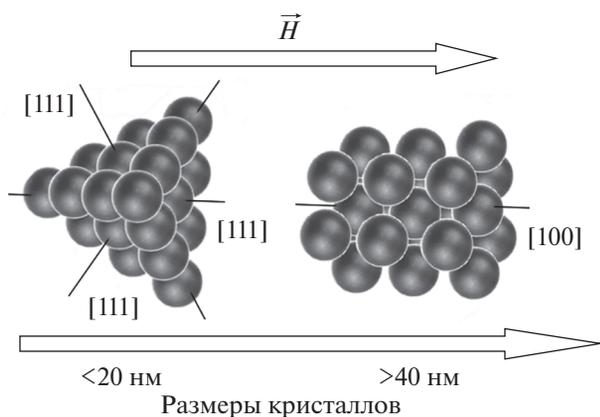


Рис. 2. Ориентация базовой плоскости ГПУ Со при росте пленки в магнитном поле.

Механический момент $L(\theta)$, действующий на пленку со стороны магнитного поля, определяемый как:

$$L(\theta) = -\frac{dW_{in}}{d\theta} \quad (3)$$

будет равен:

$$L(\theta) = (0.434K_1 + 0.592K_2) \sin 2\theta + 0.147 \sin 4\theta. \quad (4)$$

На рис. 3 показана теоретическая кривая $L(\theta)$ (штриховая линия), полученная при известных значениях K_1 и K_2 ГПУ кобальта, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными (указаны точками). Это подтверждает описанный выше механизм формирования наведенной анизотропии в исследуемых пленках, связанный с возникновением ГПУ фазы кобальта из ГЦК фазы в процессе роста пленки в магнитном поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты показывают, что образование пленок Со–Р с различной кристаллической структурой при химическом осаждении обуславливается размерными эффектами, а именно различием в свободной энергии частиц Со ГПУ и ГЦК фаз. Показано также, что размерные эффекты в исследованных пленках проявляются в процессе роста при низких показателях кислотности растворов. На начальном этапе осаждения пленки, которое осуществляется по островковому типу, вследствие малых размеров кристаллитов Со, преобладающей является ГЦК фаза. Но с ростом толщины пленки, что сопровождается увеличением сплошности пленки за счет роста и слияния кристаллитов Со, создаются условия для появления ГПУ фазы.

Данное заключение подтверждается угловой зависимостью вращательного момента и наведенной

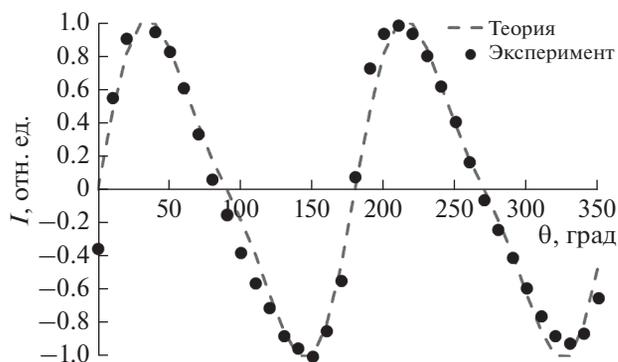


Рис. 3. Угловая зависимость вращательного момента высокоанизотропной пленки Со–Р.

анизотропии пленок Со–Р, полученных в магнитном поле при низких кислотностях растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 1222.
2. Гусев А.И. // *УФН.* Т. 168. С. 53.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. // *Неорг. матер.* 2002. Т. 38. С. 1287.
4. Glenn O.M., Juan B.H. *Electroless plating: fundamentals and applications.* Orlando: Elsevier, 1990. 401 p.
5. Muench F. // *ChemElectroChem.* 2021. V. 8. P. 2993.
6. Чжан А.В., Патрушева Т.Н., Подорожняк С.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 6. С. 762; Chzhan A.V., Patrusheva T.N., Podorozhnyak S.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. V. 80. No. 6. P. 692.
7. Sumboja A., An T., Goh H.Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. No. 18. Art. No. 15673.
8. Scaranto J., Idriss H. // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 737. Art. No. 100008.
9. Zunhang Lv, Kaihang Wang, Yingying Si et al. // *Green Energy Environ.* 2022. V. 7. No. 1. P. 75.
10. Safavi M.S., Walsh F.C. // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 422. Art. No. 127564.
11. Чжан А.В., Подорожняк С.А., Мальцев В.К. и др. // *ФТТ.* 2021. № 1. С. 43; Chzhan A.V., Podorozhnyak S.A., Mal'tsev V.K. et al. // *Phys. Sol. State.* 2021. V. 63. No. 1. P. 42.
12. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 372. P. 79.
13. Chzhan A.V., Podorozhnyak S.A., Zharkov S.M. et al. // *JMMM.* 2021. V. 537. Art. No. 168129.
14. Kitakami O., Sato H., Shimada Y. et al. // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. No. 21. Art. No. 13849.
15. Sato H., Kitakami O., Sakurai T. et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. P. 1858.
16. Чжан А.В., Патрин Г.С., Купарисов С.Я. и др. // *ФММ.* 2010. Т. 109. № 6. С. 1.
17. Васильев Д.М. *Физическая кристаллография.* М.: Металлургия, 1972. 280 с.
18. Sambongi T., Mitui T. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18. No. 9. P. 1253.

Influence of size effects on the crystalline structure and magnetic properties of cobalt films obtained by chemical deposition

A. V. Chzhan^{a, *}, S. A. Podorozhnyak^b, S. A. Gromilov^c, G. S. Patrin^{b, d}, J. M. Moroz^e

^a *Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^b *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

^c *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^d *Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk 660036 Russia*

^e *Irkutsk State Transport University, Krasnoyarsk, 660028 Russia*

**e-mail: Avchz@mail.ru*

The relationship between the sizes of Co crystallites and the coercivity and anisotropic properties of Co–P films obtained by electroless plating has been established. It is shown that the appearance of induced anisotropy of films obtained in the low pH range (from 7.2 to 8.7) is associated with size effects, due to which the crystallographic phases of Co are modified from fcc to hcp during film growth in a magnetic field.