



УДК 537.622.4

С. А. Подорожняк, А. В. Рыженков, Т. Н. Патрушева
*Сибирский федеральный университет*М. Н. Волочаев
*Сибирский государственный университет
науки и технологии им. М. Ф. Решетнева*А. В. Чжан
Красноярский государственный аграрный университет

Синтез, микроструктура и магнитные свойства магнитомягких пленок CoP

Приведены результаты исследования свойств магнитомягких тонких пленок CoP, полученных методом химической металлизации из водного раствора на основе цитратных комплексов с применением в качестве щелочного реагента NaOH. С помощью вариации составов рабочих растворов получены оптимальные значения магнитных параметров пленок: намагниченности насыщения и ширины линии ферромагнитного резонанса.

Тонкие магнитные пленки, CoP, химическое осаждение, ФМР

Постоянно возрастающий интерес к наноматериалам, в т. ч. и к тонким магнитным пленкам (ТМП), обусловлен большими потенциальными возможностями их практического применения. Тонкие пленки из магнитомягких материалов широко используются в головках записи и считывания информации, в датчиках слабых магнитных полей. Одной из важных областей применений ТМП является диапазон сверхвысоких частот (СВЧ), на их основе также разрабатываются конструкции различных управляемых устройств: фильтров, амплитудных модуляторов, ограничителей мощности, фазовых манипуляторов. Одним из самых важных параметров пленок для таких устройств является высокая магнитная проницаемость μ при одновременно достаточно низком уровне потерь СВЧ-мощности в заданном диапазоне частот. Для решения этих проблем необходимо добиваться увеличения намагниченности насыщения материала M_0 и уменьшения ширины линии ферромагнитного резонанса (ФМР) ΔH [1], что во многом связано с совершенством технологии получения образцов. Разработка и совершенствование методов синтеза ТМП, обладающих высокой магнитной проницаемостью на СВЧ, является одной из важных задач современной физики магнитных явлений.

С точки зрения технологичности особое внимание привлекает метод безтокового химического осаждения металлических пленок из растворов. Получение магнитных пленок на основе сплава CoP химическим способом впервые осуществил Бренер [2], и к настоящему времени данный метод получил достаточно широкое практическое применение [3]. Химическое осаждение отличается относительной простотой и низкой себестоимостью. Немаловажным является то, что таким способом можно получать пленки как на металлических, так и на диэлектрических подложках. Привлекательным представляется возможность получения сэндвич-структур с толщиной слоев в несколько нанометров [4]. Достоинством указанной методики является возможность получения как кристаллических (высококоэрцитивных), так и аморфизированных (низкокоэрцитивных) ТМП, представляющих наибольший интерес для применения в СВЧ-электронике.

Для получения пленок CoP применяется методика химического восстановления, включающая в себя стандартные процедуры предварительной подготовки стеклянных подложек (очистка, сенсибилизация, активация).

Получение пленок CoP. Химическое восстановление пленок CoP может осуществляться из солей кобальта CoSO_4 , CoCl_2 в присутствии аммиака, содовых растворов, гидроксида натрия, лимонной кислоты, а также гипофосфита натрия в качестве восстановителя [5]. Целью работы, результаты которой представлены в настоящей статье, явилось определение оптимальных составов рабочих растворов для получения пленок с требуемыми параметрами для СВЧ-применений.

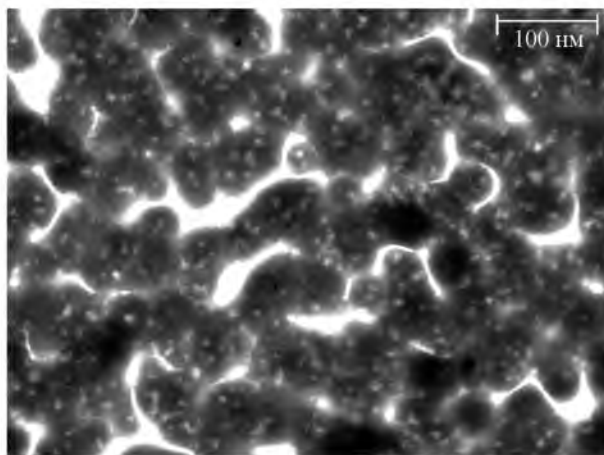
Как показано в [5], на свойства ТМП влияет как pH раствора восстановления, так и тип комплексных соединений кобальта в растворе – цитратных или аммиачных. Преимуществом использования аммиачных комплексов является возможность вариации количества лигандов вокруг атомов кобальта в растворе при изменении концентрации аммиака. Это приводит к изменению прочности получаемых комплексов, что напрямую влияет на магнитные свойства формируемых ТМП. Однако, поскольку осаждение ведется при температурах

$85 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$, рабочий раствор быстро меняет свои свойства, в частности pH, из-за интенсивного испарения аммиака, что усложняет контроль за технологическим процессом. Поэтому более простым и технологичным авторам статьи представляется использование цитратных комплексов и применение в качестве щелочного реагента едкого натра (NaOH) или гидрокарбоната натрия (NaHCO_3).

Для получения магнитомягких пленок CoP осаждение на стеклянную подложку осуществлялось в течение 2 мин из раствора состава: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 8.75 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, NaOH – до pH = 9.4.

Полученные пленки исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (включая методы дифракции электронов и энергодисперсионного анализа) на приборе HT-7700 ("Hitachi") при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Результаты и обсуждение. На электронно-микроскопическом изображении участка пленки CoP (рис. 1, а) видна зернистая структура с разме-



а



б

Рис. 1

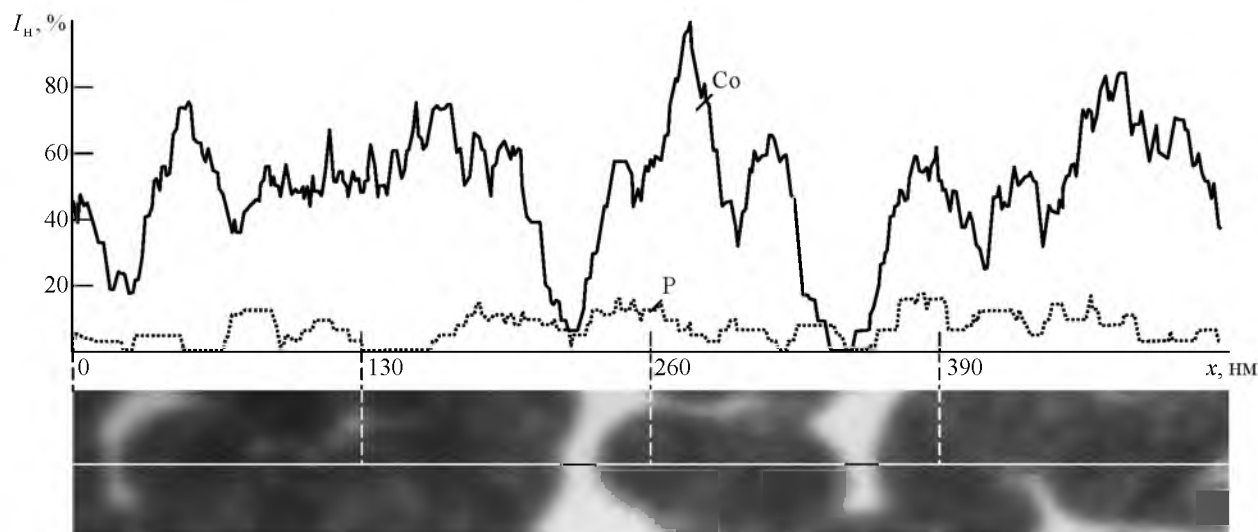


Рис. 2

рами зерен около 50 нм, внутри которых имеются включения с размерами 3...5 нм. Электронограмма этого участка свидетельствует о наличии мелкодисперсной кристаллической структуры с размерами кристаллитов порядка нескольких нанометров.

На рис. 2 показаны распределения интенсивностей характеристических излучений кобальта и фосфора, нормированных на максимум интенсивности излучения кобальта. Распределения показывают, что указанные элементы распределены в пленке неравномерно.

Для определения магнитных параметров исследуемых пленок использовался метод обработки кривых поглощения ферромагнитного резонанса [1]. Кривые поглощения получены на автоматизированном сканирующем спектрометре [6] с частотой накачки $f = 3.329$ ГГц. Постоянное внешнее магнитное поле H_0 ориентировалось параллельно плоскости пленки и перпендикулярно высокочастотному полю микрополоскового резонатора.

На рис. 3 маркерами показана экспериментально полученная зависимость напряженности резонансного поля H_p от угла поворота образца относительно внешнего постоянного поля $\theta_{\text{вн}}$. Измерения выполнены с шагом 10° . Теоретическая зависимость (сплошная линия на рис. 3) получена из выражения, связывающего напряженность резонансного поля H_p с магнитными ха-

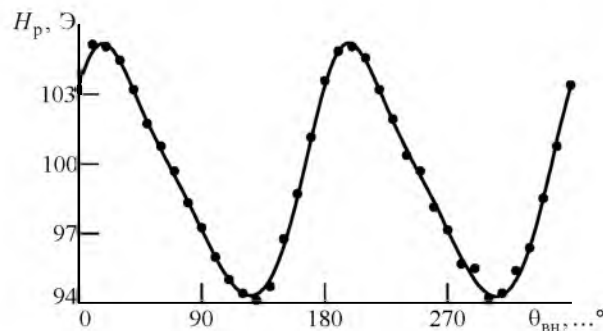


Рис. 3

рактеристиками образца [1]. На основе указанного выражения получены значения эффективной намагниченности [7] $M_0 \approx 1120$ Гс и ширину линии ФМР $\Delta H \approx 23.7$ Э для исследуемого образца.

Таким образом, использование цитратных комплексов и применение в качестве щелочного реагента едкого натра (NaOH) позволяет получить магнитные пленки CoP с высокой эффективной намагниченностью. Для достижения аналогичных характеристик пленок CoP ранее применялись дополнительные процедуры: осаждение подслоя из NiP, а также наложение внешнего магнитного поля, с помощью которого в пленке наводилась одноосная анизотропия [1]. В рассмотренном в настоящей статье случае достигнутые характеристики получены в отсутствие указанных процедур, лишь с помощью оптимизации составов рабочих растворов, из которых осаждались пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез и исследование магнитных характеристик нанокристаллических пленок кобальта / Б. А. Беляев, А. В. Изотов, С. Я. Кипарисов, Г. В. Скоморохов // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 4. С. 650–656.
2. Brenner A., Riddell G. Deposition of Nickel and Cobalt by Chemical Reduction // J. Res. Nat. Bur. Std. 1947. Vol. 39. P. 385–395.
3. Glenn O. M., Juan B. H. Electroless Plating: Fundamentals and Applications. Noyes Publ.: Norwich, 1990. 401 p.
4. Магнитные свойства трехслойных пленок на основе CoP / А. В. Чжан, С. Я. Кипарисов, В. А. Середкин, Г. С. Патрин, М. Г. Пальчик // Изв. РАН. Сер. физическая. 2009. Т. 73, № 8. С. 1222–1224.

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2017 г.

Для цитирования: Подорожняк С. А., Рьженков А. В., Патрушева Т. Н., Волочаев М. Н., Чжан А. В. Синтез, микроструктура и магнитные свойства магнитомягких пленок CoP // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2017. № 4. С. 56–60.

Подорожняк Сергей Александрович – магистр (2012) по направлению "Проектирование и технология электронных средств", ассистент кафедры приборостроения и нанoeлектроники Института инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета (Красноярск). Автор 25 научных работ. Сфера научных интересов – тонкие магнитные пленки, нанокompозитные материалы, нанопорошки, прозрачные проводящие пленки.

E-mail: srodinger@mail.ru

Рыженков Алексей Викторович – магистр (2011) по направлению "Электроника и микроэлектроника", аспирант кафедры приборостроения и наноэлектроники Института инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета (Красноярск). Автор 17 научных работ. Сфера научных интересов – солнечные ячейки, прозрачные проводящие пленки.

E-mail: ilansky@mail.ru

Патрушева Тамара Николаевна – доктор технических наук (2006), доцент (2000), кафедры приборостроения и наноэлектроники Института инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета (Красноярск). Автор 250 научных работ. Сфера научных интересов – оксидные функциональные материалы, нанопорошки, тонкие пленки.

E-mail: pat55@mail.ru

Волочаев Михаил Николаевич – аспирант кафедры технической физики института космических исследований и высоких технологий Сибирского государственного университета науки и технологий им. акад. М. Ф. Решетникова (Красноярск). Окончил названный университет (2014) по специальности "Системы автоматического управления". Автор 50 научных работ. Сфера научных интересов – просвечивающая электронная микроскопия, тонкие магнитные пленки.

E-mail: Volochaev91@mail.ru

Чжан Анатолий Владимирович – доктор физико-математических наук (2014), доцент (2002), заведующий кафедрой физики Института инженерных систем и энергетики Красноярского государственного аграрного университета, профессор кафедры экспериментальной физики и инновационных технологий Института инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета (Красноярск). Автор 115 научных работ. Сфера научных интересов – магнетизм, наноструктуры, тонкие магнитные пленки.

E-mail: avchz@mail.ru

S. A. Podorozhnyak, A. V. Ryzhenkov, T. N. Patrusheva
Siberian Federal University (Krasnoyarsk)

M. N. Volochaev
Siberian State University of Science and Technology (Krasnoyarsk)

A. V. Chzhan
Krasnoyarsk State Agrarian University

Synthesis, Microstructure and Magnetic Properties of Soft Magnetic CoP Films

Abstract: Soft magnetic thin CoP films were obtained by means of chemical metallization from aqueous cobalt salt solution in the presence of sodium hydroxide, citric acid and sodium hypophosphite as the reducing agent.

The optimal values of the magnetic film parameters (saturation magnetization and width of ferromagnetic resonance line) were obtained by variation of composition of work solutions. It allows to reduce losses in their application in microwave devices.

Microphotographs of magnetic film indicate a grain structure with a grain size of about 50 nm and presence of inclusions with the size of 3-5 nm. To determine the magnetic parameters of the investigated films the method of ferromagnetic resonance (FMR) absorption curves processing is used. The values of FMR line width and an effective magnetization of film material saturation were obtained.

Keywords: Thin Magnetic Film, CoP, Chemical Deposition, Ferromagnetic Resonance

REFERENCES

1. Belyaev B. A., Izotov A. V., Kiparisov S. J., Skomorokhov G. V. Synthesis and Study of Magnetic Properties of Nanocrystalline Cobalt Films. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics]. 2008, vol. 50, no. 4, pp. 650–656. (In Russian)
2. Brenner A., Riddell G. Deposition of Nickel and Cobalt by Chemical Reduction. *J. Res. Nat. Bur. Std.* 1947, vol. 39, pp. 385–395.
3. Glenn O. M., Juan B. H. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Noyes Publ.: Norwich, 1990, 401 p.
4. Chzhang A. V., Kiparisov S. J., Seredkin V. A., Patr G. S., Palchik M. G. Magnetic Properties of Three-Layer Films Based on Co-P. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya Fizicheskaya* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics]. 2009, vol. 73, no. 8, pp. 1222–1224. (In Russian)
5. Chzhan A. V., Patrusheva T. N., Podorozhnyak S. A., Seredkin V. P., Bondarenko G. N. Effect of Alkali Reagents on the Crystal Structure of Chemically Deposited Co-P Films. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya Fizicheskaya* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics]. 2016, vol. 80, no. 6, pp. 762–765. (In Russian)
6. Belyaev B. A., Izotov A. V., Leksikov A. A. Magnetic Imaging in Thin Magnetic Films by Local Spectrometer of Ferromagnetic Resonance. *IEEE Sensors J.* 2005, vol. 5, no. 2, pp. 260–267.
7. Macdonald J. R. Stress in Evaporated Ferromagnetic Film. *Phys. Rev.* 1957, vol. 106, no. 5, pp. 890–892.

Received February, 27, 2017

For citation: Podorozhnyak S. A., Ryzhenkov A. V., Patrusheva T. N., Volochaev M. N., Chzhan A. V. Synthesis, Microstructure and Magnetic Properties of Soft Magnetic CoP Films. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Rossii. Radioelektronika* [Journal of the Russian Universities. Radioelectronics]. 2017, no. 4, pp. 56–60. (In Russian)

Sergey A. Podorozhnyak – Master of Science in Design and Technology of Electronic Facilities (2012), Teaching Assistant for the Department of Instrument Engineering and Nano Electronics of School of Engineering Physics and Radio Electronics of Siberian Federal University (Krasnoyarsk). The author of 25 scientific publications. Area of expertise: thin magnetic films; nanocomposite materials; nanopowders; transparent conductive films.

E-mail: srodinger@mail.ru

Aleksey V. Ryzhenkov – Master of Science in Electronics and Microelectronics (2011), postgraduate student of the Department of Instrument Engineering and Nano Electronics of School of Engineering Physics and Radio Electronics of Siberian Federal University (Krasnoyarsk). The author of 17 scientific publications. Area of expertise: solar cells; transparent conductive films.

E-mail: ilansky@mail.ru

Tamara N. Patrusheva – D.Sc. in Engineering (2006), Associate Professor (2000), Professor of the Department of Instrument Engineering and Nano Electronics of School of Engineering Physics and Radio Electronics of Siberian Federal University (Krasnoyarsk). The author of 250 scientific publications. Area of expertise: oxide functional materials; nanopowders; thin films.

E-mail: pat55@mail.ru

Mikhail N. Volochaev – graduated engineer in automatic control systems (2014, Institute of Space Research and High Technologies named after academician M. E. Reshetnikov Siberian State University of Science and Technology (t. of Krasnoyarsk), postgraduate student of the Department of Technical Physics. The author of 50 scientific publications. Area of expertise: transmission electron microscopy; thin magnetic films.

E-mail: Volochaev91@mail.ru

Anatoly V. Chzhan – D.Sc. in Physics and Mathematics (2014), Associate Professor (2002), Chief of the Department of Physics of Institute of Engineering Systems and Energy of Krasnoyarsk State Agrarian University, Professor of the Department of Experimental Physics and Innovation Technologies of School of Engineering Physics and Radio Electronics of Siberian Federal University (Krasnoyarsk). The author of 115 scientific publications. Area of expertise: magnetism; nanostructures; thin magnetic films.

E-mail: avchz@mail.ru
