

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.23

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК Pd

Е. В. Лихущина, С. В. Свешников, М. В. Старкова

(кафедра физики твердого тела)

Исследовано изменение структуры тонких пленок палладия, полученных в разряде Пеннинга, при воздействии на них водорода. Зависимость интегральной интенсивности и интегральной ширины от времени хранения на начальном этапе дегазации имеет немонотонный характер. Обнаружено, что процесс дегазации происходит медленнее в более дефектной структуре.

Исследования, связанные с влиянием водорода на структуру и физические свойства металлов, в подавляющем большинстве посвящены изучению массивных образцов. В связи с развитием пленочных технологий необходимо выяснить, как влияет водород на тонкопленочные объекты.

Тонкие пленки отличаются от массивных образцов как толщиной, так и влиянием границ. Одна поверхность пленки остается свободной, другая соприкасается с материалом подложки. Поэтому поглощение водорода будет сильно зависеть от толщины самой пленки, от условий на границе пленка-подложка и от материала подложки. Необходимо учитывать и условия роста пленок.

Процессы взаимодействия водорода с палладием достаточно хорошо изучены, однако поведение палладиевых пленок при воздействии на них водорода практически не рассматривалось.

Известно [1], что для поликристаллических пленок Pd, напыленных на кварцевые кристаллические подложки, двухфазная  $\alpha$ - $\beta$  Pd-H область на изотермах давление-концентрация H уже, чем в массивных образцах. Однако изучение процессов поглощения водорода с помощью рентгеновской дифракции не проводилось.

В настоящей работе проведены исследования изменения кристаллической структуры тонких пленок Pd (толщиной 13 000 и 4000 Å), напыленных на стеклянные подложки в разряде Пеннинга [2], при воздействии на них водорода на начальной стадии дегазации. Фиксировались такие характеристики, как интегральная интенсивность рефлексов  $I$  и их интегральная ширина  $B$ . Изучение проводилось на дифрактометре ДРОН на монохроматизированном Fe- $K_{\alpha}$ -излучении в симметричной геометрии.

Напыление пленок проводилось в различных режимах. Пленка 1 (толщиной 13 000 Å) напылялась при давлении Kr порядка  $10^{-4}$  Торр и токе разряда порядка  $\sim 4$  мА; пленка 2 (толщиной 4000 Å) — при давлении Kr порядка  $10^{-5}$  Торр и токе разряда  $\sim 1$  мА. Несмотря на разные условия напыления, в обеих пленках области когерентного рассеяния (ОКР) ориентировались преимущественно по

направлению [111], т.е. отношение интенсивностей  $I_{(111)}/I_{(200)}$  составляло примерно 10 (в бестекстурном кристалле это отношение равно  $\sim 2$ ). Остальные рефлексы фазы Pd были слабыми, и проводить по ним количественный анализ не представлялось возможным. Таким образом, при напылении образовались пленки, в которых ОКР, ориентированные относительно нормали к поверхности образца по направлениям [100] и [111], преобладали. Размер ОКР составлял примерно 400 Å для более толстой пленки и около 300 Å для тонкой.

Электрохимическое гидрирование образцов проводилось по стандартной методике. В качестве электролита использовался 4% раствор NaF, плотность тока составляла 10 мА/см<sup>2</sup>, время гидрирования — 3 мин. Образцы хранились на воздухе при комнатной температуре.

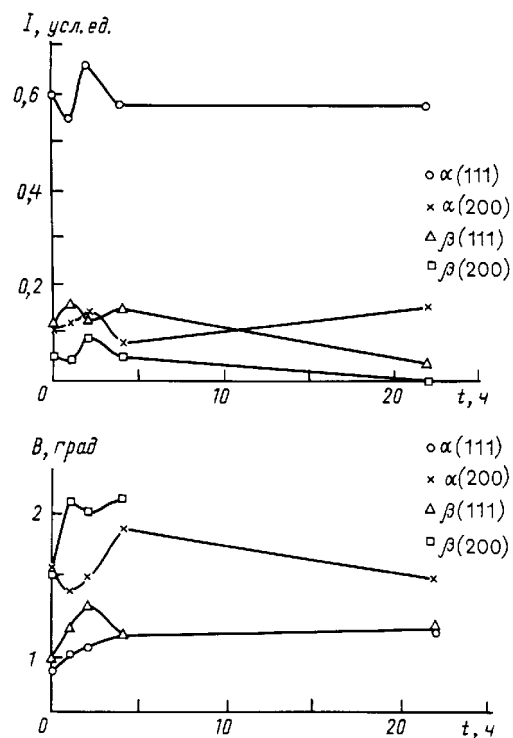


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности  $I$  и интегральной ширины  $B$  системы Pd-H от времени хранения для пленки толщиной 13 000 Å

Зависимости изменения интегральной интенсивности  $I$  и интегральной ширины  $B$  (рис. 1) системы Pd–H от времени хранения для образца толщиной 13 000 Å в первые часы имеют немонотонный характер. При этом наблюдается рост интегральной интенсивности для обеих ( $\alpha$  и  $\beta$ ) фаз. В дальнейшем интенсивность линий  $\beta$ -фазы уменьшается. Интенсивность линии (200)  $\beta$ -фазы через 22 ч хранения равна нулю. Для  $\alpha$ -фазы интенсивность линии (200) после 4 ч хранения растет, а интенсивность линии (111) практически не меняется.

Зависимость интегральной ширины от времени хранения пленки в первые часы также немонотонна, причем существенно различна для линий (111) и (200) как  $\alpha$ , так и  $\beta$ -фаз.

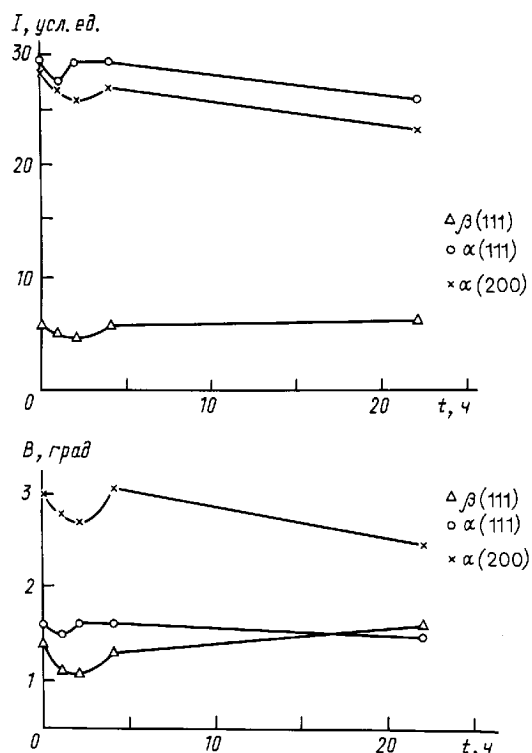


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для пленки толщиной 4000 Å

Аналогичные зависимости для более тонкой пленки толщиной 4000 Å имеют заметное отличие (рис. 2). После гидрирования на дифрактограмме наблюдаются линии (111)  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз, линия (200)  $\alpha$ -фазы и след линии (200)  $\beta$ -фазы. В дальнейшем на дифрактограммах линия (200)  $\beta$ -фазы отсутствует. Изменение интенсивности и ширины линий на начальной стадии хранения носит немонотонный характер по крайней мере в течение первых 5 ч.

После 5 ч хранения интенсивность линий  $\alpha$ -фазы для обеих пленок с течением времени уменьшается, а линия (111)  $\beta$ -фазы практически не меняется. Этот факт говорит о том, что в отличие от массивных образцов [3] в более тонкой пленке 2 (по крайней

мере до 22 ч хранения) дегазация не наблюдается. Здесь под дегазацией понимается выход водорода из образца, сопровождаемый  $\beta \rightarrow \alpha$  фазовым переходом. Для пленки 1 (см. рис. 1,а) после 5 ч хранения наблюдается рост интенсивности линии (200)  $\alpha$ -фазы, стабилизация интенсивности линии (111)  $\alpha$ -фазы и падение интенсивности линий (111) и (200)  $\beta$ -фазы, т. е. происходит дегазация пленок аналогично дегазации массивных образцов. Эти различия можно объяснить условиями получения пленок, прежде всего разными режимами напыления. Кроме того, при напылении происходит бомбардировка пленок нейтральными атомами криптона, отраженными от катода. Энергия этих атомов при напылении пленки 2 на порядок выше, чем при напылении пленки 1, соответственно больше и количество дефектов в пленке 2. В работе [4] показано, что степень дефектности влияет на поведение атомов водорода в образцах палладия. Наличие большого количества дефектов стабилизирует двухфазную структуру Pd–H и препятствует дегазации. Поэтому в пленке 2 процесс дегазации замедлен по сравнению с пленкой 1.

Немонотонность зависимостей  $I(t)$  и  $B(t)$  на начальных этапах хранения дает основание утверждать, что выдержка гидрированных образцов на воздухе приводит не просто к выходу водорода, но к более сложным процессам миграции атомов водорода в объеме образцов. Эти процессы вызывают перераспределение соотношения фаз, изменение субмикроструктуры ОКР фаз (размера ОКР и микродеформаций в них).

Можно отметить, что водород легче входит и дольше сохраняется в блоках, ориентированных по направлению [111], чем [200] (в данном случае это может быть связано с текстурой), и в течение первых суток полной дегазации пленок не происходит.

В процессе электрохимического гидрирования наблюдалось частичное отслоение пленок от подложки. Это связано с тем, что в процессе гидрирования в объеме пленок образуется  $\beta$ -фаза Pd–H с существенно большим удельным объемом, чем у исходной (Pd или  $\alpha$ -Pd–H) фазы.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-17263).

#### Литература

1. Zabel H., Weidinger A. // Comments Cond. Mat. Phys. 1995. 17, №4. P. 239.
2. Рейхрудель Э.М., Смирницкая Г.В. // Итоги науки и техники. Сер. Электроника и ее применение. 1976. 8. С. 43.
3. Ревкевич Г.П., Кацнельсон А.А., Свешников С.В. // Изв. вузов, Физика. 1988. №5. С. 102.
4. Кацнельсон А.А., Князева М.А., Олемской А.И., Ревкевич Г.П. // ФТТ. 1997. 39, №7. С. 1275.

Поступила в редакцию  
14.07.97