

03;05;10;11;12

## Дозированное извлечение водорода из слоистой тонкопленочной системы

© Ю.Н. Борисенко, В.Т. Грицына, С.В. Литовченко, Т.С. Маслова

Харьковский государственный университет,  
310077 Харьков, Украина

(Поступило в Редакцию 7 апреля 1997 г. В окончательной редакции 6 апреля 1998 г.)

Исследованы процессы радиационно-стимулированного пограничного газовыделения в тонкопленочной системе Ag–стекло. Установлено, что при протонном облучении на границе раздела скапливается водород в пузырьках, которые являются пограничными газовыми резервуарами. Излучение образовавшихся газовых пузырьков и определение их параметров производится методом оптической микроинтерферометрии. Показано, что пузырьки радиусом 15–50  $\mu\text{m}$  содержат  $2 \cdot 10^9$ – $2 \cdot 10^{11}$  молекул водорода. Извлечение водорода из резервуара производится разрушением тонкопленочного купола пузырька пучком лазера с интенсивностью  $2 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### Введение

Наиболее перспективным материалом современной ядерной энергетики является водород, который может быть использован как самостоятельно в качестве топлива, так и в качестве активатора химической реакции других газовых реагентов. При этом оптимальное содержание водорода в газовой смеси может составлять сотые доли процента [1,2], что обуславливает необходимость его тщательной дозировки.

В качестве резервуара водорода используются геттеры — титан, палладий и металлгидриды, сорбция которыми водорода является обратимой. Извлечение водорода из геттера производится путем обычной термодесорбции, изменения параметров которой определяют значительные сложности с его дозировкой. В частности, скорость десорбции водорода из геттера при фиксированной температуре уменьшается со временем в связи с "истощением" газового резервуара. В процессе отжига водород может диффундировать не только во внешний объем, но и в межкристаллитные трещины и щели, образующиеся в геттере в результате его "распухания" в процессе абсорбции газа [3]. Наконец, газ, вышедший на внешнюю поверхность геттера, может начать мигрировать по ней (эффект спилловера) на расстояния в десятки сантиметров [4], не поступая в рабочую камеру. В результате имеет место несоответствие характеристик диффузии водорода в матрице геттера и его десорбции во внешний объем, затрудняющее дозировку.

Отсутствие в настоящее время надежных методов дозированного извлечения водорода предопределяет необходимость поиска нетрадиционных решений, основанных на новых технологиях. В частности, при облучении ионами водорода тонкопленочных систем установлено повышенное газовыделение в зоне границы раздела [5]. Высказывалось предположение о выделении водорода в пограничную зону и заполнении им газовых пузырьков, которые становятся в этом случае пограничными газовыми резервуарами.

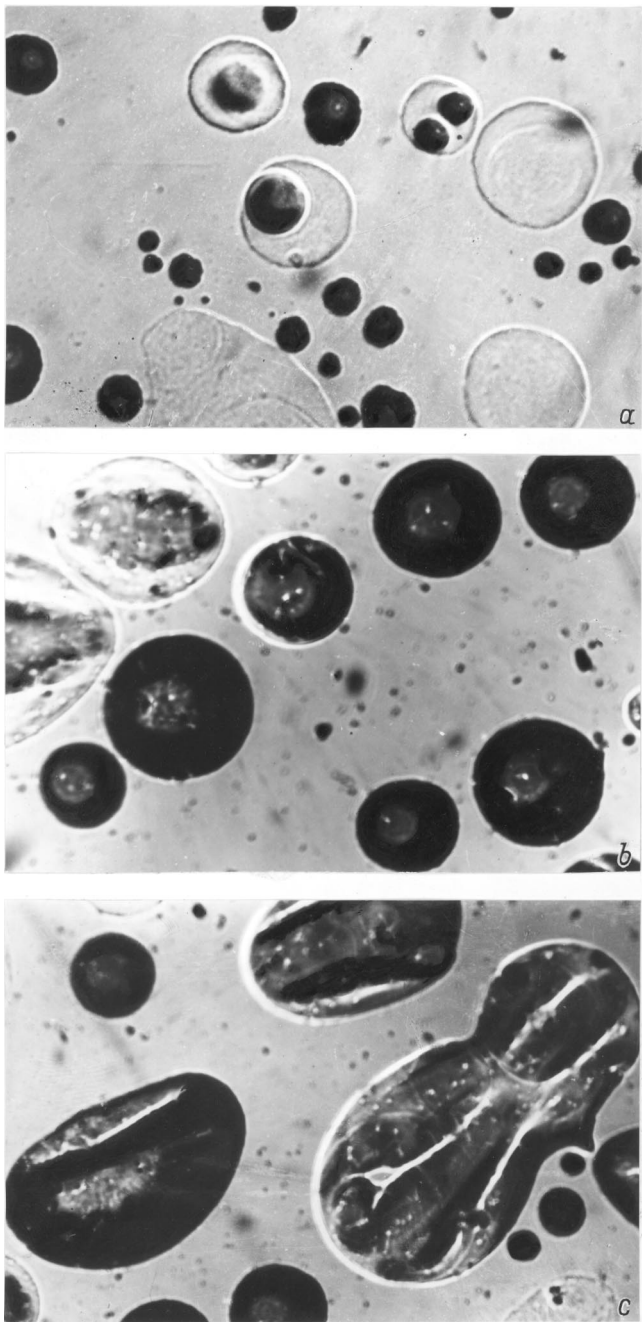
В настоящей работе исследуется механизм ионно-стимулированного пограничного газовыделения в тонкопленочной системе и анализируются возможности использования метода стимулированного газовыделения для дозированного извлечения внедренного водорода во внешний объем.

### Эксперимент

Исследовались тонкие пенки серебра, нанесенные на стеклянные подложки размером  $24 \times 24 \times 0.2 \text{ mm}$ . Очистка поверхности подложек производилась щелочью и бихроматом калия с последующей промывкой дистиллированной водой. После очистки подложки помещали в вакуумную камеру и проводили напыление пленок толщиной  $\sim 100 \text{ nm}$  методом термического испарения при давлении  $10^{-4} \text{ Pa}$ . Полученную тонкопленочную систему (ТПС) облучали на электростатическом ускорителе ионами водорода с энергией 1 MeV флюенсом  $1 \cdot 10^{13}$ – $1 \cdot 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$  при плотности потока  $1.6 \cdot 10^{12} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Изучение образовавшихся на границе раздела газовых пузырьков и определение их параметров производили на интерферометре Линника. Затем проводили расчет количества газа в пузырьках и его извлечение во внешний объем лазерным излучением.

### Результаты и их обсуждение

1) **Физические основы метода стимулированного газовыделения.** Установлено, что в процессе протонного облучения на границе раздела пленка–подложка появляются мелкие сферические образования, размеры которых возрастают с увеличением дозы облучения (рис. 1). Их появление объясняется тем, что водород, внедренный в подложку в процессе бомбардировки (пробег протонов в ТПС составляет  $\sim 10 \mu\text{m}$ ), с увеличением дозы начинает мигрировать в подложку с последующим выходом в окружающую среду через различные стоки. При этом часть водорода



**Рис. 1.** Микрофотографии пленок после облучения протонами флюенсом  $2 \cdot 10^{13}$  (a),  $2 \cdot 10^{14}$  (b),  $1 \cdot 10^{15}$   $\text{ion} \cdot \text{cm}^{-2}$  (c);  $\times 400$ .

перемещается к поверхности раздела пленка–подложка, являющейся одним из стоков.

Газ скапливается вблизи поверхности подложки и выходит на границу раздела, когда давление с его стороны позволяет преодолеть силы сцепления пленки с подложкой. Очевидно, что дозы облучения, при которых на поверхности раздела появляются сферические образования, должны быть тем больше, чем выше исходная адгезия, что и наблюдается в эксперименте [5]. Этот факт, а также значительное (на 3 порядка) превышение

диаметров пузырей над толщиной пленки свидетельствуют об образовании газовых пузырей преимущественно в межфазном пространстве.

Одним из возможных источников образования пузырей на границе раздела являются газовые включения в стекле. Для выявления природы газа в пузырях пленки облучались ионами как водорода, так и гелия, незначительно отличающимися по механизму воздействия на газовые включения в стеклянной подложке. При облучении ионами гелия флюенсом  $1 \cdot 10^{16}$   $\text{ion} \cdot \text{cm}^{-2}$  газовые пузыри на границе раздела отсутствовали, в то время как при облучении протонами они появлялись уже при флюенсах  $2 \cdot 10^{13}$   $\text{ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Этот факт объясняется известным различием в поведении внедренных в подложку водорода и гелия [6,7]. При протонном облучении внедренный газ стремится выйти из подложки, в результате чего через некоторое время после начала облучения устанавливается стационарный поток выходящего из подложки водорода, направленный навстречу падающему пучку. В то же время внедренный гелий удерживается в подложке, что приводит к образованию в имплантированном слое газонаполненных пузырьков, размер которых растет с повышением дозы облучения [8]. Таким образом, результаты экспериментов свидетельствуют о выходе на границу раздела водорода при протонном облучении. Газовые включения в подложке не участвуют в процессе пузыреобразования на границе раздела.

Анализ рис. 1, свидетельствует о гомогенном зарождении газовых пузырей, которые растут при повышении дозы. При этом происходит образование более крупных пузырей за счет мелких соседей с восстановлением сферичности путем минимизации площади поверхности пузыря. С повышением дозы продолжается рост пузырей благодаря диффузионному потоку выходящего из подложки водорода и поглощению мелких соседей. Одновременно некоторые соседние пузыри близких размеров могут коалесцировать с появлением "гантелевых" образований. При достижении размера 0.2–0.3 mm в диаметре пузыри лопаются.

Изучая кинетику роста пузырей, можно найти среднее значение плотности диффузионного потока  $j_{\text{dif}}$  и относительное количество вышедшего из подложки на границу раздела газа  $\beta = j_{\text{dif}}/j_f$ , где  $j_f$  — плотность потока падающих ионов. В условиях эксперимента  $j_{\text{dif}} = 4 \cdot 10^{11}$   $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  и  $\beta = 0.25$  at/ion, что подтверждает высказанные соображения о поведении водорода в подложке.

2) Расчет количества газа в пузырях. В результате статистической обработки микроинтерферрограмм различных участков поверхности облученной пленки (рис. 2) установлено: диаметр пузырей при флюенсах  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $3 \cdot 10^{14}$  и  $1 \cdot 10^{15}$   $\text{ion} \cdot \text{cm}^{-2}$  составил 5–30, 30–60, 60–100  $\mu\text{m}$  соответственно; поверхности пузырей являются преимущественно сферическими, о чем свидетельствует прямолинейный характер зависимости квадратов диаметров интерференционных колец от их номеров; отношение радиуса пузыря  $r$  к радиусу его

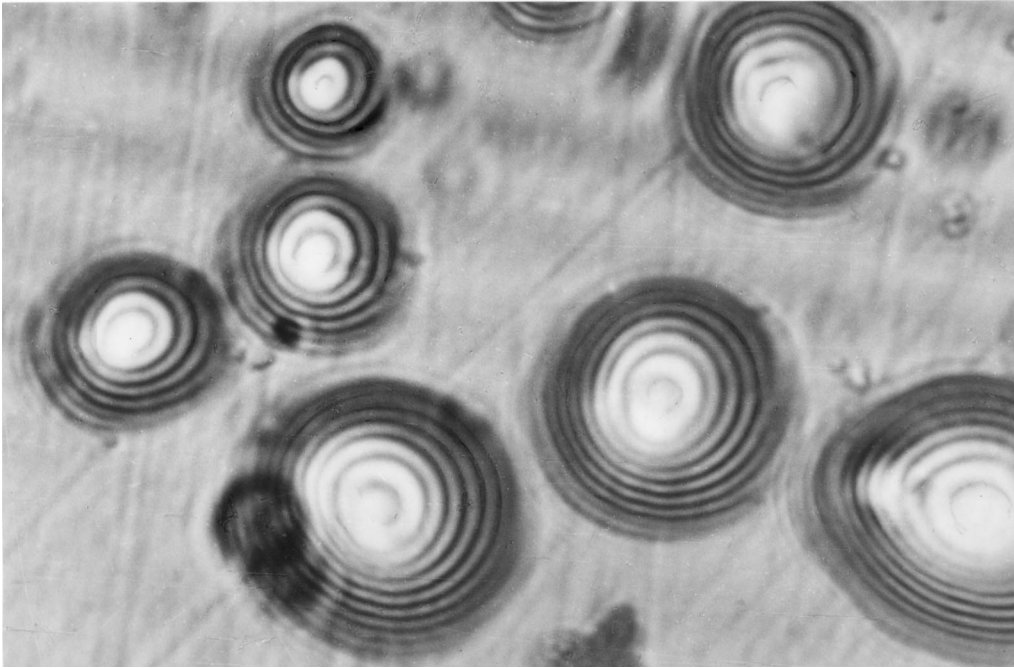


Рис. 2. Интерферограмма поверхности пленки после облучения протонами флюенсом  $2 \cdot 10^{14} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $\times 1000$ .

кривизны  $R_k$  есть величина постоянная для всех пузырей и равная  $r/R_k = \Psi = 0.10 \pm 0.01$ .  $R_k$  определяется соотношением

$$R_k = \frac{R_m^2 - R_n^2}{\lambda(m - n)}, \quad (1)$$

где  $R_m$  и  $R_n$  — радиусы колец Ньютона,  $m$  и  $n$  — номера колец,  $\lambda$  — длина волны падающего света.

Из сферичности пузырей и постоянства  $\Psi$  следует однородность структуры пленка–подложка по поверхности раздела, а малость относительных растяжений ( $\Delta r/r \sim 10^{-3}$ ) свидетельствует об упругом характере деформации пленки [9].

Расчет количества газа в пузырях производился по формуле Менделеева–Клапейрона, в которой при расчете  $P$  используется известное выражение [10], связывающее давление газа в пузыре с упругими характеристиками пленки

$$P = \frac{2d}{R_k} \left( \sigma_0 + \frac{2}{3} \frac{E}{1 - \mu} \frac{\Psi^2}{4} \right), \quad (2)$$

где  $d$  — толщина пленки,  $\sigma_0$  — внутреннее растягивающее напряжение в пленке (определено с помощью методики рентгеновской тензометрии и равно  $4 \cdot 10^7$  Па),  $E$  — модуль Юнга материала пленки,  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

Объем газового пузыря  $V$  рассчитывается по формуле шарового сегмента с радиусом  $R_k$ . Таким образом, общее количество газа в пузыре определяется по формуле

$$N = \frac{\pi d r^2 \Psi^2}{2kT} \left( \sigma_0 + \frac{2}{3} \frac{E}{1 - \mu} \frac{\Psi^2}{4} \right). \quad (3)$$

Для повышения точности расчета  $R_k$  использовались пузыри диаметром  $10\text{--}100 \mu\text{m}$ , которые дают достаточно большое количество колец Ньютона (больше двух). Расчеты, подтвержденные последующим масс-спектрометрическим количественным контролем, показали, что в пузыре содержится от  $2 \cdot 10^9$  (при  $r = 15 \mu\text{m}$ ) до  $2 \cdot 10^{11}$  (при  $r = 50 \mu\text{m}$ ) молекул водорода. Следует отметить, что расчет количества газа в пузырях проводился в предположении об упругом характере деформации серебряной пленки, который сохраняется при относительных растяжениях до  $4 \cdot 10^{-3}$  [9], соответствующих величине  $\Psi = 0.15$ ; последующее растяжение приводит к пластической деформации и разрушению пленки. Ограничение величины  $\Psi$  достигается при изготовлении ТПС с учетом известной зависимости параметров газовых пузырей от адгезионной прочности [11]. Варьированием технологических условий напыления пленки (скорость напыления, температура подложки и т.п.) обеспечиваются заданные адгезионные характеристики. В частности, величине  $\Psi = 0.15$  соответствует адгезионная прочность  $0.5 \cdot 10^5$  Па [12].

Еще одним параметром, обеспечивающим работоспособность ТПС в качестве газового резервуара, является толщина тонкопленочного покрытия. Минимальная толщина определяется требованием соблюдения сплошности покрытия и не должна быть менее  $50 \text{ nm}$ . Максимальная толщина покрытия определяется требованием его долговечности под давлением (время жизни  $10^6\text{--}10^8 \text{ s}$ ) и связана с необходимостью соблюдения в зоне образования пузыря такого соотношения геометрических параметров ТПС — толщины покрытия  $d$  и радиуса его кривизны  $R_k$ , при котором в тонкопленочном

покрытии, испытывающем давление газа, действуют в основном касательные напряжения, не вызывающие быстрого его разрушения. Согласно кинетической теории разрушения твердых тел, хорошо описывающей разрушение металлической сферической оболочки внутренним давлением [13], время разрушения  $\tau$  определяется уравнением долговечности

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma_{\tan}^{\max}}{kT}, \quad (4)$$

где  $\tau_0$  — коэффициент времени акустического прохождения ячейки (для металлов  $\sim 10^{-13}$  s);  $U_0$  — энергия активации процесса разрушения;  $\gamma$  — коэффициент наклона;  $\sigma_{\tan}^{\max}$  — максимальное значение касательных напряжений, которое определяется соотношением

$$\sigma_{\tan}^{\max} = \frac{P R_k}{\sqrt{3} 2d}. \quad (5)$$

Расчеты по формуле (4) показывают, что оболочка пузыря будет достаточно долговечной (время жизни больше  $10^8$  s) в случае соблюдения условия  $R_k/d > 180$ . При минимальном радиусе исследуемых пузырей  $5 \mu\text{m}$  это соотношение выполняется при  $d < 280$  nm.

3) Извлечение водорода из пузырей. После выбора пузыря необходимого размера, содержащего заданное количество газа, производится разрушение тонкопленочного купола пузыря пучком лазера. Минимальная интенсивность лазерного излучения  $I_p$ , необходимая для разрушения металлической тонкопленочной оболочки, может быть определена из соотношения

$$I_p = \frac{\sigma_p \cdot c}{R}, \quad (6)$$

где  $c$  — скорость света;  $R$  — коэффициент отражения излучения тонкопленочной оболочкой (для металлов  $\sim 0.5$ );  $\sigma_p$  — напряжение разрушения, определяемое из уравнения долговечности соотношением

$$\sigma_p = \frac{1}{\gamma} \left( U_0 - kT \ln \frac{\tau_p}{\tau_0} \right), \quad (7)$$

где  $\tau_p$  — время разрушения в месте удара (в режиме кратковременного воздействия лазерным импульсом  $\sim 10^{-8}$  s).

Расчеты по формуле (6) показывают, что для гарантированного разрушения металлического тонкопленочного купола пузыря требуется излучение лазера с интенсивностью не менее  $2 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , что соответствует величинам, используемым в практике при импульсной лазерной обработке материалов в гидродинамическом режиме [14].

Таким образом, предлагаемая последовательность операций — протонное облучение тонкопленочной системы, анализ и расчет пограничных газовых пузырей и разрушение тонкопленочного купола выбранного пузыря пучком лазера обеспечивает возможность дозированного извлечения водорода во внешний объем. Точность

дозировки достигается за счет использования промежуточных газовых микрорезервуаров, которые могут быть исследованы и обчислены.

## Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Френкеля. М.: Мир, 1981. Т. 2. 430 с.
- [2] Водород. Справочник / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубровкина. М.: Химия, 1989. 679 с.
- [3] Бастеев Л.В., Оболенский М.А., Соловей В.В. Активация водорода и водородсодержащих энергоносителей. Киев: Наукова думка, 1993. 162 с.
- [4] Соловей В.В., Бастеев Л.В., Прочинак А.М., Попов В.В. // ВАНТ. Сер. Ядерн. техн. и технология. 1991. Вып. 1. С. 28–34.
- [5] Борисенко Ю.Н., Грицына В.Т., Першин В.Ф. // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1974. Вып. 1. С. 97–99.
- [6] Kaletta D. // Rad. Eff. 1980. Vol. 47. P. 237–252.
- [7] Carter G., Armour D.C., Donnelly S.E., Ingram D.S. // Rad. Eff. 1980. Vol. 53. P. 143–174.
- [8] Неклюдов И.М., Рыбалко В.Ф., Толстолуцкая Г.Д., Дзенковский В.Г. // Поверхность. 1983. № 12. С. 48–51.
- [9] Палатник Л.С., Федоров Г.В., Ильинский А.И. // Физ. металлов и металловедение. 1961. № 5. С. 815–818.
- [10] Beams J.W. // Structure and Properties of Thin Films. New York: John Wiley, 1959. P. 183–192.
- [11] Борисенко Ю.Н., Грицына В.Т., Ивко Т.В. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 12. С. 121–123.
- [12] Borisenco Yu.N., Gritsyna V.T., Ivko T.V. // J. Adhesion Sci. Technol. 1995. Vol. 9. N 11. P. 1413–1426.
- [13] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., Наука, 1974. 560 с.
- [14] Рэди Дж. Промышленное применение лазеров. М.: Мир, 1981. 638 с.