

## Оптические и структурные свойства нанопленок палладия в атмосфере водорода

© В.А. Шутаев<sup>1</sup>, В.А. Матвеев<sup>2</sup>, Е.А. Гребенщикова<sup>1</sup>, В.Г. Щелоков<sup>1</sup>, Ю.П. Яковлев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ,  
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

e-mail: vadimshutaev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

В окончательной редакции 11.03.2021 г.

Принята к публикации 31.03.2021 г.

Исследована кристаллическая структура и оптические свойства тонких пленок Pd в диапазоне толщин (10–130 nm), полученных термическим напылением в вакууме. Показано, что пленки Pd являются поликристаллическими, и величина среднего размера кристаллитов зависит от толщины пленки. Проведены исследования прозрачности пленок на длине волны излучения  $0.95 \mu\text{m}$  в воздушной среде и в атмосфере водорода (100%). Экспериментально установлено, что оптическая прозрачность пленок Pd в интервале толщин 10–45 nm как в воздушной среде, так и в атмосфере водорода подчиняется закону Бугера. Экспериментально определен диапазон толщин пленок Pd, пригодных для практического применения в сенсорах водорода.

**Ключевые слова:** палладий, водород, оптическая прозрачность, кристаллиты, нанопленки.

DOI: 10.21883/OS.2021.09.51348.1963-21

### 1. Введение

Система палладий-водород активно изучается на протяжении многих лет [1]. Металл платиновой группы палладий (Pd) обладает рядом свойств, благодаря которым находит применение в различных отраслях промышленности. Высокая каталитическая активность (особенно в мелкодисперсном состоянии) и уникальная способность Pd эффективно растворять водород позволяют использовать этот металл в качестве активного элемента в структурах сенсоров водорода [2]. Растворяясь в металле, водород занимает междоузельные положения и расширяет решетку. Кроме того, в окрестности внедренного атома происходит искажение решетки металла [3]. Некоторые свойства Pd, такие как проводимость и оптическая прозрачность, изменяются в результате адсорбции водорода. Так, в [4] при некоторой концентрации водорода между 1 и 10% наблюдалось скачкообразное увеличение прозрачности слоев палладия, характерное для фазовых переходов первого рода. При этом скорость изменения прозрачности слоев при подаче водорода линейно увеличивалась с увеличением концентрации водорода в газовой среде.

Палладиевые пленки, полученные различными методами, могут различаться по величине кристаллитов Pd и дополнительно могут содержать оксид Pd и соответственно различаться по физическим и химическим свойствам [5,6]. В [7] отмечается, что использование наноразмерных полупроводниковых материалов для газовой сенсорики обеспечивает большую чувствительность по сравнению с объемными материалами ввиду большего

соотношения поверхности и объема. Это означает, что значительную долю в таких системах составляют поверхностные атомы, которые могут принимать участие в поверхностных реакциях. По утверждению авторов [8] величина удельной поверхности важна не только с химической, но и с физической точки зрения. Чтобы сенсорный сигнал имел измеримые значения, изменение электропроводности в результате поверхностных процессов должно быть того же порядка, что и величина электропроводности полупроводника. Это означает, что вклад поверхности в электрофизические параметры материала должен быть сопоставим с вкладом объема. Перспективным, по мнению авторов [8], является материал с размером кристаллитов 5–20 nm и величиной удельной поверхности до  $100\text{--}200 \text{ m}^2/\text{g}$ . В то же время материалы с размером частиц более  $0.5 \mu\text{m}$  почти не проявляют сенсорной чувствительности.

Настоящая работа продолжает исследования, направленные на изучение оптической прозрачности пленок Pd в атмосфере водорода. Цель настоящей работы — изучение влияния водорода на оптические и структурные свойства нанопленок Pd в атмосфере водорода.

### 2. Образцы и методика эксперимента

Слои Pd изготовлены методом термического вакуумного напыления при остаточном давлении  $10^{-6}$  Torr на стеклянных подложках толщиной 1.5 mm (предметное стекло). Подложка из стекла размещалась на столике, нагретом до  $100^\circ\text{C}$ . Технология аналогична созданию

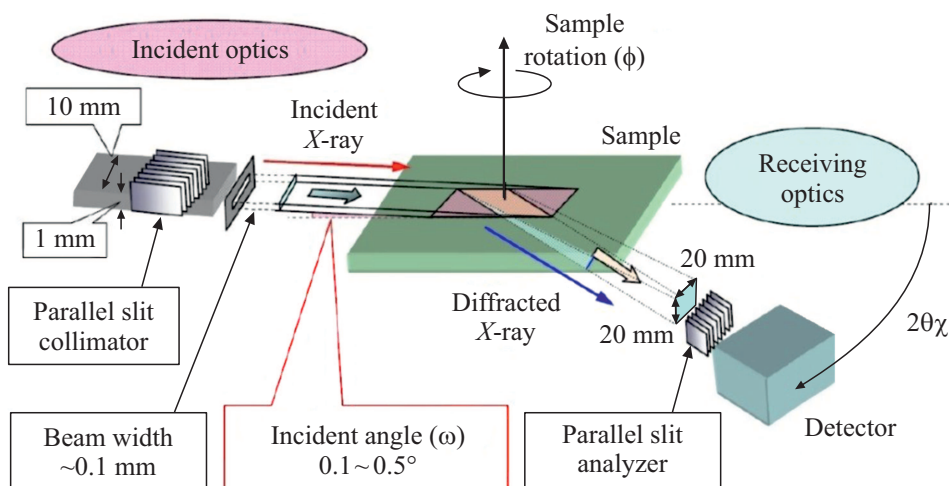


Рис. 1. Схема дифрактометрического эксперимента в *in-plane* геометрии.

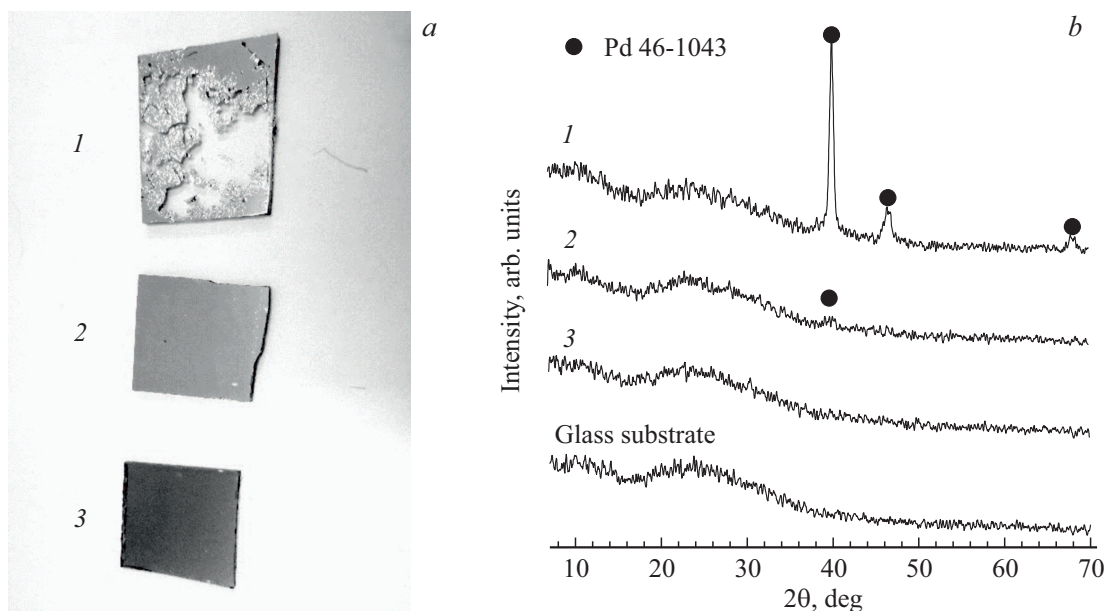


Рис. 2. Фотографии (а) и дифрактограммы, полученные по схеме Брегга–Бретано (b), образцов с пленками Pd толщиной 130 (1), 30 (2), 13 (3) nm.

слоев Pd при изготовлении структур Pd/оксид/InP [9,10]. Измерения толщины полученных пленок проводили с использованием профилометра Dektak 3030 и методом рентгеновской рефлектометрии.

Прозрачность слоев измерялась при комнатной температуре на длине волны излучения  $0.95 \mu\text{m}$  с помощью монохроматора МДР-2 с кремниевым фотоприемником. Поглощение излучения в стеклянной подложке составляло не более 2% и учитывалось при обработке спектров. Измерения проводились в воздушной среде и в атмосфере водорода (100%).

Съемка картин рентгенофазового анализа (РФА) проводилась как по схеме Брегга–Бретано ( $\theta/2\theta$ ), так и при скользящем падении параллельного рентгеновского пучка. Получение рентгенограмм в геометрии

Брегга–Бретано производилось на дифрактометре ДРОН-3 производства НПО „Буревестник“.

Условия съемки: излучение  $\text{CuK}\alpha$ , напряжение на трубке 36 kV, сила тока 24 mA, скорость вращения счетчика — 2 deg/min, электронная система регистрации. Для обработки рентгенограмм использовалась программа PDWin разработки НПО „Буревестник“.

Кристаллическая структура пленок палладия в интервале значений 10–130 nm исследовалась методом дифракции рентгеновских лучей при скользящем падении пучка (Grazing incidence X-ray diffraction — GiXRD). Съемка дифрактограмм производилась на дифрактометрическом комплексе Rigaku SmartLab ( $\text{CuK}\alpha$ , 45 kW, 200 mA) в режиме *in-plane* геометрии, в котором квазипараллельный пучок рентгеновского излучения, фор-

мируемый параллельно-щелевым коллиматором, падал на поверхность образца под фиксированным скользящим углом  $\omega = 0.6^\circ$  (рис. 1). Детектор вращался относительно оси  $\omega$ , перпендикулярной плоскости образца, при этом сам образец также поворачивался вокруг той же оси. Для увеличения разрешения прибора перед детектором устанавливался параллельно щелевой анализатор.

### 3. Результаты и их анализ

#### 3.1. Анализ дифрактограмм, полученных в геометрии Брегга–Бретано

На рис. 2 представлены дифрактограммы для пленок Pd различной толщины, полученные при измерениях по схеме Брегга–Бретано. Съемка выполнялась с напыленной поверхности образцов и в одном случае, для образца 3, дополнительно с обратной стороны стекла без напыления. На всех рентгенограммах напыленных образцов видны пики аморфного рассеяния, соответствующие широкому пику аморфного рассеяния стекла. Напыленная поверхность образца 1 частично осыпалась, но частично сохранилась на стекле. Съемка выполнялась именно с этой части образца: с сохранившейся напыленной поверхности. На рентгенограмме, полученной для пленки Pd толщиной 130 нм (кривая 1 на рис. 2), видны 3 четких пика кристаллического палладия, номер файла по базе данных PDF-2 46-1043. Из рис. 2 видно, что только для образца 1 с толщиной пленки, в 10 раз превышающей толщину пленки образца 3, можно сделать вывод о кристаллической структуре пленки Pd. Для более тонких пленок толщиной 13 нм и 30 нм данный метод не дал информации, поэтому для изучения их структуры была проведена съемка дифрактограмм в геометрии скользящего падения рентгеновского пучка.

#### 3.2. Анализ дифрактограмм, полученных методом дифракции рентгеновских лучей при скользящем падении пучка

Дифрактограммы, полученные методом дифракции рентгеновских лучей при скользящем падении пучка для пленок Pd различной толщины, представлены на рис. 3. На дифрактограммах отчетливо видны брэгговские пики, соответствующие семействам плоскостей (111), (200), (220), (311) и (222) гцк-решетки Pd (ICSD 064920). Таким образом, пленки Pd являются поликристаллическими. Брэгговских пиков, соответствующих оксидам палладия, на дифрактограммах обнаружено не было.

Размеры кристаллитов в пленках определялись с помощью формулы Шеррера [11]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D_{cr} \cos \theta},$$

где  $\beta$  — уширение брэгговского пика,  $K = 0.9$  — форм-фактор частиц (кристаллитов),  $\lambda = 0.15406$  нм — длина волны рентгеновского излучения,  $D_{cr}$  — средний

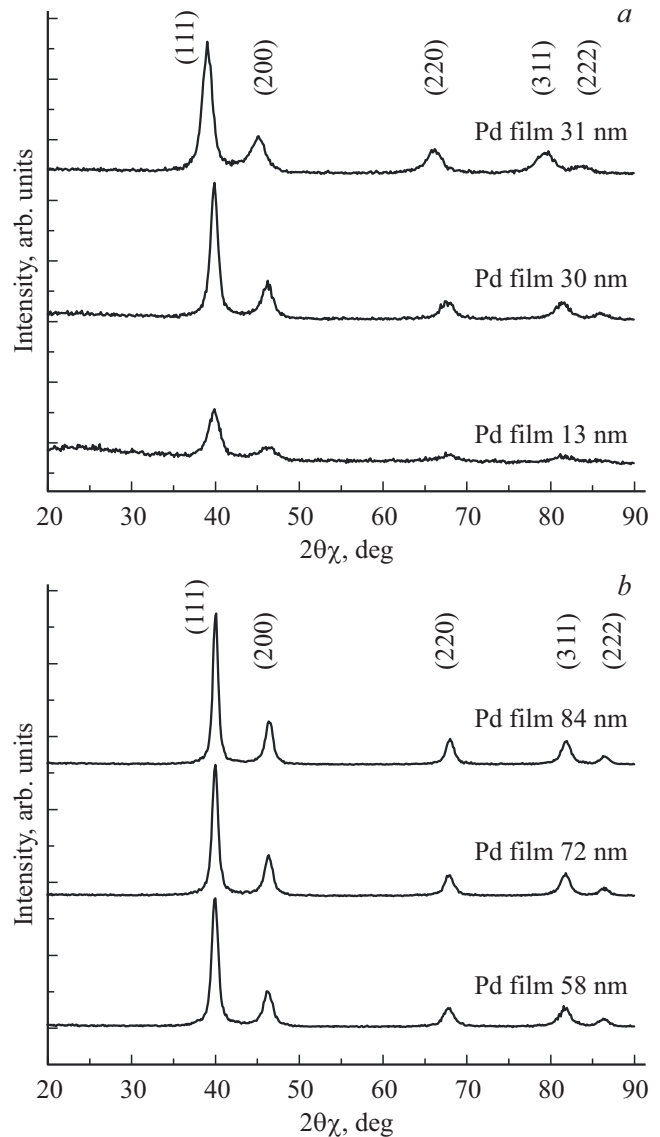


Рис. 3. Дифрактограммы пленок Pd различной толщины.

размер кристаллитов,  $\theta$  — угол падения рентгеновского пучка. Необходимо отметить, что уширение дифракционных пиков также возникает из-за наличия приборного уширения. Однако из-за малого размера кристаллитов, и как следствие, большой ширины дифракционных пиков данным вкладом можно пренебречь.

На рис. 4 приведена зависимость среднего размера кристаллитов  $D_{cr}$  от толщины палладиевой пленки  $d$ , полученная в результате обработки дифрактограмм. Как видно из графика, величина среднего размера кристаллитов увеличивается с ростом толщины пленки Pd. Рост среднего размера кристаллитов с увеличением толщины пленки также наблюдался и для других металлов, например, в пленках платины и золота [12].

Таким образом, задавая толщину пленки Pd, можно получать кристаллиты требуемого размера. Для пленок толщиной от 10 до 50 нм можно получить кристаллиты

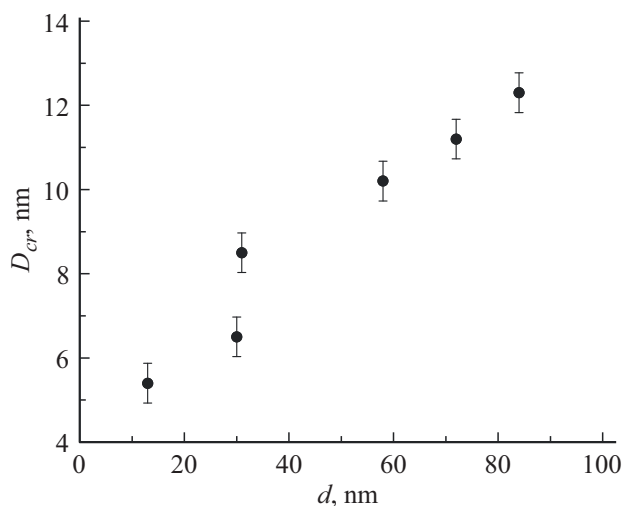


Рис. 4. Зависимость среднего размера кристаллитов  $D_{cr}$  от толщины палладиевой пленки  $d$ .

со средним размером 5–10 nm, что обеспечит большую удельную поверхность и позволит получать высокий сенсорный сигнал [7,8].

### 3.3. Влияние водорода на оптическую прозрачность палладиевых пленок различной толщины (10–80 nm)

На рис. 5 представлены измеренные в воздушной атмосфере и в атмосфере водорода зависимости прозрачности слоев Pd от их толщины для света с длиной волны  $0.95 \mu\text{m}$ . Чтобы подчеркнуть влияние водорода на прозрачность слоев Pd, мы представили зависимость прозрачности слоев от толщины палладиевого слоя как в линейном, так и в полулогарифмическом масштабе.

Ранее было экспериментально установлено, что в атмосфере воздуха характер спектров прозрачности слоев Pd в исследуемом диапазоне толщин и положение максимума прозрачности при  $0.95 \mu\text{m}$  не зависят от толщины образца [4]. Было показано, что в воздушной атмосфере для пленок толщиной 10–45 nm выполняется закон Бугера, и затем, начиная с толщины слоя Pd больше 45 nm, прозрачность пленок уменьшается нелинейно, не подчиняясь закону Бугера.

Представим величину фотоэдс (пропорциональную оптической прозрачности пленки палладия), измеренную на фотоприемнике при прохождении света через образец, согласно формуле:

$$U = U_0 \exp(-ad),$$

где  $U_0$  и  $U$  — соответственно величина фотоэдс без образца и при прохождении света через него,  $d$  и  $\alpha$  — толщина слоя и коэффициент поглощения света в Pd. При этом предполагаем, что значения фотоэдс пропорциональны интенсивностям падающего и прошедшего

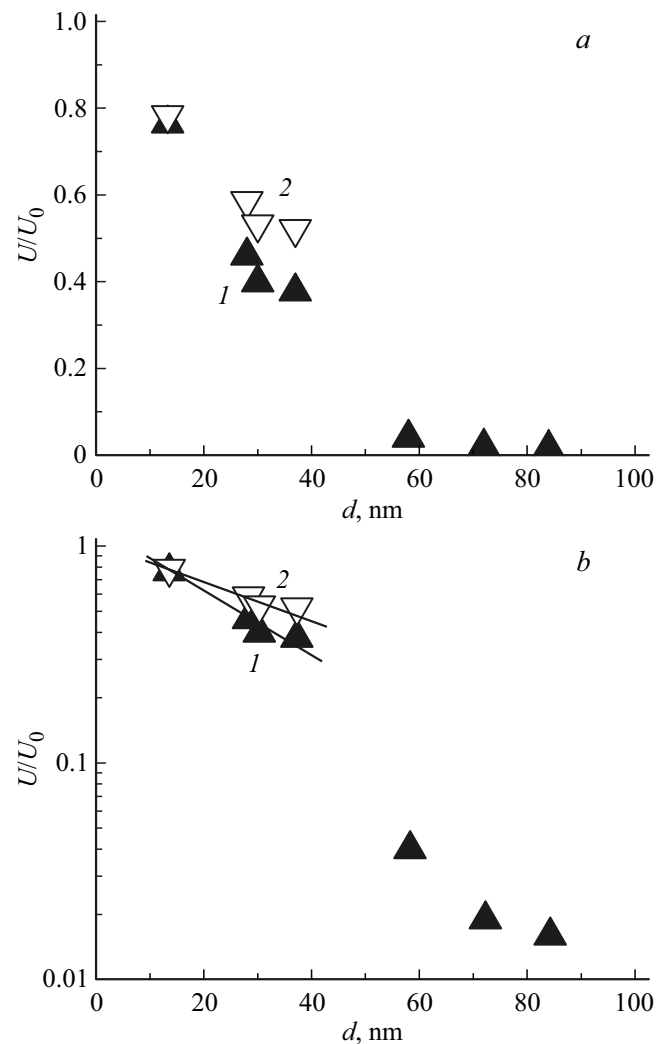


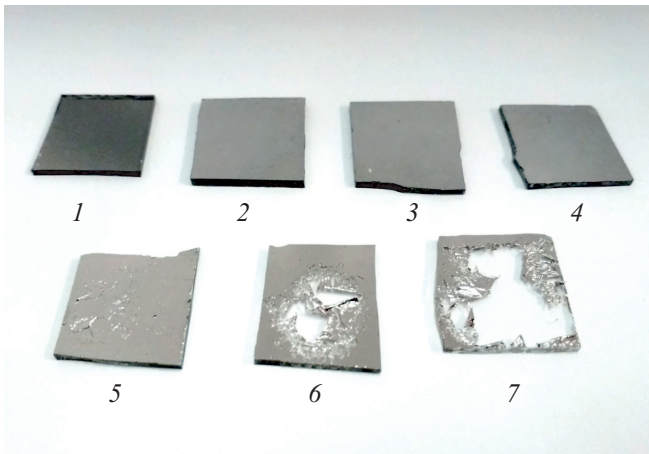
Рис. 5. Зависимости прозрачности слоев Pd ( $\lambda = 0.95 \mu\text{m}$ ) от их толщины в воздушной среде,  $\alpha = 11.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (1) и в атмосфере водорода,  $\alpha = 6.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (2) в линейном (a) и в полулогарифмическом масштабе (b).

через образец света. Выразим коэффициент поглощения света  $\alpha$  через отношение:

$$\alpha = -\frac{\ln \frac{U}{U_0}}{d}.$$

Из рис. 5 видно, что коэффициент поглощения света образцов, для которых выполняется закон Бугера, уменьшается в 1.9 раза при воздействии на них водорода. В атмосфере воздуха он составляет  $11.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , а в атмосфере водорода  $6.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Максимальное изменение прозрачности при воздействии на них водорода наблюдается в пленках толщиной 30–40 nm.

Следует отметить, что средний размер кристаллитов  $D_{cr}$  в данных слоях Pd составляет 7–10 nm, что соизмеримо с размерами зерен палладия в пленках, полученных методом электрофореза и осаждением электронным пучком [6,7,12]. Для указанных размеров кристаллитов Pd можно говорить об изотропии свойств Pd



**Рис. 6.** Фотографии образцов с нанопленками Pd толщиной 13 (1), 30 (2), 31 (3), 58 (4), 72 (5), 84 (6), 130 (7) nm, термически осажденными в вакууме на стеклянных подложках, после воздействия на них 100% водорода.

пленки, так как кристаллические зерна поликристаллического металла чрезвычайно малы по сравнению с образцом и расположены в беспорядке; таким образом, все ориентации зерен равновероятны и в среднем для всех направлений свойства оказываются одинаковыми. Также необходимо отметить, что данные образцы сохраняют свою пластичность и внешний вид при многократном воздействии на них водородом (рис. 6).

При толщинах пленок Pd > 45 nm наблюдается отклонение от закона Бугера в воздушной среде, а в атмосфере водорода пленки разрушаются. Примерно при такой же толщине пленок происходит скачкообразное изменение размеров кристаллитов, что следует из зависимости, представленной на рис. 4.

При стационарном режиме измерений наблюдается частичное отслаивание пленок Pd толщиной  $\geq 50$  nm от поверхности подложки (рис. 6). Увеличение размеров кристаллитов палладия, по-видимому, приводит к возникновению упругих напряжений в структуре металла, в результате чего пленки разрушаются при воздействии на них водородом высокой концентрации, при которой Pd преобразуется в PdH<sub>x</sub>  $x > 0.6$ . Это наблюдение хорошо согласуется с исследованиями, описанными в [13].

#### 4. Заключение

Показано, что пленки Pd, полученные методом термовакuumного напыления, являются поликристаллическими и величина среднего размера кристаллитов Pd коррелирует с толщиной пленки. Экспериментально определен диапазон толщин полученных пленок, в котором не происходит их разрушения при воздействии водородом концентрации 100%. Исследована оптическая прозрачность полученных пленок. Установлено, что в

исследуемом диапазоне толщин 10–130 nm максимальное увеличение прозрачности пленки при смене воздушной среды на атмосферу, содержащую водород (100%), происходит при толщине слоя Pd, приблизительно равной 30–40 nm. Пленки такой толщины перспективны для их использования в оптических сенсорах водорода.

#### Благодарности

Авторы благодарны И.Г. Поляковой за проведение рентгенофазового анализа пленок палладия.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Lewis F.A. // *Platinum Metals Rev.* 1982. V. 26. N 1. P. 20–27.
- [2] Hubert T., Boon-Brett L., Banach G. // *Sensors and Actuators B.* 2011. V. 157. P. 329.
- [3] Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Чернов И.П. // *ФТП.* 2011. Т. 53. № 5. С. 842–846.
- [4] Шутаев В.А., Гребенищикова Е.А., Сидоров В.Г., Яковлев Ю.П. // *Опт. и спектр.* 2020. Т. 128. № 5. С. 603–606. doi 10.21883/OS.2020.05.49316.276-19
- [5] Yen-I Chou, Chia-Ming Chen, Wen-Chau Liu, Huey-Ing Chen // *IEEE Electron Device Lett.* 2005. V. 26. N 2. P. 62–65. doi 10.1109/LED.2004.840736
- [6] Grym J., Procházková O., Yatskiv R. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. V. 6. P. 392. doi 10.1186/1556-276X-6-392
- [7] Пешкова Т.В., Димитров Д.Ц., Налимова С.С., Кононова И.Е., Николаев Н.К., Папазова К.И., Божинова А.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. В. 5. С. 143–148.
- [8] Марикуца А.В., Румянцева М.Н., Гасков А.М. *Наноматериалы: свойства и перспективные приложения* / отв. ред. Ярославцев А.Б. М.: Научный мир, 2014. 455 с.
- [9] Шутаев В.А., Гребенищикова Е.А., Пивоварова А.А., Сидоров В.Г., Власов Л.К., Яковлев Ю.П. // *ФТП.* 2019. Т. 53. В. 10. С. 1427–1430.
- [10] Гребенищикова Е.А., Сидоров В.Г., Шутаев В.А., Яковлев Ю.П. // *ФТП.* 2019. Т. 53. № 2. С. 246.
- [11] Patterson A.L. // *Phys. Rev.* 1939. V. 56. N 10. P. 978–982.
- [12] Melo L.L., Vaz A.R., Salvadori M.C., Cattani M. // *J. Metastable and Nanocrystalline Materials.* 2004. V. 20–21. P. 623–628.
- [13] Жиров Г.И. // *Физика и техника высоких давлений.* 2003. Т. 13. № 2. С. 71–82.