

УДК 539.2; 538.22

© 1992

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ЛАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ХОЛОДНООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК ОЛОВА С ПРИМЕСЯМИ ВОДОРОДА

Б. И. Белевцев, В. В. Пилипенко, Л. А. Яцук

Проведено электронографическое исследование структурного состояния пленок олова, полученных осаждением в атмосфере водорода (при давлении водорода $p_{H_2} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ Тор) на подложке, охлажденной жидким гелием до ~ 2.5 К. Скорости осаждения находились в пределах от 5 до 30 Å/с, толщины пленок 30—230 Å. Полученные таким способом пленки обладали неравновесно высокой концентрацией водорода, а их состояние было лабильным. Обнаружено, что при переходе к более равновесному состоянию (при выдержке во времени при ~ 2.5 К, а также нагреве до ~ 5 К) образуется неоднородная по концентрации водорода структура, что свидетельствует о спинодальном характере распада неравновесного состояния. Полученные результаты позволяют оценить размер возникающих при спинодальном распаде областей флуктуаций плотности (~ 50 Å). Проведен анализ возникающих в процессе спинодального распада неоднородных внутренних напряжений в пленках. Показано, что эти напряжения препятствуют протеканию спинодального распада и обуславливают впервые наблюдаемые немонотонные температурные и временные изменения структурных характеристик пленок. Представлены экспериментальные свидетельства того, что одной из основных причин появления неоднородных напряжений является образование градиента концентрации водорода по толщине пленок олова. Полученные данные свидетельствуют о высокой подвижности водорода в пленках олова при низких температурах (~ 5 К).

Изучение влияния примесей водорода на физические свойства металлов является одной из важных проблем физики твердого тела [1]. В последние годы большое внимание уделяется метастабильным или лабильным металлическим системам с неравновесно высокой концентрацией водорода. Исследования приготовленных закалкой неравновесных твердых растворов водорода в переходных металлах (Nb, Ta, Pd) [2–5] показали, что переход их в состояние равновесия (при нагреве или с течением времени) часто не происходит путем обычного механизма фазового перехода (активированное образование и рост зародышей). Наблюдается либо быстрый выход водорода из металла [5], либо так называемый спинодальный распад [2, 6]. При спинодальном распаде в отличие от активированного зародышеобразования релаксация системы сопровождается усилением случайных неоднородностей концентрации. Это обусловлено наличием дальнедействующего притяжения между экранированными протонами для систем, в которых концентрация водорода значительно превышает равновесную. В конечном итоге происходит разделение (расслоение) первоначально однородной системы на две фазы с различной концентрацией водорода.

Большинство известных исследований особенностей распада неравновесных систем металл—водород проводилось для гидридообразующих переходных металлов в условиях высокой диффузионной подвижности атомов водорода (при температурах 200—500 °С). Между тем в работах [7–13] было показано, что распад неравновесных твердых растворов водорода в металлах может происходить при гораздо более низких температурах (≤ 5 К), при которых на первый взгляд трудно ожидать заметных диффузионных перемещений водорода. Эти системы

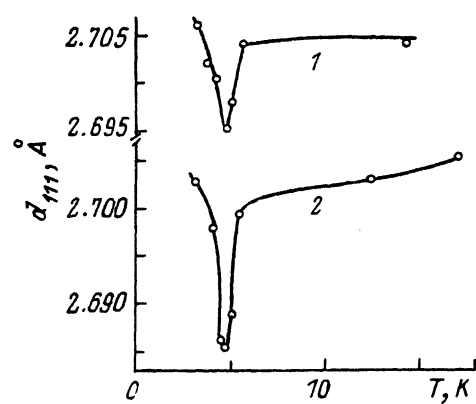


Рис. 1. Изменение межплоскостных расстояний d_{111} решетки кристаллитов пленок индия с примесями водорода при повышении температуры.

Кривые 1 и 2 соответствуют пленкам толщиной $L = 70$ и 20 Å, осажденным со скоростью $v = 17.5$ и 5 Å/с на подложку, охлажденной до 3.5 К, при давлении водорода в вакуумной камере $p_{H_2} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ Тор.

были приготовлены посредством совместного осаждения металла и водорода на охлажденную жидким гелием подложку. При этом использовались металлы (Bi, In, Cr), которые в равновесных условиях поглощают ничтожные количества водорода. Как условия приготовления, так и использование малоактивных по отношению к водороду металлов обусловили в этом случае сильную неравновесность такого рода систем. Переход их в состояние равновесия сопровождается сильными изменениями проводящих и структурных характеристик при отогреве (в области $T \leq 5$ К), а также во времени [7-13].

Изменения структурного состояния пленок, связанные с перемещениями водорода, фиксировались в работах [9, 11-13] посредством низкотемпературной электронографии. Вследствие малой массы атомы водорода не дают непосредственного вклада в электронограммы, но их перемещения приводят к существенным изменениям ближнего порядка расположения атомов, к изменению характера и уровня внутренних напряжений в пленках и т. п. Для поликристаллических пленок индия [11] были обнаружены сильные изменения межплоскостных расстояний d кристаллитов при отогреве пленок в области ≤ 5 К (рис. 1). Резкий подъем d при ~ 5 К сопровождался скачкообразным падением электросопротивления (на один-два порядка величины) и возрастанием температуры сверхпроводящего перехода T_c . Такого рода сильные изменения физических свойств при ~ 5 К наблюдались помимо индия также и для аморфных пленок Bi и Cr с примесями водорода [9, 12, 13].

В работах [7-11] было показано, что постоянство температуры (~ 5 К), при которой для разных металлов происходит скачкообразное изменение свойств, определяется образованием в процессе конденсации на поверхности пленок слоя твердого водорода. Этот слой, наличие которого непосредственно видно на электронограммах, препятствует выходу избыточного водорода из пленок и, таким образом, фиксирует состояние с неравновесно высокой концентрацией водорода. Такого рода нестабильные состояния были названы H -фазами. Сублимация слоя твердого водорода в вакууме при ~ 5 К вызывает выделение избыточного водорода из пленок и приводит к резкому изменению их свойств.

Из рис. 1 видно, что существенные изменения d начинаются сразу же после начала отогрева при температурах, гораздо более низких, чем характерная граничная температура ~ 5 К. Эти изменения очень велики, так как для чистых металлов в этой области температур величина d фактически постоянна. В работе [11] было высказано предположение, что наблюдаемое уменьшение d может быть связано с выходом водорода из кристаллитов, что при наличии запирающего поверхностного слоя твердого водорода приводит к сильному сжатию решетки. Оказалось также [11], что в температурной области существования H -фазы величины d необратимым образом меняются не только при отогреве, но и изменяются (уменьшаются) при выдержке во времени при постоянной температуре. Из этого следует, что исходное состояние H -фаз является не метастабильным, а лабильным и начинает самопроизвольно распадаться сразу же после приготовления.

Наблюдаемые для пленок индия [11] временные изменения структурных параметров соответствуют признакам спинодального распада. В связи с большим интересом к такого рода процессам релаксации неравновесных фазовых состояний систем металл—водород целесообразно продолжить изучение нестабильных состояний и для холодноосажденных пленок других металлов, обладающих малой поглощательной способностью по отношению к водороду. Поэтому мы провели представленное ниже электронографическое исследование особенностей распада нестабильных структурных состояний холодноосажденных пленок олова с примесями водорода.

1. Методика эксперимента

Исследования проводились с помощью криогенной приставки к электронографу ЭГ-4 с фотографической регистрацией электронограмм. Пленки олова чистотой 99.999% осаждались со скоростью $v = 5 \div 30 \text{ \AA}/\text{с}$ при давлении водорода $p_{\text{H}_2} \approx 1.2 \cdot 10^{-4}$ Тор на подложку, охлаждаемую жидким гелием до температуры $T = 2.5 \text{ К}$. Толщины пленок находились в пределах от 30 до 230 \AA . В качестве подложек использовались пленки алюминия, дифракционные линии которого служили эталоном при определении межплоскостных расстояний d . Пленки Al размещались на медных сеточках (с периодом квадратной ячейки $\sim 0.1 \text{ мкм}$). Точность определения межплоскостных расстояний составляла 0.1% ($\pm 0.001 \text{ \AA}$). Проводилось также определение ширины дифракционных линий β (на половине их высоты). Ширина линий определяется как размером кристаллитов, так и величиной неоднородных упругих деформаций или микронапряжений решетки, уравнивающих в объеме отдельных кристаллитов. Остальные подробности методики эксперимента описаны в [11].

2. Результаты и обсуждение

Изменения межплоскостных расстояний кристаллитов одной из полученных пленок олова с примесями водорода при отогреве ее выше температуры получения ($\sim 2.5 \text{ К}$) представлены на рис. 2. В отличие от пленок индия (рис. 1) для этой пленки олова наблюдается сначала подъем и лишь затем падение величин d при отогреве. Кривые $d(T)$ на рис. 2 для разных кристаллографических плоскостей отличаются друг от друга. Наблюдаются также значительные изменения отношения c/a при отогреве. Все это говорит о том, что деформация решетки кристаллитов, происходящая под влиянием перемещения атомов водорода, является в существенной степени анизотропной. По-видимому, это связано с тем, что кристаллическое строение олова ($c/a \sim 0.5$) весьма отлично от кубической симметрии. Анизотропность деформации решетки кристаллитов еще в большей степени характерна для более тонких пленок олова (рис. 3). В этом случае температурные изменения d для разных кристаллографических направлений носят совершенно различный характер. Например, при $\sim 5 \text{ К}$ (т. е. при сублимации поверхностного слоя твердого водорода) величина d_{031} понижается, а величины d_{011} и d_{020} повышаются.

Для исследованных пленок олова помимо анизотропности проявляется и заметная пространственная неоднородность деформации кристаллитов. Такого рода неоднородные деформации или напряжения, уравнивающиеся в объеме кристаллитов, дают вклад в ширину дифракционных линий. Из рис. 4 видно, что величины β , как и d , сильно изменяются с повышением температуры отогрева, причем размах изменений $\beta(T)$ больше для более тонкой пленки.

Для пленок олова были характерны и временные изменения d (при выдержке во времени при температуре конденсации $\sim 2.5 \text{ К}$). Они являются немонотонными,

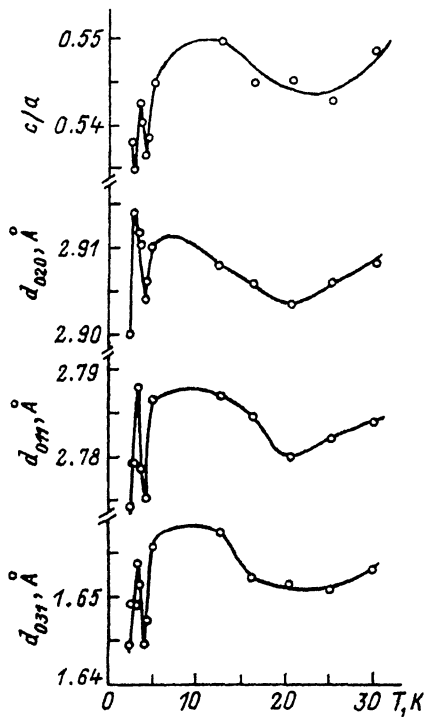


Рис. 2. Изменение межплоскостных расстояний d_{031} , d_{011} и d_{020} кристаллитов и отношения c/a холодноосажденной пленки олова с примесями водорода при нагреве выше температуры осаждения (~ 2.5 K). $L = 120$ Å, $v = 20$ Å/с.

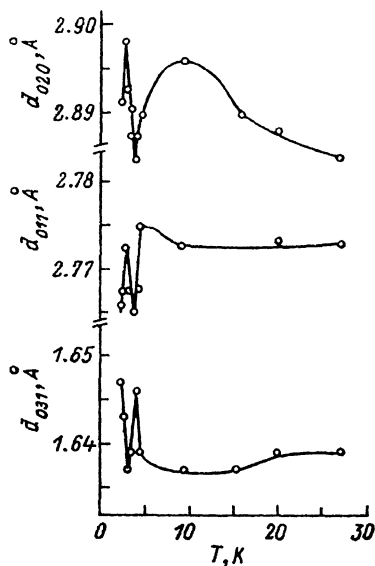


Рис. 3. Изменение межплоскостных расстояний d_{031} , d_{011} и d_{020} кристаллитов холодноосажденной пленки олова с примесями водорода при нагреве выше температуры осаждения (~ 2.5 K). $L = 30$ Å, $v = 20$ Å/с.

причем (как и для температурных изменений d) временные изменения носят совершенно различный характер для разных кристаллографических плоскостей (рис. 5).

Из полученных данных видно, что исходное состояние пленок олова с примесями водорода является лабильным. Наблюдаемые температурные и временные изменения структурных характеристик пленок обусловлены соответствующими перемещениями или перераспределением атомов водорода и отражают переход пленок в более равновесное состояние. При давлении $p_{H_2} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ Тор и скорости осаждения олова ~ 10 Å/с число молекул водорода, поступающих к подложке, по крайней мере на порядок превышает соответствующее число атомов олова. После окончания процесса конденсации, однако, содержание водорода в кристаллитах гораздо меньше, 5—8 ат. % (оценки сделаны по увеличению межатомных расстояний при растворении водорода; см. [1, 11]). Тем не менее используемый метод принудительного наводороживания позволяет достигнуть концентраций водорода, по крайней мере в сотни раз превышающих равновесные значения, так как, согласно [14], олово не обладает заметной способностью сорбировать водород при низких температурах.

В отличие от пленок индия [11] для холодноосажденных пленок олова наблюдается немонотонное изменение межплоскостных расстояний d и ширины дифракционных линий β в температурной области существования H -фазы. В наших экспериментах при съемке электронограмм электронный пучок направлен перпендикулярно поверхности пленок. В этих условиях значения измеряемых

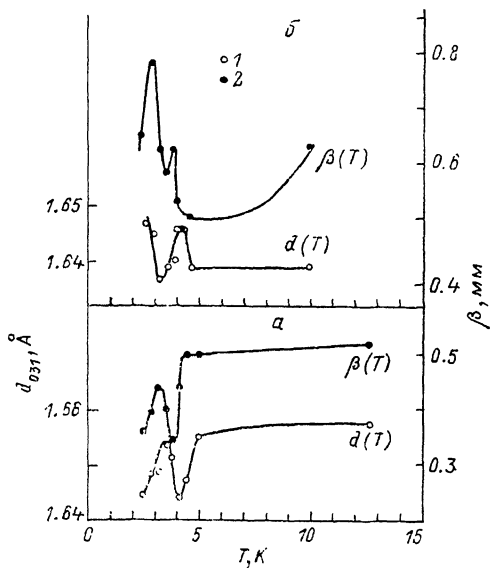


Рис. 4. Температурные изменения межплоскостных расстояний d_{031} (1) и ширины дифракционной линии (031) (2) двух пленок олова с примесями водорода при нагреве выше температуры осаждения (~ 2.5 К).

L (Å), ν (Å $^{-1}$): а — 120, 20; б — 30, 12.

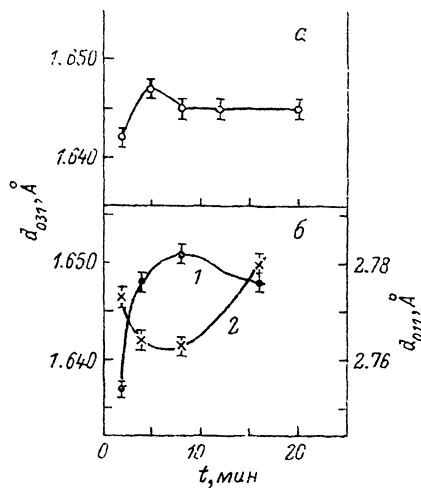


Рис. 5. Временные изменения межплоскостных расстояний кристаллитов пленок олова после их осаждения при $T = 2.5$ К.

L (Å), ν (Å $^{-1}$): а — 80, 20; б — 120, 12. Кривые 1 и 2 соответствуют дифракционным линиям (031) и (011).

межплоскостных расстояний кристаллитов относятся к плоскостям, расположенным почти перпендикулярно поверхности пленок. Поэтому немонотонные изменения d во времени и при отогреве (рис. 2—5) соответствуют, таким образом, однородным деформациям решетки кристаллитов (сжатие или расширение) параллельно поверхности пленок. Температурные изменения ширины линий β отражают изменения разброса величин d для кристаллографических плоскостей, перпендикулярных поверхности пленок. Такой разброс связан с действием неоднородных внутренних напряжений в кристаллитах.

Мы обнаружили, таким образом, что с течением времени или при отогреве кристаллиты подвергаются действию как однородных, так и неоднородных напряжений (и соответствующих деформаций). В отдельных случаях (рис. 2) однородная деформация происходит примерно одинаково для всех ориентаций кристаллитов относительно поверхности пленок (хотя и в этом случае температурные изменения c/a свидетельствуют об анизотропности деформаций). В других случаях (рис. 3, 5) сам характер деформации (сжатие или растяжение) может явно зависеть от ориентации кристаллитов. Так как кристаллиты связаны друг с другом, а также с подложкой и внешним слоем твердого водорода, то это должно вызывать появление неоднородных напряжений, что и наблюдается (рис. 4). При этом изменение ширины линий $\beta(T)$ (которая является мерой неоднородных напряжений) следует за изменениями $d(T)$ с определенным запаздыванием (по «фазе»), так что экстремумам $\beta(T)$ соответствуют участки наиболее сильного изменения $d(T)$.

На основании полученных данных рассмотрим возможные механизмы релаксации неравновесного состояния пленок олова с примесями водорода. Учитывая условия приготовления пленок, можно полагать, что непосредственно после окончания процесса осаждения концентрация водорода во всех кристаллитах

одинакова (что не исключает, конечно, возможности более высокого содержания водорода в области границ кристаллитов). Так как концентрация водорода неравновесно высока, с течением времени (или при отогреве) происходят перемещение или перераспределение водорода и соответствующий переход пленок в более равновесное состояние. Этот переход не может происходить посредством простого выхода избыточного водорода из пленок, поскольку пленки покрыты запирающим слоем твердого водорода. В таких условиях эволюция состояния системы может определяться спинодальным распадом (СР) [2, 6], т. е. безактивационным переходом к более равновесному состоянию с неоднородной плотностью. Начальная стадия СР характеризуется когерентным сопряжением возникающих областей с разной плотностью, т. е. с разной концентрацией водорода [2], что обуславливает появление внутренних напряжений. Релаксация этих напряжений происходит на конечной стадии СР, когда происходит образование четких границ между фазами с различной концентрацией водорода.

Согласно известным экспериментам [4, 15], протекание СР в пленках всегда затруднено из-за различных мешающих факторов (сцепление с подложкой, наличие протяженных дефектов и неоднородных искажений решетки), поэтому в тонких пленках (толщиной порядка 100 Å) конечная стадия СР обычно не достигается. Мы полагаем, что это справедливо и для исследованных пленок олова.

Характерной особенностью наблюдаемых временных или температурных изменений $d(t, T)$ является, во-первых, различный или даже противоположный характер этих изменений для разных ориентаций кристаллитов относительно поверхности пленок и, во-вторых, немонотонность этих изменений. Начальные изменения $d(t, T)$ можно трактовать как соответствующие изменения концентрации водорода в кристаллитах (увеличение d соответствует повышению концентрации водорода, и наоборот). Различный характер этих изменений для разных ориентаций кристаллитов может отражать характерный для СР переход к состоянию с неоднородной плотностью. Пространственный масштаб флуктуаций плотности соответствует, таким образом, размерам кристаллитов (~50 Å). Такого рода переход к неоднородному распределению водорода должен сопровождаться усилением неоднородных внутренних напряжений (и соответствующих деформаций), что и наблюдается (рис. 4).

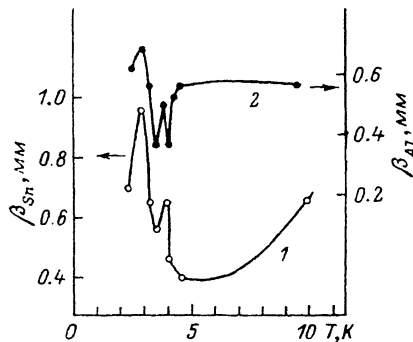
Возникающие неоднородные напряжения (градиент их направлен перпендикулярно плоскости пленки), по-видимому, препятствуют окончательному разделению фаз с различной концентрацией водорода. Более того, наблюдаются даже эффекты релаксации (немонотонное поведение $d(t, T)$).

Полученные данные позволяют сделать определенные предположения о возможных механизмах возникновения и релаксации неоднородных напряжений. Как показано в [4, 15], сцепление с подложкой существенно затрудняет или даже делает невозможным изменение межплоскостных расстояний в плоскости пленок при изменении концентрации водорода. Эти изменения могут происходить только в направлении, перпендикулярном подложке. В таком случае неоднородные напряжения могут возникать при появлении флуктуаций концентрации водорода на начальной стадии СР. Релаксация такого рода неоднородных напряжений может происходить в соответствии с эффектом Горского [16], заключающимся в том, что протоны диффундируют из областей сжатия в области растяжения решетки.

Еще одна возможность появления неоднородных напряжений и деформаций в исследованных пленках олова может быть связана с эффектом, указанным в работе [17]. Согласно данным этой работы, в свободных пленках (не сцепленных с подложкой) возможно возникновение градиента концентрации водорода по толщине пленок, что приводит к макроскопическому изгибу пленок. Этот эффект вполне вероятен для исследованных пленок олова, так как подложками для них

Рис. 6. Температурные изменения ширины дифракционных линий.

1 — линия (031) пленки олова ($L=30 \text{ \AA}$, $\nu=12 \text{ \AA/c}$); 2 линия (111) пленки алюминия, служащей подложкой для указанной пленки олова. Стрелками указаны шкалы для соответствующих кривых.



служили тонкие (толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$) пленки алюминия, расположенные на медных сеточках. Если это так, то пленки алюминия должны подвергаться изгибу, т. е. неоднородной по толщине пленок деформации. Это должно сказаться на ширине их дифракционных линий. Действительно, измерения показали, что ширина дифракционных линий пленок алюминия не постоянна, а изменяется с температурой синхронно с шириной дифракционных линий пленок олова (рис. 6). На наш взгляд, это является существенным подтверждением возникновения градиента концентрации водорода по толщине пленок олова.

Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с.; Т. 2. 430 с.
- [2] Вагнер Х. // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 16—68.
- [3] Zabel H. // Phys. Stat. Sol. (a). 1976. V. 37. N 1. P. K67—K70.
- [4] Miceli P. F., Zabel H. // Z. Phys. B. Cond. Matter. 1989. V. 74. N 4. P. 457—473.
- [5] Becker J. // Ber. der Kernforschungsanlage Juelich. Nov. 1976. N 1358. 37 p.
- [6] Скрипов В. П., Скрипов А. В. // УФН. 1979. Т. 128. В. 2. С. 193—231.
- [7] Белевцев Б. И., Комник Ю. Ф., Однокозов В. И., Фомин А. В. // ФНТ. 1982. Т. 8. № 5. С. 549—553.
- [8] Belevtsev V. I., Komnik Yu. F., Odnokozov V. I., Fomin A. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 114. N 2. P. 467—474.
- [9] Комник Ю. Ф., Белевцев Б. И., Яцук Л. А. // ФНТ. 1983. Т. 9. № 7. С. 745—748.
- [10] Belevtsev V. I., Komnik Yu. F., Odnokozov V. I. // J. Low Temp. Phys. 1984. V. 54. N 1/2. P. 1—14.
- [11] Белевцев Б. И., Комник Ю. Ф., Яцук Л. А. // ФНТ. 1985. Т. 11. № 2. С. 191—199.
- [12] Белевцев Б. И., Букель В., Хассе И., Брекеллер К. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 6. С. 587—594.
- [13] Belevtsev V. I., Buckel W., Hasse J. // Z. Phys. B. 1989. V. 75. N 1. P. 51—58.
- [14] Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 303 с.
- [15] Miceli P. F. // Doctor Thesis. Univ. of Illinois at Urbana-Champaign. 1987. 178 p.
- [16] Пайсл Г. // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 69—93.
- [17] Nevin B. D., Weissman M. B. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 3. P. 1301—1307.

Физико-технический институт
низких температур АН Украины
Харьков

Поступило в Редакцию
15 января 1992 г.