

Гидрирование тонких пленок гадолиния с функциональным слоем из ниобия

© В.В. Матюхов,^{1,2} М.В. Макарова,¹ Ю.А. Саламатов,¹ В.В. Проглядо,¹ Е.А. Толмачева,¹ Е.А. Кравцов^{1,2}

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
620108 Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: vvmatyukhovimpuran@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2025 г.

Принято к публикации 24 апреля 2025 г.

Контролируемое насыщение водородом является перспективным способом управления структурными и магнитными свойствами тонких пленок редкоземельных металлов. Определены оптимальные условия гидрирования тонких пленок гадолиния с целью получения необходимых фаз: твердого раствора водорода в гадолинии либо гидридов гадолиния GdH_2 и GdH_3 . Показано, что гидрирование слоя гадолиния может быть осуществлено как через каталитический поверхностный слой из платины, так и через функциональный слой ниобия, без использования благородных металлов. Путем анализа структурных изменений в пленках сравнены процессы гидрирования этих двух типов в тонких пленках Gd.

Ключевые слова: рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская рефлектометрия, водород, гадолиний, гидриды гадолиния, гидрирование тонких пленок.

DOI: 10.61011/JTF.2025.10.61344.69-25

Введение

Тяжелые редкоземельные металлы (RE) обладают уникальными магнитными свойствами, такими как большие значения магнитного момента на атом и многообразие реализующихся в них типов магнитного упорядочения. Одним из перспективных способов управления структурными, электронными и магнитными свойствами редкоземельных металлов является контролируемое насыщение водородом. Магнитное упорядочение в редкоземельных металлах определяется РККИ-взаимодействием через электроны проводимости. Насыщение редкоземельных металлов водородом приводит к уменьшению числа электронов в зоне проводимости, что оказывает значительное влияние на интенсивность и знак РККИ-взаимодействия. Образование сплавов на основе гидридов редкоземельных металлов позволяет уникальным образом управлять величиной среднего магнитного момента, а также плотности свободных носителей и, следовательно, их магнитных свойств. Известно, что редкоземельные металлы активно поглощают водород из окружающей атмосферы, причем, в зависимости от давления водорода и температуры, помимо гидридов металлов могут образовываться и твердые растворы. Известно, что по мере увеличения концентрации водорода в редкоземельном металле, происходят переходы между альфа-фазой (металл), бета-фазой (REH_2 , полупроводник) и гамма-фазой (REH_3 , диэлектрик) [1].

Гадолиний — ферромагнитный редкоземельный металл с температурой Кюри близкой к комнатной температуре. Объемный гадолиний кристаллизуется в ГПУ

структуру ($a = 3.629 \text{ \AA}$, $c = 5.760 \text{ \AA}$), он способен образовывать с водородом дигидрид GdH_2 с ГЦК структурой ($a = 5.268 \text{ \AA}$) и тригидрид GdH_3 с ГПУ структурой ($a = 3.7218 \text{ \AA}$, $c = 6.7085 \text{ \AA}$), а также твердый раствор [2]. Кроме того, гадолиний является магнитомягким материалом с магнитокалорическим эффектом, максимальные значения которого достигаются при температуре Кюри $T_C \approx 293 \text{ K}$ [3]. В работе [4] была подробно исследована зависимость температуры Кюри от концентрации водорода для объемного гадолиния, было показано, что в твердых растворах GdH с малой концентрацией водорода наблюдается увеличение температуры Кюри.

Следует отметить, что, в то время как процессы гидрирования объемного гадолиния сегодня сравнительно хорошо изучены, систематическое исследование гидрирования тонких пленок гадолиния не проводилось, в литературе приводятся противоречивые сведения. В отличие от объемных образцов гадолиния в тонких пленках гадолиния наблюдается анизотропное расширение кристаллической решетки: расширению в плоскости пленки препятствует влияние подложки и соседних слоев, в то время как вдоль нормали к поверхности расширение будет больше, чем в соответствующем объемном образце гадолиния. В литературе есть данные по гидрированию сверхтонких (единицы монослоев) и сравнительно толстых пленок гадолиния (толщиной в сотни нанометров), есть единичные данные по гидрированию пленок промежуточных толщин (единицы — десятки нанометров). В работе [5] при гидрировании

пленки Gd толщиной 300 nm было установлено, что по мере увеличения давления водорода наблюдается переход из гексагональной альфа-фазы Gd в кубическую бета-фазу GdH_2 , а далее в кубическую гамма-фазу GdH_3 . Гексагональная фаза GdH_3 детектирована не была. В работах [6,7] сообщалось, что после гидрирования пленки гадолиния толщиной 200 nm, в ней образуется смесь кубических фаз полупроводников GdH_2 и GdH_3 . Гексагональной фазы GdH_3 при этом также не было детектировано. С другой стороны, в работе [8] наблюдался обратимый переход из кубической GdH_2 в гексагональную фазу GdH_3 при гидрировании тонких пленок гадолиния толщиной 40 и 80 nm (обратный переход наблюдали после выдержки несколько часов пленки вне камеры на воздухе). Наконец, в работе [9] была получена гексагональная фаза при повышенных температурах в пленках гадолиния толщиной 500 nm, покрытых каталитическим слоем никеля. Характерно, что в пленках без каталитического слоя гексагональная фаза не наблюдалась.

Магнитные свойства тонких пленок гидридов гадолиния также остаются малоизученными. В работах [10,11] делается вывод, что тонкая пленка гадолиния при переходе в бета- и гамма-фазу при гидрировании остается ферромагнитной с уменьшенной температурой Кюри и намагниченностью насыщения ввиду наличия ненасыщенных водородом областей и неоднородного распределения водорода по объему пленки. Магнетизм тонких пленок гидридов гадолиния малоизучен и требует исследований его зависимости от концентрации водорода, наличия дигирида GdH_2 и/или тригирида гадолиния GdH_3 .

Для гидрирования пленок редкоземельных металлов обычно наносится каталитический слой, который способствует диссоциации молекул водорода на радикалы, проникающие вглубь пленки. В качестве каталитического слоя используют благородные металлы: золото, платину, палладий и др. [12] Они обеспечивают возможность гидрирования при комнатной температуре и низких давлениях водорода, однако ограничивают температурную стабильность образца и обладают высокой стоимостью. В работе [13] была рассмотрена возможность использования никеля в качестве каталитического слоя. Но никель значительно уступает благородным металлам в каталитических свойствах и, являясь ферромагнетиком с температурой Кюри 360 °C, затрудняет изучение магнитных систем. Недавно нами была рассмотрена возможность использования ниобия в качестве функционального слоя для гидрирования и установлены условия для получения твердого раствора и/или гирида ниобия [14].

Процессы диссоциации водорода на поверхности ниобия и на поверхности благородных металлов протекают различным образом. Водород может либо терять электрон, превращаясь в протон, либо принимать электрон, образуя анион H^- . Экспериментально установлено, что в гиридах переходных металлов, таких

как палладий и платина, водород присутствует в виде протона [15], в то время как в гиридах редкоземельных металлов содержатся отрицательно заряженные частицы водорода [16]. Поскольку подвижность протонов в металлах намного больше, чем у отрицательных ионов водорода, то процессы гидрирования в пленках Gd с каталитическим слоем Pt и с функциональным слоем ниобия на поверхности будут происходить различным образом. Функциональный слой на подложке необходим для согласования параметров кристаллической решетки, улучшения адгезии и предотвращения взаимного проникновения атомов подложки и пленки. Расположенный сверху структуры, он защищает ее от окисления в атмосферном воздухе. Гидрирование пленок гадолиния, покрытых каталитическим слоем Pt, будет проходить быстро даже при комнатной температуре, при этом можно рассчитывать на получение как дигирида, так и тригирида гадолиния. Гидрирование пленок гадолиния без каталитического слоя будет проходить достаточно медленно, причем потребуются нагревать образец. При этом можно рассчитывать на получение твердого раствора. Целью настоящей работы является сравнительное определение оптимальных условий гидрирования нанометровых пленок гадолиния с функциональным слоем из ниобия и с каталитическим слоем Pt на поверхности для получения твердых растворов и гиридов гадолиния. Мы исследуем при каких условиях возможно получение гексагональной фазы тригирида гадолиния в таких пленках.

1. Эксперимент

Пленки Gd без каталитического слоя были выращены на монокристаллических подложках из кремния с ориентацией (100) с буферным и закрывающим слоями ниобия $\text{Si}/\text{Nb}(50 \text{ \AA})/\text{Gd}(250 \text{ \AA})/\text{Nb}(50 \text{ \AA})$. Пленки Gd с каталитическим слоем Pt были выращены на монокристаллических подложках сапфира с ориентацией (1102), слоями ниобия толщиной 250 Å и крышкой из каталитического слоя платины $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(250 \text{ \AA})/\text{Gd}(375 \text{ \AA})/\text{Nb}(250 \text{ \AA})/\text{Pt}(30 \text{ \AA})$. Синтез проводился методом магнетронного распыления высокочистых мишеней аргоновой плазмой на установке ULVAC MPS 4000 C6 в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург). Напыление производилось при комнатной температуре, базовый вакуум в камере роста составлял $5 \cdot 10^{-7}$ Pa, давление аргона — 0.1 Pa, скорость роста $\sim 0.5 \text{ \AA/s}$.

Гидрирование осуществлялось в кварцевом горизонтальном химическом реакторе, размещенном в трехзонной резистивной печи. Образец размещался на горизонтальном кварцевом столике без дополнительных креплений. Реактор откачивался до давления менее 100 Pa, затем продувался потоком аргона 1 l/min в течение 1 min для удаления остаточных газов. Далее производился нагрев образца в вакууме до рабочей температуры из

диапазона 190–360 °C. По достижении рабочей температуры реактор заполнялся чистым молекулярным водородом до достижения атмосферного давления. Выдержка в каждом процессе составляла 1 h, при этом через реактор непрерывно прокачивался водород со скоростью 1 l/min, чтобы избежать истощения рабочего газа и падения парциального давления водорода. По окончании процесса водород перекрывался, печь выключалась и открывались ее обкладки для более быстрого остывания. Остатки водорода откачивались и производилась продувка реактора аргоном по той же процедуре, что и перед началом процесса. Реактор заполнялся аргоном до атмосферного давления, дальнейшее остывание происходило в слабом потоке аргона 0.1 l/min, чтобы предотвратить возможное попадание атмосферного воздуха в реактор и окисление горячего образца. Образцы извлекались из реактора при температуре ниже 50 °C.

Структурные изменения, качество слоистой структуры, плотности, толщины слоев и степень несовершенства межслойных границ были оценены на основании данных рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии. Рентгеновские измерения проводились на лабораторном дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 в излучении линии $\text{CoK}\alpha$ с длиной волны 1.79 Å в геометрии параллельного пучка. На первичном пучке использовали параболическое зеркало на основе сверхрешетки W/Si, обеспечивающее, помимо формирования параллельного пучка, подавление линии излучения $\text{CoK}\alpha$. Рентгеновские измерения были выполнены в зеркальной геометрии $\Theta - \Theta$. Для рефлектометрических измерений использовали щель расходимости $1/16^\circ$. Высота пучка составляла 0.16 mm. На вторичном пучке использовали плоскопараллельный коллиматор с плоским графитовым монохроматором и коллимирующей щелью с экваториальной апертурой 0.1 mm. Обработку рефлектограмм проводили с помощью коммерческой программы PANalytical X'Pert Reflectivity. Рентгеновские измерения проводились и повторялись значительное время спустя после извлечения образцов из реактора, изменений в рентгеновских дифрактограммах не наблюдалось.

2. Результаты и обсуждение

Результаты рентгеновских дифракционных измерений демонстрируют формирование в образцах осевых текстур ОЦК ниобия (110) и ГПУ гадолиния (0002), что соответствует ранее полученным данным [17,18]. Указанные кристаллографические плоскости слоев параллельны плоскости подложки. По положению рефлекса гадолиния (0002) оценивалось изменение параметра кристаллической решетки Gd в процессе гидрирования. На рис. 1 приведены результаты рентгеновской дифракции для исходной тонкой пленки гадолиния с буферным и защитным слоями ниобия, а также этих пленок после гидрирования при атмосферном давлении при различных температурах процесса. При температуре 190 °C пара-

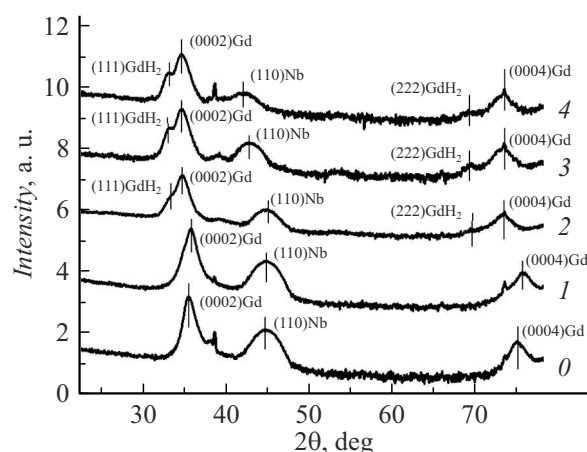


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образца $\text{Si}/\text{Nb}(50 \text{ Å})/\text{Gd}(250 \text{ Å})/\text{Nb}(50 \text{ Å})$, подвергнутого гидрированию при различных условиях: 0 — исходное состояние, 1 — при 190 °C, 2 — при 247 °C, 3 — при 260 °C, 4 — при 310 °C. Интенсивность представлена в логарифмической шкале, кривые сдвинуты вдоль вертикали для наглядности.

метр решетки c_{Gd} несколько уменьшается, что связано с релаксацией напряжений в тонкой пленке в процессе температурной обработки. При этой температуре еще не происходит заметного проникновения водорода в систему. В диапазоне температур 190–240 °C наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки гадолиния, о чем свидетельствует смещение брэгговского пика Gd (0002). При этом кристаллическая решетка ниобия изменений не претерпевает, что говорит о перемещении водорода из слоя ниобия в слой гадолиния. При температуре 240 °C изменение параметра решетки гадолиния составило 0.026 Å (0.4 %), что свидетельствует об образовании твердого раствора водорода в гадолинии.

При последующем увеличении температуры гидрирования происходят значительные структурные изменения: водород, проникающий в слой гадолиния, вступает в химическую реакцию и начинает образовывать дигидрид гадолиния GdH_2 , о чем свидетельствует появление асимметрии пика (0002) Gd. Интерпретация данных результатов была затруднена тем, что угловые положения брэгговских пиков (0002) Gd и (111) GdH_2 отличаются от положений, характерных для объемного образца, полученных в программе PowderCell [19]. Это связано с неизбежным наличием напряжений в тонкой металлической пленке из-за неполного соответствия параметров решетки подложки и напыляемого на нее материала. Чтобы убедиться в правильности интерпретации, были проанализированы также пики второго порядка (0004) Gd, (222) GdH_2 . Проверка проводилась путем расчета и сравнения параметров решетки по угловым положениям пиков первого и второго порядка. Например, при температуре 255 °C имеем: $a_{(0002)} = (6.049 \pm 0.009) \text{ Å}$ и $a_{(0004)} = (6.046 \pm 0.004) \text{ Å}$; $a_{(111)} = (5.444 \pm 0.009) \text{ Å}$ и

$a_{(222)} = (5.448 \pm 0.004) \text{ \AA}$. Значения параметра для разных порядков совпадают в пределах допустимой погрешности, что свидетельствует о правильной интерпретации пиков и определения момента появления дигирида GdH_2 .

При температуре 260°C пик от гадолиния никак не изменяется, однако пик $(111) \text{GdH}_2$ становится более интенсивным. Можно сделать вывод, что избыток водорода, не растворяющийся в решетке, образует дигидрид, количество твердого раствора при этом не уменьшается. Ниобий при данной температуре также начинает активно взаимодействовать с водородом, что, согласно работам [20,21], приводит к значительному расширению кристаллической решетки в плоскости образца и образованию гидридов ниобия. По результатам рентгеновской дифракции можно установить, что параметр решетки ниобия a_{Nb} увеличивается на $0.15 \text{ \AA}$ и возникает слабый пик, который можно интерпретировать как рефлекс от гидрида ниобия $(111) \text{NbH}_2$. Невысокий узкий пик примерно на 38.5° не интерпретируется как структурный и, вероятно, связан с крупномасштабным дефектом подложки, поскольку исчезает при определенных положениях образца на столике дифрактометра. Аналогичные результаты по процессу образования дигирида ниобия NbH_2 были рассмотрены в работе [14].

Последующее увеличение температуры гидрирования никак не влияет на состояние пленок гадолиния и образованного гидрида GdH_2 . Пик ниобия же продолжает смещаться в сторону малых углов, что свидетельствует о том, что ниобий продолжает насыщаться водородом, увеличивая концентрацию дигирида ниобия NbH_2 . Это поведение соответствует результатам, полученным в нашей предыдущей работе [14]. Можно предположить, что дигидрид ниобия снижает каталитическую активность слоя, не позволяя молекулам водорода диссоциировать на радикалы и тем самым становится „барьером“ для прохождения водорода.

По полученным зависимостям параметров решеток Gd и GdH_2 от температуры (рис. 2) наглядно видно, что при увеличении температуры гидрирования до 255°C параметр решетки гадолиния увеличивается, а после перестает изменяться. Это может свидетельствовать о том, что при 255°C , т.е. при температуре образования дигирида гадолиния, произошло максимальное насыщение водородом. Уменьшение параметра кристаллической решетки в начале процесса связано с релаксацией напряжений в пленке при отжиге. Параметр решетки GdH_2 , как и ожидается, не испытывает значимых изменений с ростом температуры.

Согласно данным рентгеновской рефлектометрии (рис. 3), в исходном состоянии толщина слоя Gd равна 24.8 nm , его плотность 7.90 g/cm^3 (в соответствии с плотностью Gd в тонких пленках [22]). Широкие осцилляции в конце рефлектограммы связаны с наличием на поверхности пленки оксида Nb_2O_5 толщиной примерно $2.9\text{--}3.4 \text{ nm}$. До температуры гидрирования 240°C , в связи с образованием твердого раствора, плотность

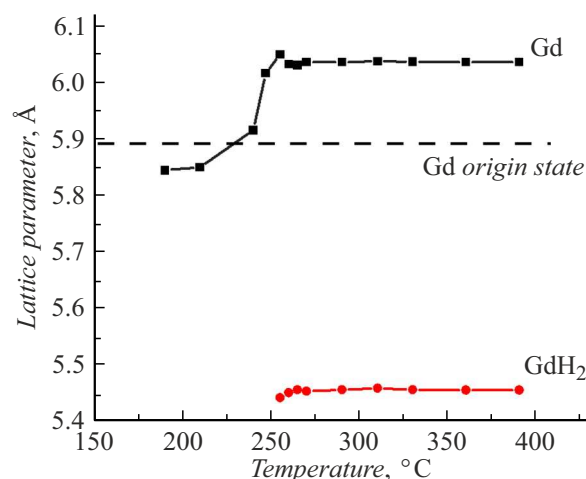


Рис. 2. Зависимость параметров решетки гадолиния и дигирида гадолиния GdH_2 от температуры гидрирования. Штрихом обозначен параметр решетки в слое Gd до гидрирования.

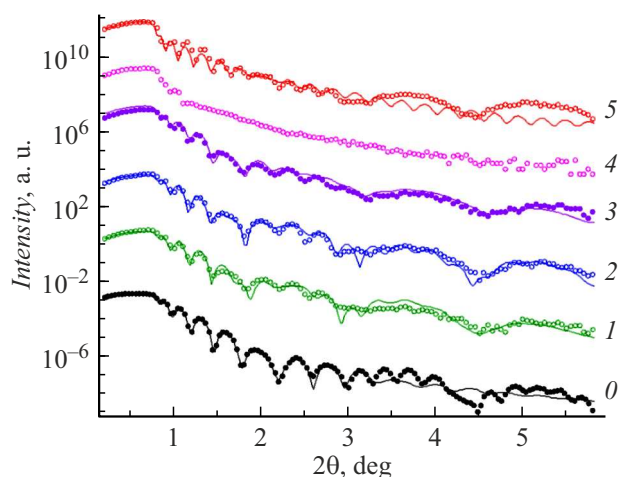


Рис. 3. Кривые рентгеновской рефлектометрии (символы) и результаты их обработки (сплошные линии) для пленки $\text{Si}/\text{Nb}(50 \text{ \AA})/\text{Gd}(250 \text{ \AA})/\text{Nb}(50 \text{ \AA})$ при различных температурах гидрирования: 0 — исходное состояние, 1 — при 190°C , 2 — при 210°C , 3 — при 240°C , 4 — при 247°C , 5 — при 265°C . Кривые сдвинуты по вертикальной оси для наглядности.

гадолиния уменьшается до 7.45 g/cm^3 , а его толщина увеличивается до 25.4 nm (рис. 4). При температуре гидрирования выше 255°C наблюдается сильный рост значений толщины слоя Gd при уменьшении плотности, что соответствует данным по рентгеновской дифракции, подтверждает формирование GdH_2 и увеличение концентрации твердого раствора водорода в гадолинии. Следует отметить, что на рефлектограмме, полученной для образца, гидрированного при температуре 247°C , наблюдается плавный спад интенсивности, без заметных осцилляций. Это говорит о значительном увеличении шероховатости межслойных границ, что может быть связано с началом образования GdH_2 (согласно дифрак-

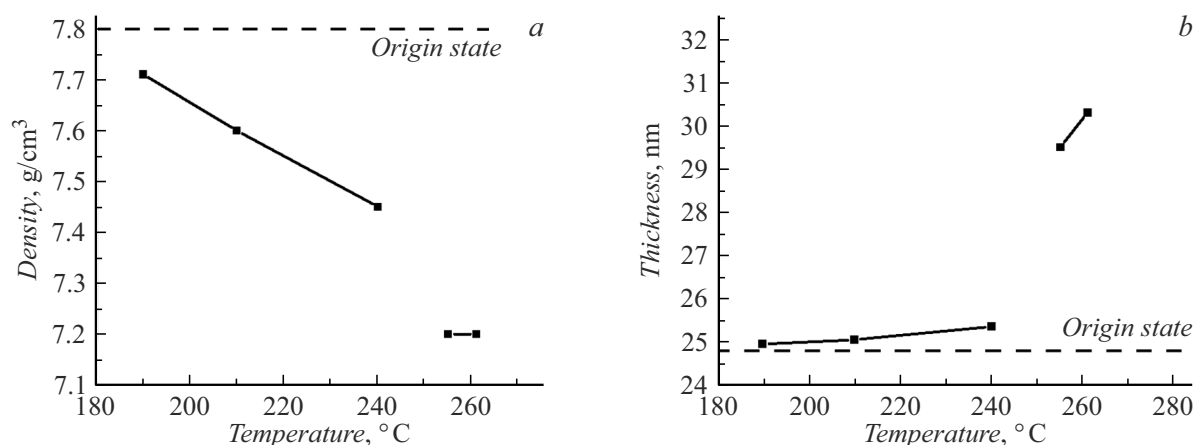


Рис. 4. Зависимости изменения плотности (a) и толщины (b) слоя гадолиния при различных температурах процесса гидрирования. Разрывы соответствуют температуре 247 °С, при которой рефлектометрические данные не были обработаны. Штрихом обозначены значения плотности и толщины слоя Gd до гидрирования.

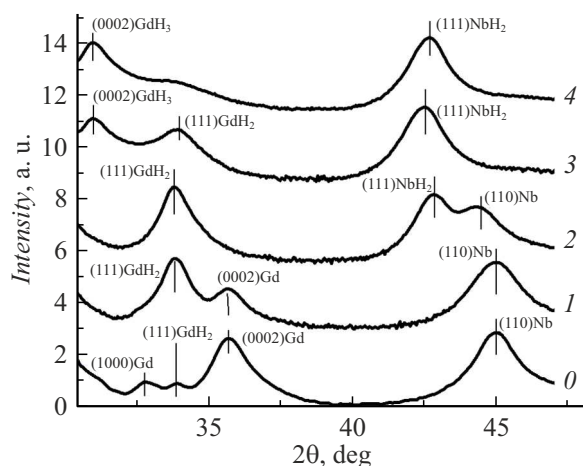


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы тонкой пленки гадолиния с буферным слоем из ниобия и каталитическим слоем из платины, подвергнутого гидрированию при различных условиях: 0 — исходное состояние, 1 — при 240 Па, 2 — при 295 Па, 3 — при 320 Па, 4 — при 15 кПа в течение 1 h. Интенсивность представлена в логарифмической шкале, кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

ционным данным, это происходит как раз при данной температуре). Определить толщину слоя Gd по такой рефлектометрической кривой нельзя. При дальнейшем повышении температуры количество гидроксида увеличивается, межслойные границы частично восстанавливаются за счет диффузии. На рефлектограмме снова возникают осцилляции, соответствующие слоистой структуре.

Теперь проанализируем результаты для образца с каталитическим слоем из платины. В обзоре [1] была показана эффективность использования каталитического слоя платины для гидрирования при давлении 10⁶ Па. Нами было изучено, как повлияет малое давление на результаты гидрирования, поэтому гидрирование прово-

дилось при комнатной температуре, давление процесса изменялось от 240 Па до 15 кПа. На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы образца после процессов при различных давлениях водорода.

Уже в исходном состоянии в образце присутствует дигидрид гадолиния, поскольку каталитический слой диссоциирует водород из атмосферного воздуха и способствует его проникновению в систему. На дифракционной картине хорошо различаются брэгговские пики (1000) Gd, (0002) Gd и (111) GdH₂. При давлении 240 Па пик (111) дигирида гадолиния GdH₂ становится более интенсивным, однако помимо него остается и твердый раствор водорода в гадолинии. Очевидно, что с увеличением концентрации водорода гадолиний переходит в дигидрид гадолиния, что отражается на исчезновении пика (1000) и заметному снижению интенсивности пика (0002). Последующее увеличение давления до 295 Па приводит к полному переходу гадолиния в GdH₂ (дифракционные пики, соответствующие чистому гадолинию, исчезают), и появлению твердого раствора водорода в ниобии и его гидроксида NbH₂, о чем свидетельствует появление соответствующего рефлекса. При давлении 320 Па образуется тригидрид гадолиния GdH₃, причем его количество становится больше, чем количество дигирида GdH₂, о чем свидетельствует большая интенсивность брэгговского пика (0002) GdH₃. Последующее увеличение давления приводит к дальнейшему увеличению количества тригидрида гадолиния GdH₃ и снижению количества дигирида GdH₂. Эта тенденция сохраняется вплоть до давления в 15 кПа, при котором остается только тригидрид GdH₃, при более высоких давлениях структурных изменений больше не наблюдается.

Зависимость параметра кристаллической решетки от давления процесса представлена на рис. 6. Как можно заметить, параметры кристаллических решеток вне зависимости от того, металл это или гидрид, практически

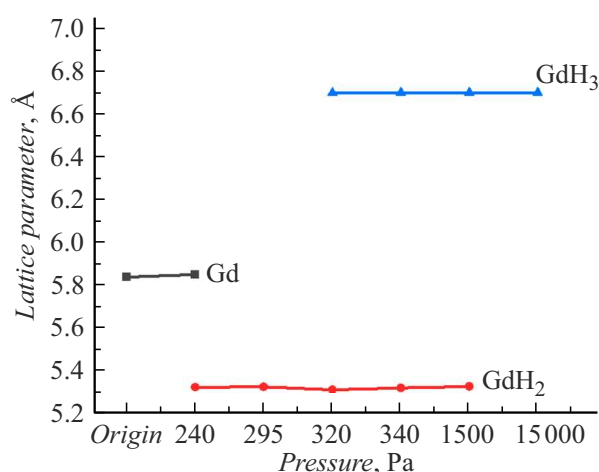


Рис. 6. Зависимость параметров решетки гадолиния и гидридов гадолиния GdH_2 , GdH_3 от температуры гидрирования для образца без каталитического слоя.

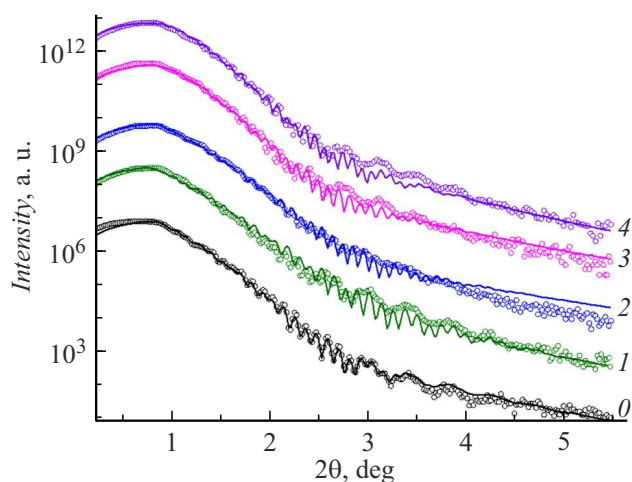


Рис. 7. Кривые рентгеновской рефлектометрии (символы) и результаты их обработки (сплошные линии) для пленки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(250 \text{ Å})/\text{Gd}(375 \text{ Å})/\text{Nb}(250 \text{ Å})/\text{Pt}(30 \text{ Å})$ при различных температурах гидрирования: 0 — исходное состояние, 1 — при 240 Па, 2 — при 295 Па, 3 — при 320 Па, 4 — при 1.33 кПа. Кривые сдвинуты по вертикальной оси для наглядности.

не изменяются. Однако можно заметить, что при разных давлениях процесса гидрирования можно получить как только один из гидридов гадолиния, так и их совокупность. Получить только твердый раствор водорода в гадолинии для данной системы нельзя.

По результатам рентгеновской рефлектометрии (рис. 7) было получено, что исходный образец имеет толщину 37.5 nm и плотность 7.90 g/cm^3 (в соответствии с плотностью Gd в тонких пленках [22]). Увеличение давления водорода приводит к увеличению толщины слоя и среднеквадратичной шероховатости межслойных границ Gd/Nb, а также к уменьшению плотности Gd. При давлении 295 Па плотность образца становится

7.14 g/cm^3 , что может свидетельствовать о полном переходе металлического гадолиния в его дигидрид GdH_2 , так как получившаяся плотность близка к плотности GdH_2 7.11 g/cm^3 . Толщина при этом увеличивается на 4.6 nm (рис. 8). При давлении в 1.33 кПа толщина значительно увеличивается и становится 53.7 nm, что вызвано образованием GdH_3 . При дальнейшем увеличении давления толщина продолжает увеличиваться, а плотность — спадать. При давлении 15 кПа значение плотности составляет 6.5 g/cm^3 , толщина слоя 75 nm. Дальнейших структурных изменений при повышении давления не наблюдается. Плотность слоя достаточно хорошо соответствует плотности тригидрида гадолиния (справочное значение 6.61 g/cm^3) и это подтверждает результаты рентгеновской дифракции, свидетельствующие о том, что в системе остался только GdH_3 .

Сравнивая процессы гидрирования, протекающие в системах Nb/Gd/Nb с каталитическим слоем платины и без него, можно отметить следующие характерные особенности. Гидрирование пленки без слоя Pt происходит гораздо медленнее, что дает принципиальную возможность более точного получения необходимой концентрации водорода в системе. Образец с каталитическим слоем начинает насыщаться водородом уже при нормальных условиях, из-за чего не удастся получить в нем состояние твердого раствора водорода в гадолинии, без примеси гидроксида. Скорее всего, эта фаза возникает лишь на очень короткое время после первого контакта синтезированного образца с воздухом. При этом она легко может быть получена в системе без каталитического слоя. Таким образом, если необходимо провести интенсивное гидрирование гадолиния с образованием смеси гидридов или только тригидрида, предпочтительнее использовать каталитический слой (платина, возможен также палладий). Наоборот, для прецизионного гидрирования лучше не использовать каталитический слой, осуществляя его напрямую через ниобий. В этом случае достаточно легко получить твердый раствор. При необходимости, можно еще замедлить процесс насыщения водородом, используя в качестве дополнительного барьера слой графена [14].

Общая тенденция протекания процессов гидрирования общая для обоих типов образцов. Сначала образуется твердый раствор водорода в гадолинии, что приводит к расширению кристаллической решетки. Затем начинается образование GdH_2 , эта фаза сосуществует с твердым раствором. Далее остается только GdH_2 , а при последующем увеличении давления возникает и GdH_3 . В конечном итоге, GdH_2 полностью переходит в GdH_3 и остается только эта фаза. Для образца без каталитического слоя GdH_3 не наблюдался, но, вероятно, его можно получить за счет существенного увеличения времени выдержки, поскольку основная разница между изучаемыми системами — в скорости протекания процессов гидрирования.

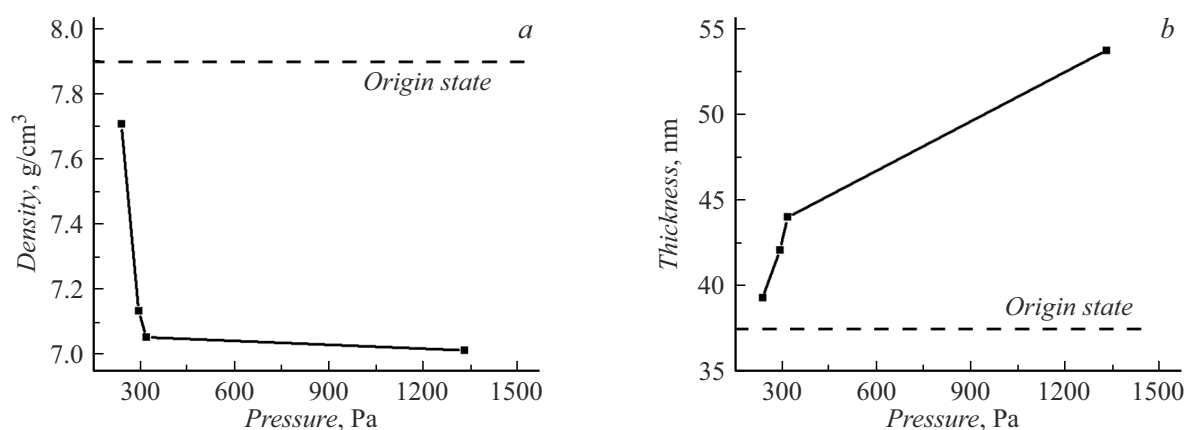


Рис. 8. Зависимости изменения плотности (а) и толщины (b) слоя гадолиния в образце с каталитическим слоем при различных температурах процесса гидрирования. Штрихом обозначены значения плотности и толщины слоя Gd до гидрирования.

Заклучение

Ранее было показано, что тонкие пленки ниобия хорошо поглощают водород даже без наличия каталитического слоя из благородного металла (Pd, Pt). В работе мы демонстрируем, что слой ниобия способствует также проникновению водорода в нижележащий слой гадолиния и позволяет получать как чистый твердый раствор водорода в гадолинии, так и смесь твердого раствора и дигидрида гадолиния GdH_2 .

По результатам рентгеновской дифракции и рефлектометрии для системы Nb/Gd/Nb были проанализированы структурные изменения слоя гадолиния по мере насыщения водородом и определены условия, которые позволяют получать необходимые конечные состояния. Так, было установлено, что до 240°C слой гадолиния не претерпевает никаких изменений, является устойчивым к водородной атмосфере. В диапазоне от 240°C до 247°C образуется только твердый раствор водорода в гадолинии, что важно для модификации магнитной структуры. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 261°C происходит увеличение концентрации водорода в слое гадолиния, однако образуется дигидрид гадолиния GdH_2 , что для управления магнитным состоянием может быть нежелательно. Образование тригидрида гадолиния GdH_3 в данной системе не наблюдалось. Таким образом, определены оптимальные условия гидрирования, позволяющие получить твердый раствор водорода в гадолинии с необходимым параметром решетки, но при этом избежать образования гидридов. При этом не требуется каталитического слоя благородного металла и низких давлений газа, но необходимо поддержание определенной температуры процесса.

Также было установлено, что при температуре 261°C наблюдается максимальное насыщение слоя гадолиния водородом, т.е. его структурные свойства перестают изменяться. По-видимому, данный эффект определяется моментом, когда образуется дигидрид ниобия NbH_2 ,

препятствующий диссоциации молекул водорода и дальнейшему его проникновению в нижележащие слои.

Для образца с каталитическим слоем из платины Nb/Gd/Nb/Pt было получено, что уже в исходном состоянии помимо металлического гадолиния присутствует дигидрид гадолиния GdH_2 , что говорит о проникновении водорода в тонкую пленку из воздуха. Постепенное увеличение давления позволяет получать как отдельно каждый из гидридов гадолиния, так и их совокупность. Но получить твердый раствор водорода в гадолинии без гидридов для такой системы невозможно. При достаточно большом давлении водорода можно получить систему, состоящую из смеси фаз кубического GdH_2 и гексагонального GdH_3 , причем последняя фаза доминирует. Перехода в пленках с течением времени в кубическую фазу нами не наблюдалось, фазовый состав остается стабильным значительное время после извлечения образцов из реактора.

Таким образом, в зависимости от задач можно получить твердый раствор водорода в гадолинии или каждый гидрид гадолиния по отдельности, выбирая систему с каталитическим слоем или без него и надлежащие параметры процесса гидрирования.

Полученные результаты необходимы для внесения нужных структурных изменений при гидрировании систем и сверхрешеток с гадолинием, а также для установления корреляции между магнитными свойствами тонких пленок гадолиния, структурой и степенью их гидрирования.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет грантов Российского научного фонда (проект № 24-12-20024) и Свердловской области (проект № 2-25-ОГ). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Vajda. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring (Elsevier, North-Holl. Amsterdam, 1995), v. 20, p. 207.
- [2] И.В. Петрянов-Соколов. *Популярная библиотека химических элементов* (Наука, М., 1977)
- [3] А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Л.Н. Бутвина, А.В. Головчан, В.И. Вальков, Б.М. Тодрис, С.В. Таскаев, ФММ, **123** (4), 448 (2022). DOI: 10.31857/S0015323022040064
- [4] E.A. Tereshina, S. Khmelevskiy, G. Politova, T. Kaminskaya, H. Drulis, I.S. Tereshina. Sci. Rep., **6** (1), 22553 (2016). DOI: 10.1038/srep22553
- [5] E. Shalaan, K.H. Ehses, H. Schmitt. J. Mater. Sci., **41**, 7454 (2006). DOI: 10.1007/s10853-006-0798-9
- [6] A. Marczyńska, S. Pacanowski, B. Szymański, L. Smardz. Acta Phys. Polon., **133**, 624 (2018). DOI: 10.12693/APhysPolA.133.624
- [7] M. Wachowiak, L. Smardz. Intern. J. Hydrogen Energy, **48**, 26840 (2023). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.282
- [8] P. Tessier, D. Fruchart, D. Givord. J. Alloys Comp., **330**, 369 (2002). DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01639-5
- [9] H. Hirama, M. Hayakawa, T. Okoshi, M. Sakai, K. Higuchi, A. Kitajima, A. Oshima, S. Hasegawa. J. Cryst. Growth., **378**, 356 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.175
- [10] V. Leiner, M. Ay, H. Zabel. Phys. Rev., **70**, 104429 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.104429
- [11] Y. Manassen, H. Realpe, D. Schweke. J. Phys. Chem. C, **123** (18), 11933 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00932
- [12] L.J. Bannenberg, B. Boshuizen, F.A. Nugroho, H. Schreuders. ACS Appl. Mater. Interfaces, **13** (44), 52530 (2021). DOI: 10.1021/acsami.1c13240
- [13] И.А. Лихачёв, И.А. Субботин, Ю.М. Чесноков, Д.И. Девятёриков, О.А. Кондратьев, А.А. Рыжова, Ю.А. Саламатов, М.А. Миляев, А.Л. Васильев, Е.А. Кравцов, Э.М. Пашаев. ФММ, **124** (12), 1186 (2023). DOI: 10.31857/S0015323023601745 [I.A. Likhachev, I.A. Subbotin, Yu.M. Chesnokov, D.I. Devyaterikov, O.A. Kondrat'ev, A.A. Ryzhova, Yu.A. Salamatov, M.A. Milyaev, A.L. Vasil'ev, E.A. Kravtsov, E.M. Pashaev. Phys. Metals Metallogr., **124** (12), 1224 (2023). DOI: 10.1134/S0031918X23602202]
- [14] Ю.А. Саламатов, Д.И. Девятёриков, М.В. Макарова, В.В. Матюхов, Ю.С. Поносов, В.В. Проглядо, Е.А. Толмачёва, Е.А. Кравцов. ЖТФ, **95** (3), 615 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59869.360-24
- [15] B. Baranowski. Physica B, **265**, 16 (1999). DOI: 10.1016/S0921-4526(98)01309-X
- [16] R.C. Brouwer, R. Griessen, Phys. Rev. Lett., **62**, 1760 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.1760
- [17] Д.И. Девятёриков, В.О. Васьковский, В.Д. Жакетов, Е.А. Кравцов, М.В. Макарова, В.В. Проглядо, Е.А. Степанова, В.В. Устинов. ФММ, **121** (12), 1229 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020120049 [D.I. Devyaterikov, V.O. Vas'kovsky, V.D. Zhaketov, E.A. Kravtsov, M.V. Makarova, V.V. Proglyado, E.A. Stepanova, V.V. Ustinov. Phys. Metals Metallogr., **121**, 1127 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20120042]
- [18] L. Helmich, M. Bartke, N. Teichert, B. Schleicher, S. Fähler, A. Hütten. AIP Adv., **7**, 056429 (2017). DOI: 10.1063/1.4977880
- [19] W. Kraus, G. Nolze. J. Appl. Cryst., **29**, 301 (1996). DOI: 10.1107/S0021889895014920
- [20] P.M. Reimer, H. Zabel, C.P. Flynn, J.A. Dura. J. Cryst., **127**, 643 (1993). DOI: 10.1016/0022-0248(93)90701-W
- [21] T. Matsumoto, J. Eastman, H.K. Birnbaum. Scripta Met., **15**, 1033 (1981).
- [22] J.W. Arblaster. *Selected Values of the Crystallographic Properties of the Elements* (ASM International, 2018)