

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACSnumbers: 61.05.cp, 64.70.Nd, 64.75.St, 68.55.J-, 68.55.Ln, 68.55.Nq, 68.60.Dv, 68.65.Ac

### Ефект «дифузійного насосу» в нанорозмірних металевих композиціях

А. І. Олешкевич, О. В. Науменко, І. А. Владимирський,  
С. М. Волошко, С. І. Сидоренко

*НТУУ «Київський політехнічний інститут»,  
просп. Перемоги, 37,  
03056 Київ, Україна*

Проаналізовано процеси структурно-фазових перетворень в об'ємі та приповерхневих шарах нанорозмірної композиції Pd(30 нм)/Ho(20 нм)/SiO<sub>2</sub> при термічному впливі в рамках багатостадійного моделю дифузії як сукупності процесів масоперенесення за різними механізмами, розділеними за часом. Розглянуто ефект «дифузійного насосу», який полягає у тому, що при термічному обробленні в кисне- та водневмісних атмосферах фізико-хімічні процеси на зовнішній поверхні нанорозмірних металевих композицій термодинамічно визначають дифузійне фазоутворення в об'ємі.

**Ключові слова:** масоперенесення, межі зерен, зовнішня поверхня, фазові перетворення, оксидоутворення, гідридоутворення.

The processes of the structural phase transformations in the bulk and sub-surface layers of the nanosize Pd(30 nm)/Ho(20 nm)/SiO<sub>2</sub> composition during thermal influence is analysed within the scope of the multistage model of diffusion as a complex of mass-transfer processes via the different mechanisms distributed in time. Effect of the 'diffusion pump' is considered and is as follows: during the heat treatment in the oxygen- and hydrogen-containing atmospheres, the physical-chemical processes on the external sur-

Corresponding author: Anna Igorivna Oleshkevych  
E-mail: annaoleshkevych@yandex.ru

*National Technical University of Ukraine 'KPI',  
37 Peremogy Avenue, 03056 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: A. I. Oleshkevych, O. V. Naumenko, I. A. Vladymyrskiy, S. M. Voloshko, and S. I. Sidorenko, Effect of the 'Diffusion Pump' in Nanosize Metal Compositions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 5: 669–682 (2016), DOI: 10.15407/mfint.38.05.0669.

face of the nanosize metal compositions thermodynamically determine the diffusion phase formation in the bulk.

**Key words:** mass transfer, grain boundaries, external surface, phase transformations, oxide formation, hydride formation.

Проанализированы процессы структурно-фазовых превращений в объёме и приповерхностных слоях наноразмерной композиции Pd(30 нм)/Ni(20 нм)/SiO<sub>2</sub> при термическом воздействии в рамках многостадийной модели диффузии как совокупности процессов массопереноса по различным механизмам, разделённым по времени. Рассмотрен эффект «диффузионного насоса», заключающийся в том, что при термической обработке в кислород- и водородсодержащих атмосферах физико-химические процессы на внешней поверхности наноразмерных металлических композиций термодинамически обуславливают диффузионное фазообразование в объёме.

**Ключевые слова:** массоперенос, границы зёрен, внешняя поверхность, фазовые превращения, оксидообразование, гидридообразование.

*(Отримано 19 квітня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Чинник нанорозмірності у тонких металевих плівках істотно впливає на закономірності перебігу процесів, що контролюються дифузійною. На сьогодні закономірності цього впливу вивчено недостатньо, а наявні експериментальні результати — доволі суперечливі та не узагальнені.

В нанорозмірних плівкових системах взаємна дифузія характеризується більш інтенсивним перенесенням маси за низьких температур, що зумовлено не лише високою дефектністю структури і малими значеннями дифузійного шляху, але й істотним впливом процесів фазоутворення на зовнішній поверхні [1].

Загальний парадокс тонкоплівкових станів полягає у тому, що послідовність фаз, які формуються, може істотно відрізнятися від послідовності, передбаченої діаграмами фазової рівноваги для відповідних масивних матеріалів. Така закономірність підтверджується, наприклад, для нанорозмірних систем Cu/Sn, Cu/Mn, Sn/Cu/Mn [2–4].

У значній мірі це обумовлюється тим, що швидкість і напрямок дифузії атомів у металевих композиціях із товщиною шарів, яка може бути порівняна з довжиною дифузійного шляху, виявляються залежними від фізико-хімічного стану зовнішньої поверхні. При термічному обробленні таких композицій у кисневмісній атмосфері зовнішня поверхня відіграє роль «дифузійного насоса», що прокачує матеріал «нижнього» шару межами зерен «верхнього» шару без проникнення атомів дифузанта в об'єм зерен «верхнього» шару [5].

Оскільки рушійною силою масоперенесення атомів матеріалу «нижнього» шару до зовнішньої поверхні є градієнт концентрації, то для випадку, коли дифузанти виходять на зовнішню поверхню із подальшим окисненням, — градієнт концентрації не знижується і рушійна сила процесу, що ним обумовлена, діє довготривало. За умов високої спорідненості до кисню матеріалу «нижнього» шару, процес його окиснення на зовнішній поверхні обумовлює виникнення додаткової до градієнту концентрації рушійної сили, яка зумовлює такий перерозподіл компонентів у зразку та такі процеси фазоутворення, за яких система у кінцевому стані має найменшу енергію.

Аналогічний ефект спостерігається і за умов відпалу в атмосфері водню. Процеси гідридоутворення також стимулюють дифузію матеріалу «нижнього» шару межами зерен «верхнього» шару до зовнішньої поверхні нанорозмірної металевої композиції [4].

Необхідно відмітити, що інтенсивність дії такого «дифузійного насосу» залежить від багатьох чинників. Наприклад, у двошаровій системі Sn/Cu дифузія Cu до зовнішньої поверхні Sn уповільнюється у зв'язку з тим, що формування оксиду SnO<sub>2</sub> є більш термодинамічно вигідним процесом, ніж формування оксиду Cu<sub>2</sub>O [3].

В якості рушійної сили на початкових стадіях дифузії можна вважати і зменшення зерномежової енергії в результаті насичення меж зерен матеріалу «верхнього» шару атомами матеріалу «нижнього» шару особливо для випадків, коли значення поверхневої енергії матеріалу «нижнього» шару є меншим, ніж «верхнього». Такий процес знижує поверхневу енергію плівкової системи в цілому. Рушійна сила такого роду наочно проявляється для таких двошарових систем, як Ni/Cu, Cr/Cu, Pt/Ni тощо [6].

Таким чином, процеси оксидо- та гідридоутворення на зовнішній поверхні термодинамічно обумовлюють процеси фазоутворення в об'ємі багатошарових нанорозмірних систем.

Для подальшого формування уявлень щодо закономірностей масоперенесення в нанорозмірних металевих композиціях під впливом процесів фазоутворення на зовнішній поверхні нами обрано модельну систему Pd/No з огляду на суттєво різні ентальпії формування оксидів Pd та No ( $\Delta H_{\text{No}_2\text{O}_3} = -1880,7$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{PdO}_2} = -112$  кДж/моль [7]). Очікувалася інтенсивна дифузія атомів No до зовнішньої поверхні Pd.

Слід відзначити, що рідкісноземельні елементи наразі широко використовуються в тонкоплівковому металознавстві, наприклад, надгратниці No/Y, вкриті захисним шаром Pd, через їх унікальні магнетні властивості [8]. У зв'язку з цим особливий інтерес становить окиснення тонких плівок рідкісноземельних металів, оскільки, оксиди, що формуються на зовнішній поверхні, можуть суттєвим чином впливати на магнетні властивості плівкового матеріалу.

Хоча процеси окиснення металевих плівок у різних середовищах на сьогодні досліджено вже доволі широко, для нанорозмірних композицій із шарами рідкісноземельних металів багато питань залишаються відкритими.

Можливість утворення суцільної або пористої оксидної плівки визначається умовою Піллінга–Бетуорта: молекулярний об'єм  $V_{ok}$  сполуки, що утворюється при взаємодії металу й окиснювача, повинен бути більшим ніж об'єм металу, який витрачається на утворення молекули сполуки  $V_{me}$ . В іншому випадку сполуки, що утворилась, не вистачає для формування суцільного оксидного шару на поверхні металу. Таким чином, якщо співвідношення  $V_{ok}/V_{me} > 1$ , то шар оксиду буде суцільним, а якщо ж це відношення менше за одиницю — пористим [9].

Для масивних рідкісноземельних металів, за єдиним виключенням  $Yb/Yb_2O_3$  (співвідношення Піллінга–Бетуорта у цьому випадку дорівнює 0,84), виконується умова утворення суцільної оксидної плівки на поверхні. Саме для  $Ho$  співвідношення Піллінга–Бетуорта має найбільше значення серед усіх рідкоземельних металів і складає 1,34 [10, 11]. Однак результати [12] свідчать, що для випадку тонких плівок товщиною 15 нм на поверхні  $Ho$  в процесі термічного оброблення у вакуумі за температури 1100°C формується пористий оксид. Окиснення тонкої плівки відбувається як на зовнішній поверхні, так і з боку підложжя. Таким чином, співвідношення Піллінга–Бетуорта не є вирішальним чинником при окисненні тонких плівок рідкоземельних металів, що підтверджується і для випадку плівок  $Du$  та  $Er$ . При цьому дифузія не є лімітувальною стадією процесу окиснення; кисень реагує з металом через пористу природу оксидної плівки на його поверхні. Закон швидкості окиснення при цьому є лінійним і константа швидкості реакції подібна до константи швидкості, що спостерігається для масивних зразків [12].

Оскільки гольмій, як і усі інші рідкісноземельні метали, має надзвичайно високу спорідненість до кисню, окиснення тонких плівок  $Ho$  відбувається навіть у вакуумі [13].

Зважаючи на вищесказане, метою даної роботи є дослідження впливу процесів фазоутворення на зовнішній поверхні на розвиток масоперенесення в об'ємі нанорозмірної модельної системи  $Pd/No$  при відпалі у кисне- та водневмісних атмосферах.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки  $Pd(30\text{ нм})/No(20\text{ нм})/SiO_2$  отримано у надвисоковакуумній системі. Шар  $Ho$  осаджено в камері молекулярно-променевої епітаксії на підложжя кімнатної температури з монокристалу  $Si(100)$  із природним шаром  $SiO_2$  на поверхні. Шар  $Pd$  осаджено магнетронним методом. Тиск аргону в камері становив 0,4 Па, швидкість по-

току аргону —  $5 \text{ см}^3/\text{хв}$ . Відпал здійснено за температури  $623 \text{ К}$  впродовж  $3600 \text{ с}$  у вакуумі  $10^{-6} \text{ Па}$  та в атмосфері водню із базовим тиском  $0,06 \text{ Па}$ .

Для дослідження структурно-фазових перетворень в об'ємі та приповерхневих шарах плівкової композиції застосовано методи пошарової аналізи: рентгеноструктурна аналіза за геометрією ковзного променя (дифрактометр Siemens D500, випромінення —  $\text{CuK}_\alpha$ , 2 $\theta$ -сканування, для реалізації пошарового фазової аналізи кут падіння Рентгенового променя варіювався від  $0,4^\circ$  до  $3^\circ$  з кроком  $0,1^\circ$ ) та МСВН — мас-спектрометрію вторинних нейтральних частинок (мас-спектрометр SPECS INA-X; як джерело йонів для бомбардування і середовище для постійонізації застосовувалась плазма  $\text{Ar}^+$  за низького тиску, йони аргону направлялися на поверхню зразка за рахунок дії негативного заряду). Додатково використовувалась рентгенівська рефлектометрія (дифрактометр Brucker D8,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінення). Для дослідження змін топографії поверхні застосовано атомно-силову мікроскопію (прилад Nanosurf Mobile в контактному режимі при дії постійної сили). Поверхневий опір зразків досліджено стандартним чотирозондовою методою.

### 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

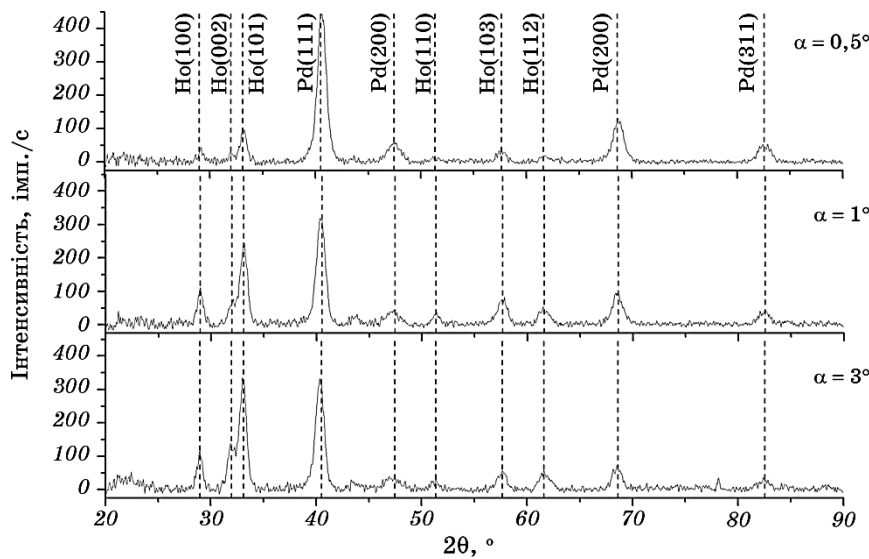
На рисунку 1 наведено дані рентгеноструктурних досліджень нанорозмірної плівкової композиції  $\text{Pd}/\text{Ho}/\text{SiO}_2$  у вихідному стані.

У вихідному стані, якщо кут падіння Рентгенового променя становить  $0,5^\circ$ , фіксуються рефлекси високої інтенсивності від «верхнього» шару  $\text{Pd}$  і набагато меншої інтенсивності — від «нижнього» шару  $\text{Ho}$ . Якщо  $\alpha = 1^\circ$ , інтенсивність дифракційних максимумів  $\text{Pd}$  зменшується, а  $\text{Ho}$ , навпаки, збільшується. Максимальної інтенсивності рефлекси від  $\text{Ho}$  досягають за значення  $\alpha = 3^\circ$ . Таким чином, дані рентгеноструктурних досліджень свідчать, що у вихідному стані система  $\text{Pd}/\text{Ho}$  є двошаровою.

Після відпалу у вакуумі  $10^{-6} \text{ Па}$  за температури  $623 \text{ К}$  впродовж  $3600 \text{ с}$  (рис. 2) в поверхневому шарі не виявлено  $\text{Pd}$ . Реєструються інтенсивні рефлекси від оксиду  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ( $\alpha = 0,4^\circ, 0,5^\circ$ ), а також від фази  $\text{Pd}_3\text{Ho}$  за усією товщиною системи. Як можна бачити, навіть за умов достатньо високого вакууму, концентрації кисню в залишкової атмосфері виявляється цілком достатньо для стимулювання дифузії атомів  $\text{Ho}$  до зовнішньої поверхні з подальшим його окисненням. Рефлексів від  $\text{Ho}$  і  $\text{Pd}$  після відпалу не виявлено.

Після аналогічного термічного оброблення системи  $\text{Pd}/\text{Ho}$  в атмосфері водню за температури  $623 \text{ К}$  впродовж  $3600 \text{ с}$  (рис. 3) на зовнішній поверхні одночасно з рефlekсами від гідриду  $\text{HoH}_2$  реєструються рефлекси від оксиду  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .

Суттєвою відмінністю термічного оброблення в атмосфері водню



**Рис. 1.** Дифрактограми плівкової композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> у вихідному стані для різних кутів падіння Рентгенового променя  $\alpha$ .

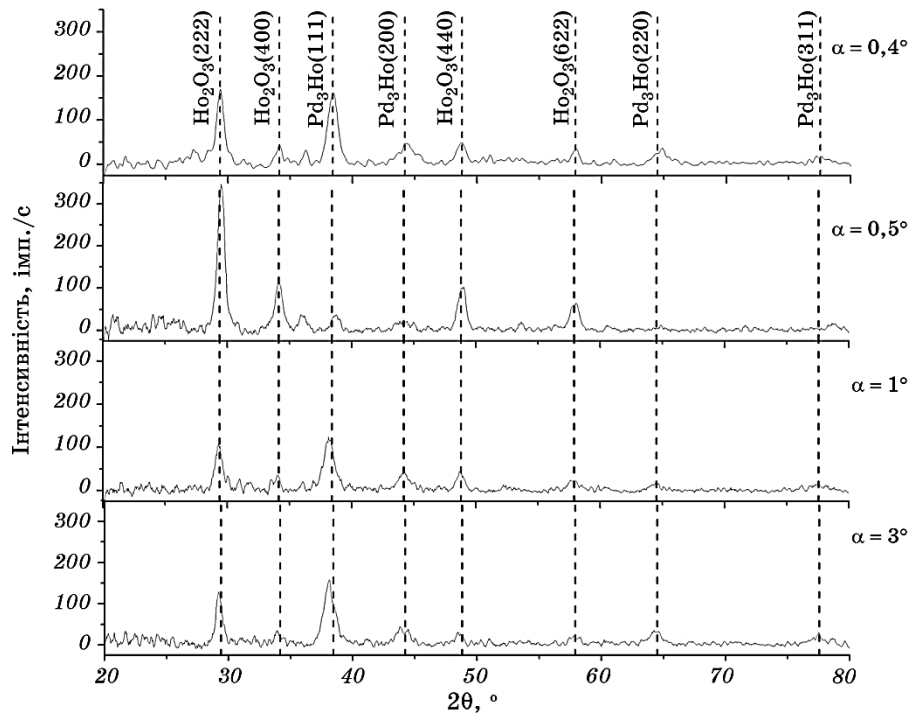
**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of the Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> film composition in the initial state for different angles of X-ray incidence  $\alpha$ .

порівняно із обробленням у вакуумі  $10^{-6}$  Па є наявність в приповерхневому шарі рефлексів від Pd, які зникають при збільшенні кута падіння Рентгенового променя. Якщо  $\alpha = 1^\circ$  рефлекси від Pd не реєструються.

При куті падіння променя  $\alpha = 0,5^\circ$ , як і для попереднього випадку, реєструються рефлекси від фази Pd<sub>3</sub>Ho, інтенсивність яких зростає зі збільшенням глибини проникнення Рентгенового випромінювання. Із збільшенням кута падіння  $\alpha$  інтенсивність рефлексів від оксиду Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спочатку зменшується, але починаючи з кута падіння  $3^\circ$  знову зростає, оскільки Ho відновлює оксид SiO<sub>2</sub> в процесі термічного відпалу і біля підложжя формується прошарок оксиду Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Дані резистометричної аналізи свідчать, що фаза Pd<sub>3</sub>Ho є впорядкованою. На рисунку 4 наведено залежність електроопору плівкової композиції Pd/Ho від температури відпалу. В інтервалі температур 450–500 К відбувається різке зменшення значення електроопору, що саме й обумовлено формуванням впорядкованої фази Pd<sub>3</sub>Ho.

Використання методи пошарової хемічної аналізи дало змогу визначити елементний склад тонкоплівкової композиції за її товщиною у вихідному стані та після термічного оброблення у кисневмісній (вакуумі) та водневмісній атмосферах. Результати мас-спектрометрії вторинних нейтральних частинок для системи Pd/Ho



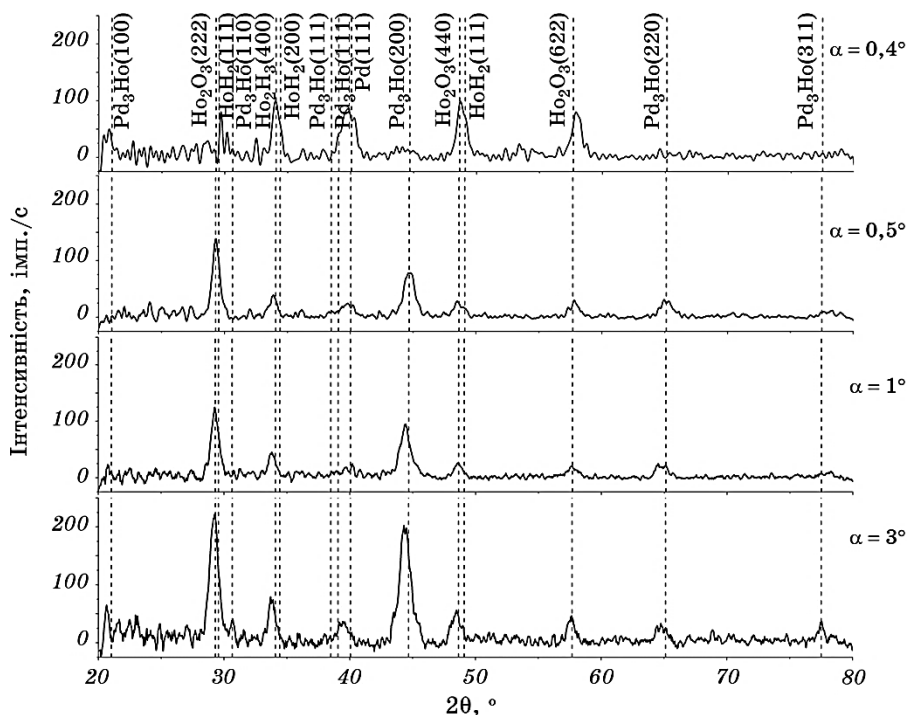
**Рис. 2.** Дифрактограми для нанорозмірної композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> після відпалу у вакуумі 10<sup>-6</sup> Па за температури 623 К впродовж 3600 с для різних кутів падіння Рентгенового променя  $\alpha$ .

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of nanoscale Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> composition after annealing in a vacuum of 10<sup>-6</sup> Pa at temperature of 623 K during 3600 s for different angles of X-ray incidence  $\alpha$ .

у вигляді залежностей інтенсивності сигналу та концентрації елементів від часу йонного розпорощення представлено на рис. 5.

Розподіл компонентів композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> після осадження (рис. 5, а) свідчить, що у вихідному стані система є двошаровою, а область взаємної дифузії компонентів є незначною. Деяке «розмиття» спектрів пов'язане з шерсткістю інтерфейсу між шарами Pd та Ho. Спостерігається також взаємодія між Ho і Si, оскільки гольмій починає відновлювати оксид кремнію ще до початку термічного впливу.

Після термічного оброблення у вакуумі (рис. 5, б) спостерігається дифузія атомів Ho із «нижнього» шару в напрямку до поверхні, що і передбачалося, зважаючи на термодинамічні характеристики компонентів та основні закономірності дифузії в нанорозмірних металевих плівках, обумовлені дією «дифузійного насосу». За даними рентгенівської дифракції, дійсно, у цьому випадку на поверхні відбувається формування оксиду Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким чином, у системі



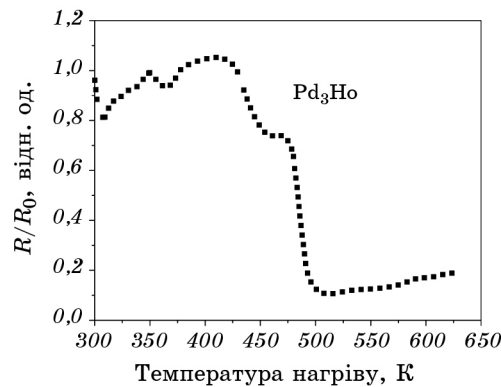
**Рис. 3.** Дифрактограми для нанорозмірної композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> після відпалу у водні за температури 623 К впродовж 3600 с для різних кутів падіння Рентгенового променя  $\alpha$ .

**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of nanoscale Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> composition after annealing in a hydrogen at temperature of 623 K during 3600 s for different angles of X-ray incidence  $\alpha$ .

Pd/Ho, характерною особливістю якої є істотно різні ентальпії формування оксидів Pd та Ho, механізм «дифузійного насосу» проявляється достатньо наочно. Процес окиснення Ho на зовнішній поверхні стає контролювальним чинником дифузійного процесу.

Після відпалу у водні спостерігається дещо інша картина (рис. 5, в). Хоча відпал у водні, так само як і відпал у вакуумі, стимулює дифузю атомів Ho до зовнішньої поверхні із формуванням фази Pd<sub>3</sub>Ho в об'ємі плівкової композиції, однак у приповерхневій області залишається шар Pd. На рисунку 5, в наведено порівняння даних МСВН для композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> після відпалу у вакуумі та в атмосфері водню за температури 623 К впродовж 3600 с. Значення концентрацій елементів, розраховані за стандартною методикою із використанням чинників елементної чутливості, підтверджують стехіометрію фази Pd<sub>3</sub>Ho. При цьому товщина шару інтерметаліду після відпалу у вакуумі є дещо більшою, ніж після відпалу у водні.





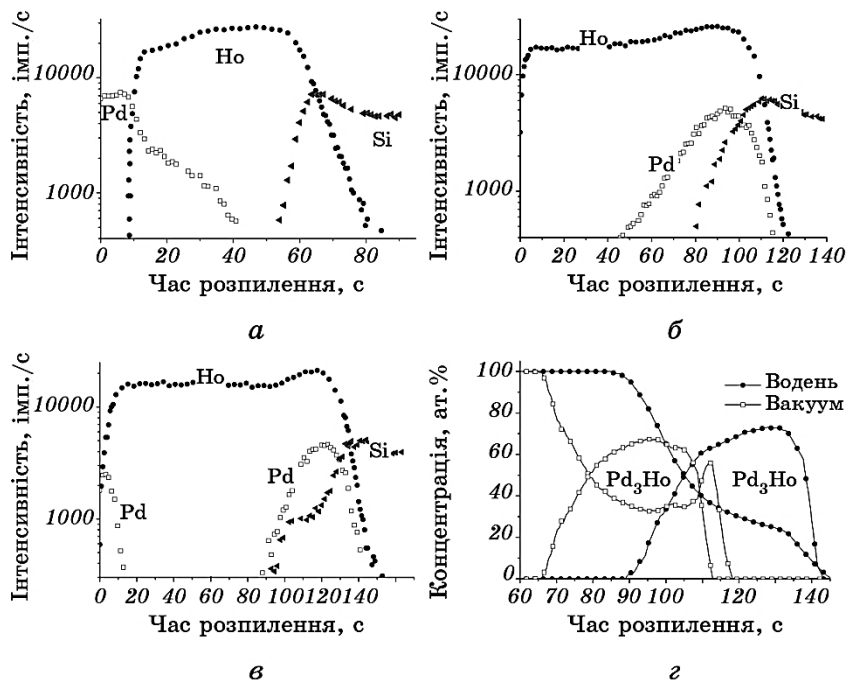
**Рис. 4.** Залежність електроопору нанорозмірної композиції Pd/Ho від температури відпалу.

**Fig. 4.** Dependence of the nanoscale Pd/Ho composition electrical resistance on the annealing temperature.

При збільшенні часу оброблення до 7200 с градієнти концентрації не зникають, і гомогенізація хемічного складу не відбувається.

Процес дифузії у нанорозмірній композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> має багатостадійний характер [1]. На початкових стадіях відпалу у вакуумі Ho дифундує межами зерен шару Pd до зовнішньої поверхні та окиснюється. Виникає додаткова рушійна сила дифузії, яка прокачує весь гольмій на поверхню, залишаючи шар Pd біля підкладки. Тобто відбувається дифузійна перебудова системи Pd/Ho у систему Ho/Pd. Після цього розпочинається дифузія атомів Ho з меж зерен до об'єму Pd із наступним утворенням фази Pd<sub>3</sub>Ho.

У випадку відпалу в атмосфері водню на початковому етапі виникає два зустрічних дифузійних потоки: Ho до зовнішньої поверхні та водню у шар Pd. Відомо, що Pd та його сплави застосовують для отримання мембран, здатних пропускати газоподібний водень [14], оскільки енергія активації дифузії Ho в Pd складає усього 0,23 eV [15]. Вакансії, дислокації і межі зерен розглядаються при цьому або як потенційні пастки для атомів Гідрогену, або як шляхи прискореної дифузії водню. Відмічається також підвищена здатність до поглинання водню межами зерен нанокристалічного Pd, і така їх підвищена воднепроникність пов'язується із проявом розмірних ефектів [16]. Таким чином, цілком зрозуміло, що потік водню переважає над потоком Ho і швидкі шляхи дифузії у шарі Pd заповнюються воднем за досить короткий час. Таким чином, рушійної сили, зумовленої гідридоутворенням на зовнішній поверхні, виявляється недостатньо для того, щоб прокачати Ho крізь увесь шар Pd. В результаті шар Pd, який залишається на поверхні, починає діяти як дифузійна мембрана не тільки для водню, але і для Ho. Тобто атоми Ho



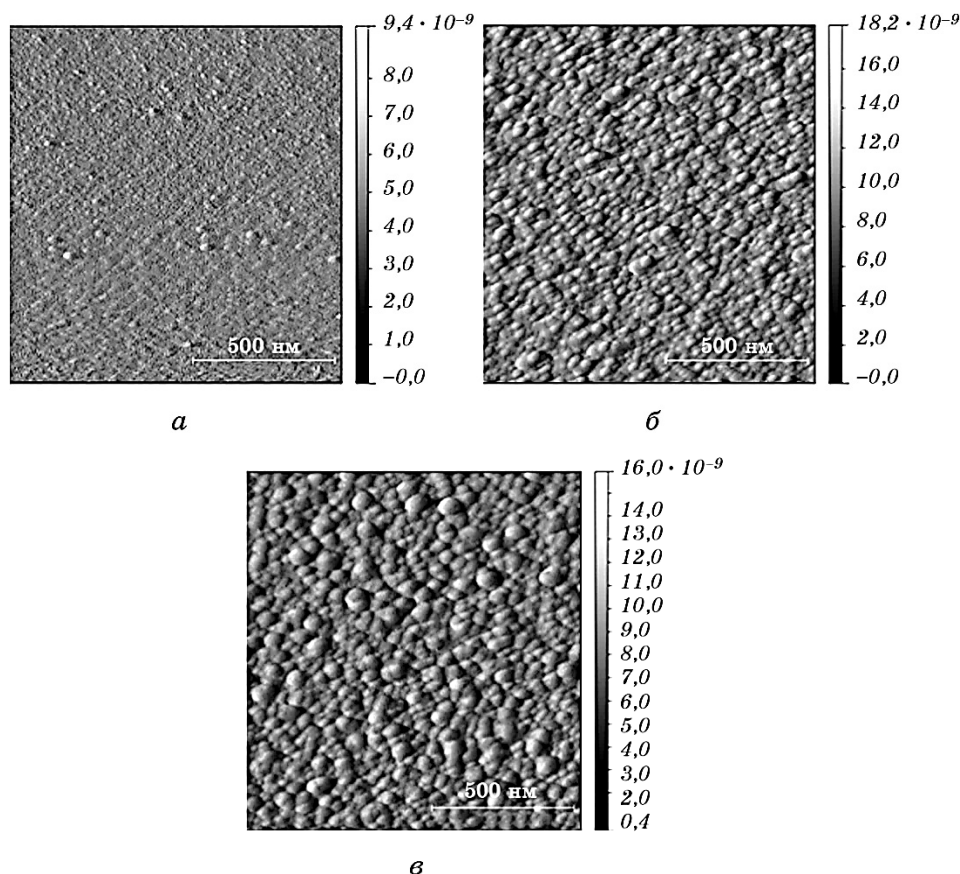
**Рис. 5.** Залежність інтенсивності сигналу МСВН від часу розпорошення композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> у вихідному стані (а), після відпалу у вакуумі (б) та в атмосфері водню (в) за температури 623 К впродовж 3600 с. Концентраційний розподіл Pd та Ho після відпалу у вакуумі та атмосфері водню в області формування фази Pd<sub>3</sub>Ho (г).

**Fig. 5.** Dependence of the SNMS signal intensity on the duration of Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> composition sputtering in the initial state (a), after annealing in a vacuum (b) and in a hydrogen atmosphere (c) at 623 K during 3600 s. Concentration distribution of Pd and Ho after annealing in both a vacuum and a hydrogen atmosphere in the area of Pd<sub>3</sub>Ho phase formation (d).

рухаються повільними шляхами дифузії крізь приповерхневий шар Pd до зовнішньої поверхні з наступним утворенням гідриду HoH<sub>2</sub>. Наявність швидких та повільних меж зерен у нанорозмірних плівкових системах докладно обговорюється в [17].

Оксид Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхні системи Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> утворюється вже після завершення відпалу в атмосфері водню, коли зразок виймається з камери на повітря.

Для дослідження змін топографії поверхні застосовано атомно-силову мікроскопію, результати якої представлено на рис. 6. У вихідному стані поверхня є достатньо однорідною без характерних топографічних ознак (рис. 6, а). Після відпалу у вакуумі за температури 623 К на поверхні формується «пагорбоподібний» рельєф із

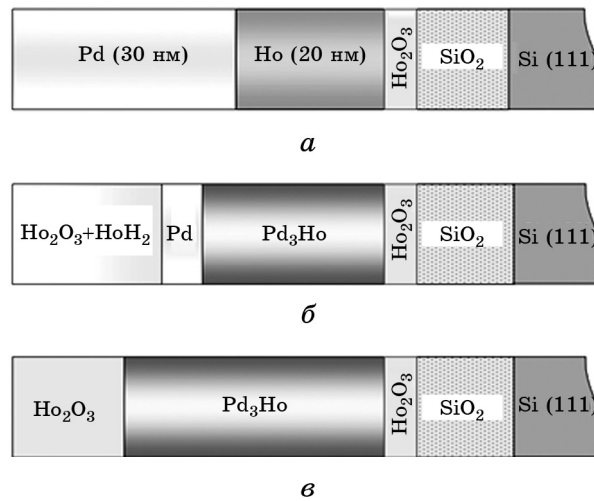


**Рис. 6.** Топографія поверхні плівкової композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> у вихідному стані (а), після відпалу за температури 623 К у вакуумі (б) та у водні (в) впродовж 3600 с.

**Fig. 6.** Surface topography of Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> film composition in the initial state (a), after annealing at a temperature of 623 K in a vacuum (б) and in a hydrogen atmosphere (в) during 3600 s.

шерсткістю 10–12 нм. (рис. 6, б). Оскільки за даними рентгенівської рефлектометрії товщина оксидного шару на поверхні складає  $\cong 12$  нм, можна зробити припущення, що вона співвимірна із висотою «пагорбів», які спостерігаються на зображеннях АСМ. Відпал в атмосфері водню стимулює утворення більш розвиненої поверхні за рахунок одночасного утворення на зовнішній поверхні гідриду HoH<sub>2</sub> та оксиду Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 6, в).

На рисунку 7 за даними МСВН і рентгенівської дифракції у схематичному вигляді представлено пошаровий фазовий склад системи Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> у вихідному стані та після відпалу в різних атмосфе-



**Рис. 7.** Пошаровий фазовий склад плівкової композиції Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> у вихідному стані (а), а також після відпалу в атмосфері водню (б) та у вакуумі (в).

**Fig. 7.** Depth profiling phase composition of Pd/Ho/SiO<sub>2</sub> film in the initial state (a), and after annealing in a hydrogen atmosphere (b) and in a vacuum (c).

рах за температури 623 К.

За допомогою рентгенівської рефлектометрії встановлено, що шар Pd<sub>3</sub>Ho має товщину  $\cong 38$  нм та  $\cong 32$  нм після відпалу у вакуумі та водні відповідно. Товщина шару Pd, який залишається на поверхні після відпал  $x$  та часом відпалу (за  $x$  бралася товщина шару фази Pd<sub>3</sub>Ho, яка утворюється за об'ємним механізмом). Коефіцієнт зерномежової дифузії Ho розраховувався за відомою моделлю Фішера [1]:

$$\delta D_{\text{зм}} = 2\sqrt{D_{\text{об}}}L^2/\sqrt{\pi t},$$

де  $L$  — глибина проникнення дифузанта,  $t$  — час відпалу,  $\delta$  — ширина межі зерна, яка приймалася рівною  $5 \cdot 10^{-8}$  см.

При відпалі у вакуумі за  $L$  приймалася вихідна товщина шару Pd, а при відпалі у водні значення  $L$  зменшувалося на товщину шару Pd, який залишається на поверхні.

Коефіцієнти об'ємної дифузії атомів Ho  $D_{\text{об}}$  дорівнюють  $4 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с та  $2,8 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с, а коефіцієнти зерномежової дифузії —  $D_{\text{зм}}$  —  $7,8 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с та  $5,3 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с для відпалу у вакуумі та водні відповідно.

#### 4. ВИСНОВКИ

Процеси, що розвиваються на зовнішній поверхні нанорозмірної

системи Pd(30 нм)/Ho(20 нм)/SiO<sub>2</sub> в процесі відпалу у вакуумі та в атмосфері водню за температури 623 К, термодинамічно обумовлюють закономірності дифузійного масоперенесення в об'ємі. Ці закономірності мають ознаки суперпозиції процесів формування структурно-концентраційних та концентраційно-фазових неоднорідностей внаслідок розділення за часом різних домінуючих механізмів дифузійного масоперенесення (межової дифузії, дифузії по об'єму, поверхневої дифузії) із «спотворенням» (внаслідок впливу чинника нанорозмірності) балансу тих рушійних сил, уявлення про які історично складалися. Внаслідок цього, на відміну від процесів в масивному стані, в ході дифузійного перерозподілу компонентів градієнти концентрації не зникають, однорідність концентраційних розподілів не досягається.

На прикладі модельної системи із істотно різною ентальпією формування оксидів компонентів — Pd та Ho ( $\Delta H_{\text{Ho}_2\text{O}_3} = -1880,7$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{PdO}_2} = -112$  кДж/моль) — наочно продемонстровано явище «дифузійного насосу». Відпал у вакуумі стимулює дифузю атомів матеріалу «нижнього» шару (Ho) межами зерен «верхнього» шару (Pd) до зовнішньої поверхні із наступним утворенням впорядкованої фази Pd<sub>3</sub>Ho в об'ємі плівкової композиції, при цьому процес оксидування на зовнішній поверхні стає додатковою рушійною силою масоперенесення. Аналогічний ефект спостерігається і для випадку, коли на зовнішній поверхні розвиваються процеси гідридоутворення. Вплив атмосфери термічного оброблення на розвиток дифузійного фазоутворення полягає в тому, що при відпалі системи Pd/Ho в атмосфері водню порівняно із відпалом у вакуумі, товщина шару фази Pd<sub>3</sub>Ho зменшується та на поверхні залишається шар Pd.

Автори висловлюють подяку проф. A. R. Rennie з Університету м. Уппсала (Королівство Швеція) та проф. D. L. Beke з Університету м. Дебрецен (Угорщина) за надану можливість проведення експериментальних досліджень.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. I. Sidorenko, M. O. Vasyl'yev, and S. M. Voloshko, *Dyfuziya v Metalevykh Plivkakh z Mikro- ta Nanorozmirnoyu Strukturoyu* [Diffusion in Metal Films with Micro- and Nanoscale Structures] (Kyiv: Naukova Dumka: 2011) (in Ukrainian).
2. A. I. Oleshkevych, A. Zamani, I. E. Kotenko, S. M. Voloshko, S. I. Sidorenko, and A. R. Rennie, *J. Alloys Compd.*, **535**: 108 (2012).
3. A. R. Rennie, S. I. Sidorenko, I. E. Kotenko, S. M. Voloshko, and A. I. Oleshkevych, *Defect Diffusion Forum*, **309**: 167 (2011).
4. A. I. Oleshkevych, S. M. Voloshko, S. I. Sidorenko, G. A. Langer, D. L. Beke, and A. R. Rennie, *Thin Solid Films*, **550**: 723 (2014).

5. A. I. Oleshkevych, A. M. Gusak, S. I. Sidorenko, and S. M. Voloshko, *Ukrayins'kyi Fizychnyy Zhurnal*, **55**, No. 9: 1004 (2010) (in Ukrainian).
6. S. I. Sidorenko, Yu. N. Makogon, and S. M. Voloshko, *Aktual'nye Problemy Tonkoplennogo Materialovedeniya* [Actual Problems of Thin Film Materials Science] (Kiev: Naukova Dumka: 2009) (in Russian).
7. Q. Guo and O. J. Kleppa, *J. Alloys Compd.*, **234**: 280 (1996).
8. V. V. Tarnavich, D. Lott, S. Mattauch, A. I. Oleshkevych, V. Kapaklis, and S. V. Grigoriev, *Phys. Rev. B*, **89**: 054406 (2014).
9. W. L. Phillips, *J. Less Common Met.*, **7**: 139 (1964).
10. K. S. Vorres, D. L. Eyring, and E. V. Kleber, *Rare Earth Research* (New York: Macmillan: 1961).
11. S. R. Pollack, *Mater. Sci. Eng.*, **3**: 249 (1968).
12. J. Kumar, B. M. S. Bist, and O. N. Srivastava, *Mater. Sci. Eng.*, **6**: 371 (1970).
13. P. Singh, A. B. Mandale, and S. Badrinarayanan, *J. Less Common Met.*, **141**: 1 (1988).
14. S. N. Paglieri and J. D. Way, *Sep. Purif. Rev.*, **31**, No. 1: 169 (2002).
15. N. B. Morozova, A. V. Vvedenskiy, A. A. Maksimenko, and A. I. Dontsov, *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy*, **17**, No. 4: 459 (2015) (in Russian).
16. A. V. Gapontsev and V. V. Kondrat'ev, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **173**, No. 10: 1107 (2003) (in Russian).
17. A. Tynkova, G. L. Katona, G. A. Langer, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and D. L. Beke, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **5**: 1491 (2014).
18. J. C. Fisher, *J. App. Phys.*, **22**, No. 1: 74 (1951).