EDN: HFUMZO DOI: https://doi.org/1065912/2782-5507.2026.21.2.010
УДК 681.586.73 *2.2.6*

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПАЛЛАДИЯ НА КИНЕТИКУ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДОМ

Б.Р. Буляков[1,2], И.В. Янилкин[1,2], А.В. Петров[1,2], А.И. Гумаров[1,2], А.М. Рогов[1], Э.М. Ахметова[1,2], Р.В. Юсупов[1,2], Л.Р. Тагиров[2,3]

[1] Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет
Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

[2] Академия наук Республики Татарстан, Институт прикладных исследований
Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. Левобулачная, 36А

[3] Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН
Российская Федерация, 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

Аннотация. В статье представлены результаты сравнительных исследований кинетики изменения коэффициента оптического пропускания тонких пленок палладия различной морфологии при их экспозиции в атмосфере, содержащей водород. Работа направлена на определение перспектив использования таких пленок в качестве чувствительных элементов в сенсорах водорода. Изготовленные в работе пленки представляли собой слои палладия номинальной толщины 10 нм, условия осаждения которых обеспечивали формирование сплошной монокристаллической эпитаксиальной пленки на подложке MgO (001), поликристаллической пленки с зернистой структурой и пленки с островковой морфологией на подложках Al_2O_3 (0001). Установлена связь характера кинетики, амплитуды и скорости изменения коэффициента пропускания образцов при заданном содержании водорода в газовой смеси с морфологией пленок и температурой. Обсуждается природа наблюдаемых различий.

Ключевые слова: сенсоры водорода на палладии, нанометровые тонкие пленки палладия, кинетические характеристики сенсора водорода, оптический коэффициент пропускания, монокристаллическая пленка, поликристаллическая пленка, островковая пленка.

Введение

Глобальный энергопереход к низкоуглеродной экономике выводит водород на роль ключевого энергоносителя будущего [1,2]. Однако его широкое внедрение сдерживается в том числе высокими рисками: водород обладает широким диапазоном воспламеняемости, и его концентрация в воздухе на уровне всего 4 об.% уже является критическим порогом, способным привести к возгоранию и взрыву [3]. Обеспечение безопасности всей цепочки — от производства до потребления — становится критическим условием развития водородной энергетики. В этой связи высокочувствительные и быстродействующие сенсоры водорода превращаются в стратегический элемент защиты инфраструктуры [4-6], позволяя предотвращать утечки и гарантировать надежную эксплуатацию установок, что делает их неотъемлемой частью безопасного декарбонизированного мира.

Металлический палладий выступает эталонным материалом для обнаружения подобных утечек благодаря уникальной способности селективно абсорбировать водород [7], что радикально меняет его физические свойства и позволяет фиксировать опасные изменения в составе окружающей атмосферы на ранних стадиях [8,9].

В литературе описаны различные морфологические формы палладия для сенсоров, включая нанопроволоки и наночастицы [10-15]. Обладая огромной удельной площадью поверхности, такие структуры обеспечивают высокую скорость реакции, однако их синтез, часто включающий шаблонный метод или химическое осаждение, остается сложным в масштабировании, а интеграция в конечные устройства требует создания электрических контактов непосредственно в зоне измерения.

Наиболее экономичным, простым в реализации и безопасным решением является использование наноразмерных палладиевых пленок в схемах оптического детектирования. Данный подход обладает критическим преимуществом – искробезопасностью, поскольку оптическая схема позволяет полностью исключить наличие электрического тока в месте возможной утечки водорода, делая систему принципиально взрывозащищенной. Кроме того, пленочные структуры отличаются высокой технологичностью и масштабируемостью, так как современные методы магнетронного распыления и молекулярно-лучевой эпитаксии позволяют наносить однородные покрытия на большие площади или торцы и образующие оптоволокна с высокой воспроизводимостью [16-24]. Важным фактором является морфологическая стабильность: в отличие от толстых слоев (порядка сотен нанометров), характерных для методов химического осаждения, островковые и сплошные пленки толщиной до 10–15 нм проявляют устойчивость к деградации. При такой толщине обеспечивается повышенная адгезия и наличие свободного пространства для латерального расширения при фазовом переходе в гидрид палладия. Это позволяет минимизировать внутренние механические напряжения и исключить отслоение или растрескивание материала, неизбежное для массивных структур в условиях многократных циклов сорбции-десорбции [25-28].

В данной работе исследуется влияние морфологии тонких пленок палладия на их сенсорные характеристики к водороду. Целью работы является определение оптимального соотношения между амплитудой оптического отклика и кинетическими характеристиками (скоростью срабатывания) в температурном диапазоне от −30 до +50 ℃.

Материалы и методы

Объектами исследования в настоящей работе служили три пленки металлического палладия (Pd) с номинальной толщиной 10 нм: сплошная эпитаксиальная монокристаллическая (S1), сплошная поликристаллическая (S2) и пленка с островковой морфологией (S3). При выборе толщины пленок мы руководствовались результатами работ [25-28], а удобными с точки зрения регистрации изменения оптической прозрачности являются пленки палладия толщиной 10-14 нм [29]. В нашем эксперименте все образцы были синтезированы методом молекулярно-лучевого осаждения с использованием сверхвысоковакуумной установки SPECS (Германия) Института физики КФУ при давлении остаточных газов не выше 10-9 мбар из предварительно калиброванной эффузионной ячейки. Эпитаксиальная пленка формировалась на монокристаллической подложке MgO (100) (Crystal GmbH, Germany), в то время как поликристаллическая сплошная и островковая пленки осаждались на монокристаллические подложки Al_2O_3 (0001) (АО «Монокристалл», Ставрополь). Оба вида подложек имели толщину 0.5 мм и паспортную шероховатость обеих поверхностей менее 0.5 нм. Эпитаксиальная пленка палладия на подложке MgO получалась с использованием трехстадийной методики, подробно описанной в работе [30]. На первом этапе был сформирован слой палладия номинальной толщиной 4 нм при температуре подложки 400°C. На втором этапе нанесены оставшиеся 6 нм палладия при комнатной температуре подложки. На третьем этапе проведен высоковакуумный отжиг при температуре 600°C в течение одного часа. Скорость напыления составляла 10 нм/ч. Сплошная пленка палладия с поликристаллической структурой осаждалась с той же скоростью на подложку Al_2O_3 при комнатной температуре.

Для получения островковой пленки температура подложки Al_2O_3 поддерживалась на уровне 800°C. Толщина всех пленок 10 ±0.5 нм была подтверждена измерениями на нанопрофилометре Bruker DektakXT.

Структурный анализ пленок был выполнен с использованием оборудования для дифракции медленных электронов (ДМЭ), интегрированного в молекулярно-лучевую вакуумную камеру. Морфология поверхности анализировалась на атомно-силовом микроскопе Bruker Dimension FastScan (Germany). Фотографии исследованных образцов (после проведенных измерений) и результаты исследования их поверхности методом атомно-силовой микроскопии представлены на рисунке 1.

Динамика изменения коэффициента оптического пропускания исследовалась с помощью спектроскопического эллипсометра Woollam VASE (J.A. Woollam Inc., США). Измерения проводились на длине волны 700 нм, примерно соответствующей максимальной амплитуде изменения коэффициента пропускания и оптимальной величине отношения сигнал/шум для используемого в приборе кремниевого фотодиода. Измерения проводились в проточной газовой термостабилизированной оптической ячейке Linkam THMS600 (Linkam Scientific, UK), конструкция которой позволяла контролировать состав газовой среды, в которой находился образец. Водород подавался в ячейку в виде смеси 4 об.% H_2 в азоте (N_2). Высвобождение водорода из пленок палладия происходило при продувке ячейки чистым аргоном (Ar 99.9995 %). Эксперименты выполнялись при нормальном давлении 1 атм (1 бар), и отмеченное содержание водорода в смеси отвечает его парциальному давлению 40 мбар. Малый объем измерительной камеры и подводящих магистралей (не более 50 см³) обеспечивал быструю (за единицы секунд) смену газовой атмосферы в ячейке.

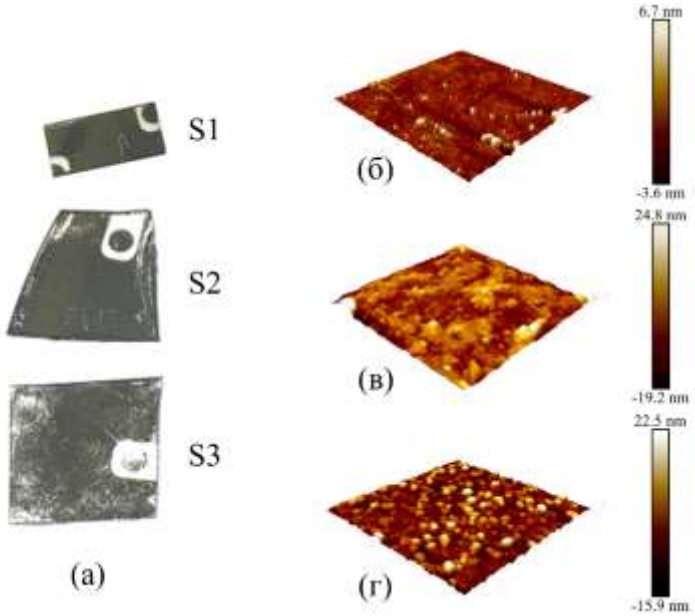


Рис. 1. Фотографии исследованных образцов тонких пленок палладия (а) с номинальной толщиной 10 нм и сплошной монокристаллической эпитаксиальной (S1), поликристаллической (S2) и островковой (S3) морфологией и данные их сканирующей атомно-силовой микроскопии: S1 – (б), S2 – (в), S3 – (г). Размер поля сканирования составляет 1.5×1.5 мкм^2

Временны́е зависимости коэффициента пропускания регистрировались в течение 1400 с. Данного интервала было достаточно для достижения стационарного состояния образцов в большинстве экспериментов при температурах выше 5–10°C; при более низких температурах наблюдалось замедление реакции коэффициента пропускания на изменение содержания водорода в атмосфере.

Результаты

На рисунке 2 представлены типичные временны́е зависимости коэффициента пропускания для трех типов исследуемых структур при различных температурах. Визуальный анализ кривых показывает, что для всех типов пленок амплитуда оптического отклика и скорость его изменения зависят от температуры. При этом наблюдается отчетливая тенденция к значительному замедлению процесса установления равновесия при смене газа по мере охлаждения образцов. На кинетических кривых прослеживается наличие двух стадий: начального участка с практически линейным изменением прозрачности и последующего нелинейного (близкого к экспоненциальному) этапа стремления прозрачности к насыщению. Заметное различие в величине пропускания на 400 С на панели (а) рисунка 2 и на 0 С на панели (б) (нестыковки кривых одного цвета на границе панелей) обусловлено значительной амплитудой медленной компоненты нарастания при температурах 20-30°С: величина коэффициента пропускания продолжала нарастать более чем 1000 секунд.

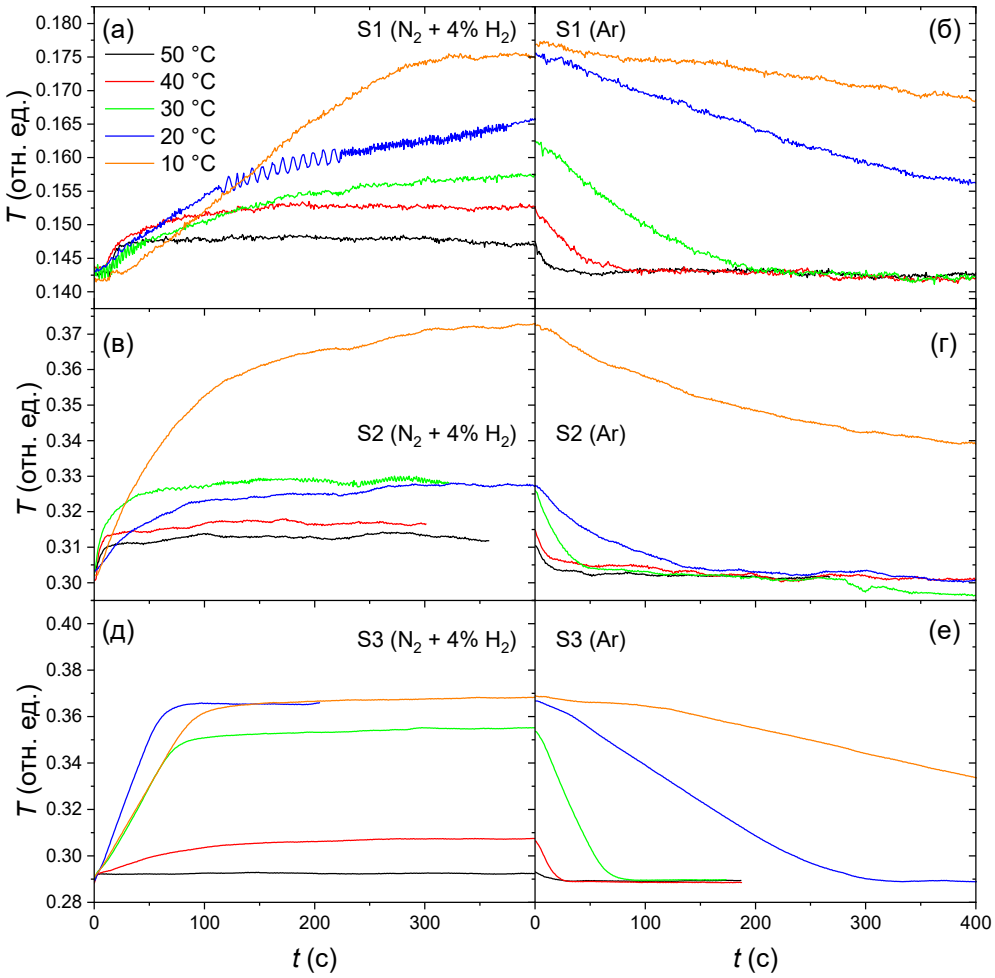


Рис. 2. Временные зависимости коэффициента пропускания образцов при смене атмосферы в ячейке для избранных температур. На левых панелях представлены кинетики оптического пропускания пленок при сорбции водорода в процессе напуска газовой смеси H_2/N_2 со стартовой атмосферы Ar, на правых – в процессе десорбции при обратной смене газовой среды. На панелях (а) и (б) представлены результаты для эпитаксиальной сплошной пленки палладия; (в) и (г) – поликристаллической сплошной пленки; (д) и (е) – пленки с островковой морфологией

На рисунке 3 представлены температурные зависимости амплитуды относительного изменения прозрачности $\Delta T_{max}/T_0$, определяющей чувствительность сенсорного слоя к присутствию водорода. На графиках приведены значения только для тех температур, при которых за время экспозиции (1400 с) было достигнуто состояние равновесия. Как было отмечено ранее, замедление кинетики сорбции при низких температурах не позволяло системе выйти на стационарный режим в рамках заданного временного окна при температурах ниже +15℃ для сплошных пленок и ниже 0℃ для островковых структур.

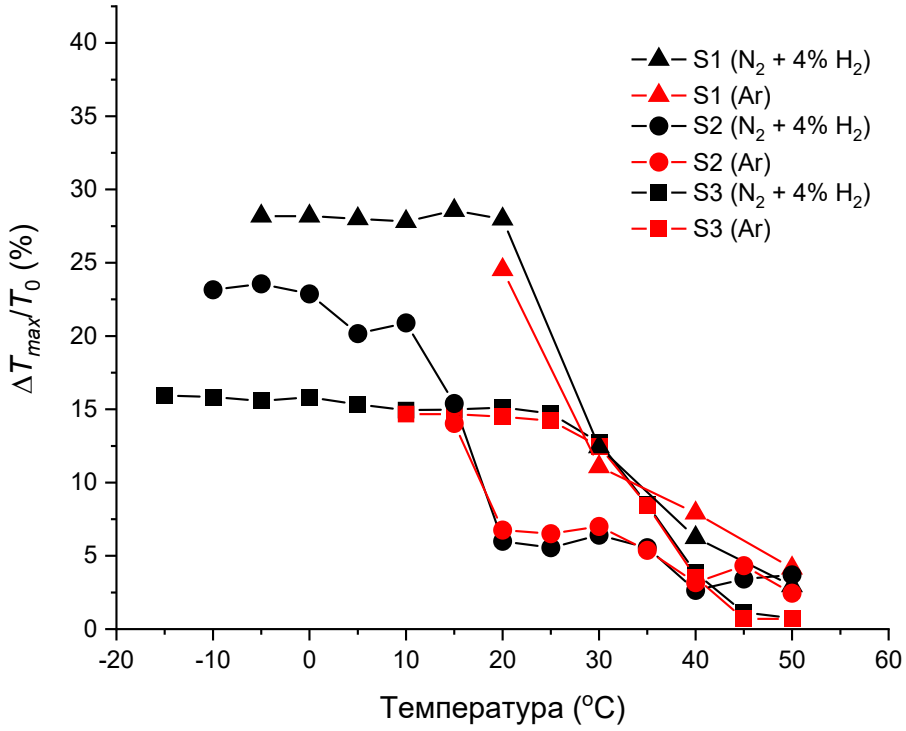


Рис. 3. Зависимости амплитуды оптического отклика от температуры для палладиевых пленок с различной морфологией. Черным цветом показаны данные для пленок при насыщении водородом, красным – при высвобождении водорода в атмосфере аргона. Образцы обозначены маркерами: треугольники – S1 (монокристаллическая эпитаксиальная пленка), круги – S2 (поликристаллическая), квадраты – S3 (островковая)

Для всех исследованных в данной работе пленок характерно возрастание амплитуды оптического отклика при охлаждении. С повышением температуры величина изменения коэффициента пропускания всех образцов резко снижается, стремясь к минимальным значениям (менее 3–5 %). Для поликристаллической пленки такой переход наблюдается в диапазоне температур 10-20 ℃, для островковой структуры – 30-40 ℃, для эпитаксиальной пленки – 20-50 ℃.

Для оценки скорости отклика оптического пропускания тонких пленок палладия в качестве чувствительных элементов датчиков на водород, было рассчитано время отклика τ_{90H} при разных температурах, за которые достигается 90%-й уровень от амплитуды изменения коэффициента пропускания после смены газа в ячейке с образцом. На рисунке 4 представлены температурные зависимости этого показателя. Измерение величины τ_{90H} выполнялось путем аппроксимации нелинейного участка кинетической кривой

коэффициента пропускания образцов экспоненциальной функцией. Использование такого подхода позволило найти τ_{90H} в диапазоне температур, при которых состояние равновесия за время экспозиции не было достигнуто. Для всех пленок наблюдалась схожая зависимость времени отклика от температуры. τ_{90H} имеет минимальные значения порядка десятков секунд при температурах больше 40°C. При понижении температуры в диапазоне значений, соответствующих резкому росту амплитуды отклика $\Delta T_{max}/T_0$ (Рис.3), происходит повышение τ_{90H} до ~150 с для островковой пленки и порядка сотен секунд для эпитаксиальной и поликристаллической пленок. При движении от высоких температур к концу температурного диапазона роста $\Delta T_{max}/T_0$, время отклика уменьшается в разы, но дальнейшее понижение температуры приводит к монотонному увеличению τ_{90H} до значений выше тысячи секунд. По рисунку 4 можно сделать вывод, что островковая пленка наиболее быстро откликается на водород в бóльшей части всего диапазона температур, а медленнее всего – эпитаксиальная.

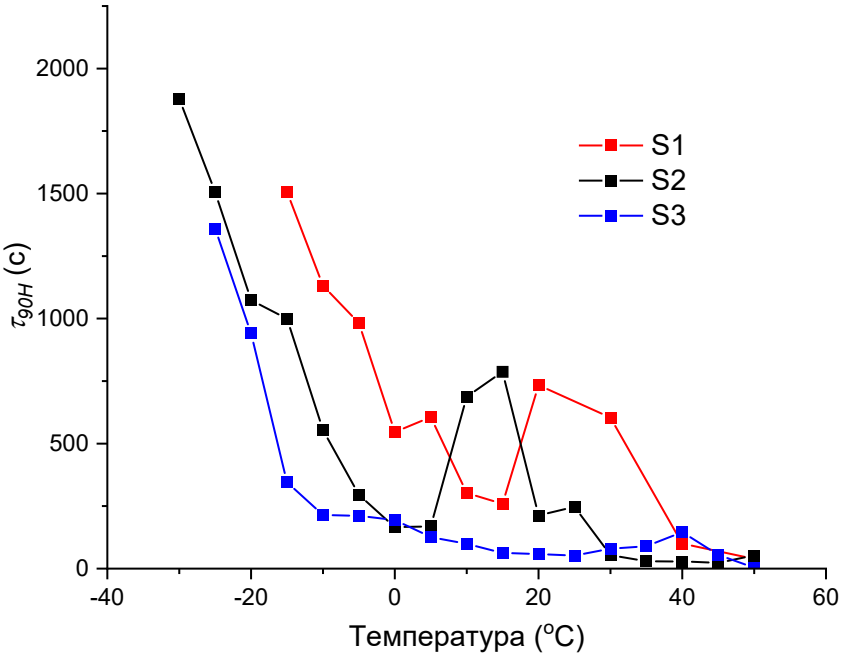


Рис. 4. Температурные зависимости времени отклика τ_{90H} образцов на водород. Красная кривая соответствует образцу S1, черная – S2, синяя – S3

Аналогичным образом было рассчитано характерное время восстановления свойств τ_{90A} пленок после смены газа в ячейке с водород-азотной смеси на аргон. Температурные зависимости этого показателя образцов представлены на рисунке 5. Для всех пленок с понижением температуры τ_{90A} монотонно растет со значений десятков секунд при температурах больше 40°C до тысяч секунд при температурах ниже 5°C. Важно указать, что в терминах скорости процесса, поликристаллическая и островковая пленки имеют соизмеримую скорость восстановления свойств и эта скорость кратно выше таковой для эпитаксиальной пленки.

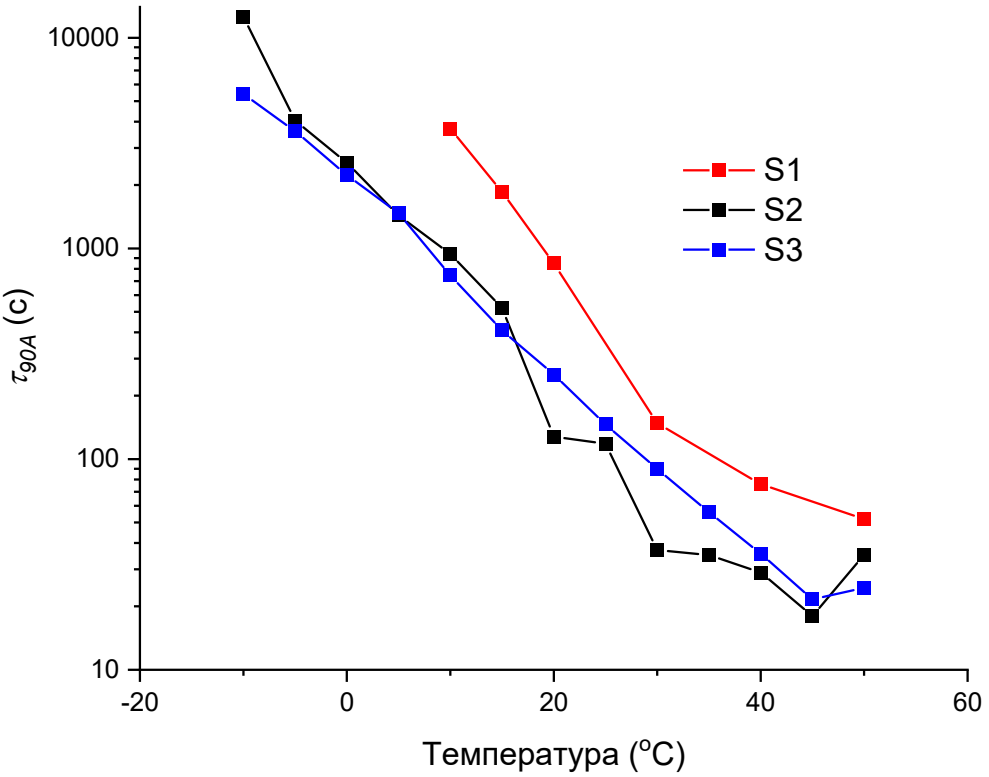


Рис. 5. Зависимость времени восстановления от температуры τ_{90A} образцов после смены газа в ячейке с водород-азотной смеси на аргон.
Красная кривая соответствует образцу S1, черная – S2, синяя – S3

Кинетика десорбции по характеру отличается от кинетики насыщения водородом: чем ниже температура, тем больше время десорбции превышает время для насыщения. При температурах ниже 10°C время десорбции возрастают настолько, что при отрицательных температурах по Цельсию достижение состояния пленок палладия, свободных от водорода, требует временны́х затрат, измеряемых часами.

Обсуждение

Исследование структуры осажденных пленок методом дифракции медленных электронов *in situ* в вакуумной камере показало, что осажденная 3-х стадийным методом пленка палладия S1 является монокристаллической эпитаксиальной, тогда как пленки S2 и S3, осажденные на сапфировую подложку, оказались поликристаллическими. Исследование поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии показало существенные различия в морфологии образцов. Монокристаллическая пленка имела гладкую поверхность с малой шероховатостью, сопоставимой с шероховатостью исходной подложки, поликристаллическая пленка имела зернистую поверхность со средним размером зерна около 100 нм, а островковая пленка состояла из островков палладия со средним размером около 150 нм (см. Рис. 1).

Измерение спектров оптического пропускания показало, что для всех трех образцов S1-S3 наблюдается изменение оптической прозрачности при их нагружении водородом (продувка измерительной ячейки смесью 4 об.% H_2 в азоте), см. Рис. 2. Причем амплитуда этого изменения оказалась максимальной при низкой температуре также для всех трех образцов, достигая величин ~ 27% для эпитаксиального образца S1, 20-23% для поликристаллического сплошного образца S2 и 15-16% для островкового образца S3

(Рис. 3). С повышением температуры от +10°C до +50°C величина изменения коэффициента пропускания всех образцов уменьшалась неравномерно до 3-5% с довольно резким падением в интервале температур 10-20°C для поликристаллической пленки S2, в интервале температур 30-40°C для островковой пленки S3 и в интервале температур 25-50°C для эпитаксиальной пленки S1 (см. обсуждение такого поведения ниже).

Что оказалось действительно кардинально различным для трех исследованных образцов, так это скорость изменения оптического пропускания при нагружении водородом (Рис. 4). Скорость отклика оптического пропускания характеризовалась нами временем τ_{90H}, за которое изменение пропускания происходит на 90% от максимального значения (амплитуды). Начнем с того, что при отрицательных температурах по Цельсию, τ_{90H} для эпитаксиальной пленки S1 было примерно в полтора раза больше, чем для поликристаллической S2, и примерно в 5 раз больше, чем для островковой S3. В терминах скорости процесса, эпитаксиальная пленка реагировала на появление водорода в ее окружении медленнее всего.

С ростом температуры, время реакции τ_{90H} довольно быстро падает к положительным температурам по Цельсию, уменьшаясь до 20-30 сек в температурном интервале +20-40°C для разных пленок. Однако, для пленки островковой морфологии S3 температурная зависимость монотонная в большей части полного диапазона температур с увеличением τ_{90H} почти в 3 раза в интервале +30-45°C; поликристаллическая пленка S2 имеет сильно выраженное немонотонное увеличение времени τ_{90H} (замедление реакции на водород примерно в 4 раза) в температурном интервале 5-20°C, а эпитаксиальная пленка S1 – немного меньшее по величине немонотонное увеличение времени τ_{90H} в температурном интервале 15-35°C. Эти температурные интервалы немонотонного поведения коррелируют с температурными интервалами резкого падения амплитуды оптического отклика от температуры на рисунке 3. Как это отмечалось в работах [29,31], резкие изменения в характере и временном масштабе модификации оптических свойств происходят из-за перехода палладия в смешанную α+β фазу бинарной системы Pd-H при поглощении водорода. Так как морфология пленок (то ли кристаллически совершенная малодефектная, то ли нанокристаллическая с плотной сеткой межзеренных границ) может сильно влиять на диффузию водорода через поверхность и по объему пленки, температуры начала образования фазы гидрида палладия и ее распространения на всю толщину пленок могут различаться на 5-15°C для пленок различной морфологии.

Аналогичный подход применяется и к характеризации процесса восстановления состояния пленки (десорбции водорода) после устранения водорода из окружающей пленку атмосферы (продувки измерительной ячейки чистым аргоном в нашем случае). Скорость восстановления оценивается по характерному времени τ_{90A} восстановления оптического пропускания пленки на 90% после смены газа в ячейке с водород-азотной смеси на аргон. Рисунок 5 показывает зависимость времени восстановления τ_{90A} для всех трех пленок, из которой видно, что десорбция водорода занимает время от нескольких тысяч секунд при температурах порядка -10°C до 18-15 секунд при температурах выше +40°C. В целом, температурная зависимость для всех трех пленок монотонная. Однако, существенно, что пленки с зернистой нанокристаллической S2 и островковой S3 структурами показывают систематически и кратно меньшее время освобождения от водорода по сравнению с монокристаллической пленкой S1. Таким образом, кристаллическое несовершенство пленок облегчает не только вхождение водорода в объем пленки с образованием метастабильного гидрида, но также способствует значительно более быстрому освобождению гидрированных пленок палладия от водорода (релаксацию к состоянию чистого металлического палладия) в безводородной атмосфере.

Большая разница в кинетике и амплитуде изменения оптических свойств тонких пленок палладия различной морфологии при их наводороживании несомненно связаны с влиянием структурных дефектов и межзеренных границ, что было отмечено в детальных

работах, посвященных этому вопросу [32,33]. Предложенные в них механизмы проникновения водорода в палладиевую пленку (см., например, Рис. 1 и его обсуждение в обзорной работе [33]) были использованы далее для интерпретации результатов экспериментов по взаимодействию водорода с пленками палладия, полученными применением различных технологий осаждения в различных условиях (таких как тип и температура подложки, а также скорость осаждения) [16,17, 34]. В результате были сделаны выводы, что в нанокристаллических пленках со столбчатой наноструктурой водород при низких концентрациях ($H/Pd \leq 0.01$) преимущественно заполняет дефекты с открытым объемом на границах зерен и вблизи них [34]. Эти границы зерен и вакансии атомов палладия действуют как глубокие ловушки из-за более высокой энергии связи (0.2–0.5 эВ) по сравнению с узлами кристаллической решетки [32-34]. В результате, адсорбция и десорбция водорода происходит медленнее у пленок с гранулярной морфологией, несмотря на более развитую поверхность соприкосновения с водородом [17]. В то же время, пленки с крупными кристаллитами или эпитаксиальные пленки, в которых мала доля межзеренных границ, позволяют водороду более равномерно распределяться по междоузельным позициям, увеличивая долю гидрида палладия, что приводит к бóльшей амплитуде реакции физических свойств пленок (электросопротивления, коэффициентов оптического прохождения и отражения) на контакт с водородом [8,21,23,31]. Таким образом, оптимизация границ зерен является ключевым фактором для достижения баланса между чувствительностью, стабильностью и кинетикой отклика [31]. Интерпретация результатов наших измерений требует большей осведомленности о наноструктуре наших пленок, что будет предметом дальнейших исследований.

Заключение

Синтезированы тонкие пленки палладия одинаковой номинальной толщины 10 нм, но разной морфологии и структуры: гладкая монокристаллическая, сплошная поликристаллическая и островковая пленки. Выполнены исследования кинетики изменения оптического пропускания этих пленок при продувке смесью 4 об.% водорода в азоте в температурном диапазоне –30 – +50°С. В этом же температурном диапазоне промерена кинетика освобождения пленок от водорода после продувки измерительной ячейки аргоном.

Установлено, что максимальное изменение коэффициента оптического прохождения при нагружении водородной смесью составляет от 16% для островковой до 27% для эпитаксиальной пленки при отрицательных температурах по Цельсию. На верхнем пределе температуры, величина изменения оптической прозрачности составляет 3-5% при +40°С. Скорость же изменения оптического пропускания имеет тенденцию, обратную его максимальному значению, однако, монотонную для пленок островковой морфологии в значительной части температурного диапазона (-30 - +25°С) и немонотонную в диапазонах температур +5-20°С для сплошной поликристаллической, +15-35°С для эпитаксиальной и +30 - 45°С для островковой. Причем островковая пленка имеет более быструю кинетику наводораживания практически во всем температурном диапазоне.

Кинетика десорбции водорода в атмосфере аргона у всех пленок монотонная с укорочением времени релаксации до 18-25 с при температурах +40°С и выше. При этом островковая и поликристаллическая пленки показывают скорость освобождения от водорода в несколько раз больше, чем эпитаксиальная пленка.

Наше исследование показывает, что в свете приложений для детектирования водорода – водородных сенсоров – островковая пленка является предпочтительной по совокупности следующих наблюдений:

- время отклика на помещение в водородсодержащую атмосферу у пленки с островковой морфологией преимущественно меньше, чем у сплошной поликристаллической или эпитаксиальной пленок;

- температурная зависимость времени отклика на помещение в водородсодержащую атмосферу у пленки с островковой морфологией почти монотонная, что облегчает учет и исключение влияния температурных дрейфов на показания сенсора;

- время десорбции водорода в безводородной атмосфере у островковой и поликристаллической пленок примерно одинаково и в несколько раз короче, чем таковое у эпитаксиальной пленки.

Не самый большой диапазон изменения оптического пропускания островковой пленки палладия от 16% до 3-5% в температурном диапазоне -15 – 40°C не является препятствием для современных микропроцессорных систем детектирования, усиления и оцифровки сигналов, а вместо детектирования абсолютной величины изменения оптического пропускания на 90%, что занимает несколько десятков секунд, можно детектировать производную изменения пропускания по времени, применив модуляционную схему и синхронное детектирование. Регистрация производной позволяет увеличить быстродействие сенсора примерно на порядок.

Результаты настоящей работы показывают, что тонкие металлические пленки палладия островковой морфологии имеют предпочтительные характеристики для конструирования оптоэлектронных сенсоров водорода, однако вопрос долговременной стабильности характеристик требует дополнительного исследования.

Дополнительные материалы

Личный вклад авторов. Концепция — Р.Ю. и Л.Т.; методология — Р.Ю.; приготовление образцов — И.Я., А.Г., оптические измерения — Р.Ю., А.П., Б.Б., Э.А.; валидация — Р.Ю., А.П. и Б.Б.; формальный анализ — А.П., Б.Б.; АФМ исследование — А.Р.; ресурсы — Р.Ю., Л.Т.; написание — оригинальный черновик — А.П.; написание — рецензирование и редактирование — Л.Т., Р.Ю.; визуализация — А.П., Р.Ю.; административное управление проектом — Л.Т.; привлечение финансирования — Л.Т. Все авторы прочитали и согласны с опубликованной версией рукописи.

Финансирование. Работа выполнена за счет предоставленного в 2025 году Фондом науки и технологий Республики Татарстан гранта №35 на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Этические требования. Не применяется.

Заявление об информированном согласии. Не применяется.

Заявление о доступности данных: Данные, подтверждающие результаты данного исследования, доступны у контактного автора по обоснованному запросу.

Список литературы

1. Водород – топливо будущего: аналитический обзор / Р. С. Яруллин, О. В. Угрюмов, С. И. Васюков, В. Э. Ткачева. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2018. – 544 с.

2. Митрова, Т. Водородная экономика – путь к низкоуглеродному развитию / Т. Митрова, Ю. Мельников, Д. Чугунов. – Москва : Центр энергетики Московской школы управления СКОЛКОВО, 2019. – 62 с. – Текст: электронный.
3. Jeon J. Recent progress in hydrogen flammability prediction for the safe energy systems / J. Jeon, S. J. Kim. // Energies. – 2020. – Vol. 13, № 23. – P. 6263.
4. Hübert, T. Sensors for safety and process control in hydrogen technologies / T. Hübert, L. Boon-Brett, W. Buttner. – Boca Raton ; London ; New York : CRC Press, 2016. – URL: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.042 (дата обращения: 31.05.2026).
5. Filippov S. P. Hydrogen energy: Development prospects and materials / S. P. Filippov, A. B. Yaroslavtsev. – Текст : электронный // Russian Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 90, № 6. – P. 627–643.
6. Hübert T. Hydrogen sensors – A review / T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – Vol. 157. – P. 329–352.
7. Lewis, F. A. The Palladium Hydrogen System / F. A. Lewis. – New York: Academic, 1967.
8. Toksha B. Hydrogen Sensing with Palladium-Based Materials: Mechanisms, Challenges, and Opportunities / B. Toksha, P. Gupta, M. Rahaman // Chem. Asian J. – 2024. – Vol. 19. – P.e202400127. – URL: https://doi.org/10.1002/asia.202400127 (дата обращения: 31.05.2026).
9. Kafil B. Review of noble metal and metal-oxide-semiconductor based chemiresistive hydrogen sensors / V. Kafil, B. Sreenan, M. Hadj-Nacer [et al.] // Sens. Actuators A: Phys. – 2024. – Vol. 373. – P. 115440. – URL: https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115440 (дата обращения: 31.05.2026).
10. Wadell C. Plasmonic hydrogen sensing with nanostructured metal hydrides / C. Wadell, S. Syrenova, C. Langhammer. – Текст : электронный // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – P. 11925.
11. Mohan G. Hydrogen-modulated magnetism in palladium-based nanostructures for sensing and reversible control of spintronic devices / G. Mohan, N. N. Gopakumar, M. H. Hsu et al. – Текст: электронный // J. Phys.: Mater. – 2025. – Vol. 8, № 4. – P. 042003. – URL: https://doi.org/10.1088/2515-7639/ae1062 (дата обращения: 31.05.2026).
12. Nugroho F. A. A. Metal–polymer hybrid nanomaterials for plasmonic ultrafast hydrogen detection / F. A. A. Nugroho et al. – Текст: электронный // Nature Materials. – 2019. – Vol. 18, № 5. – P. 489–495.
13. Darmadi I. High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors—current limitations and strategies for their mitigation / I. Darmadi, F. A. A. Nugroho, C. Langhammer// ACS Sens. – 2020. – Vol. 5, № 11. – P. 3306–3327. – URL: https://doi.org/10.1021/acssensors.0c02019 (дата обращения: 31.05.2026).
14. Kim K. H. Long-term reliable wireless H_2 gas sensor via repeatable thermal refreshing of palladium nanowire / K. H. Kim et al. // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15, № 1. – P. 8761.
15. Wang B. Recent advances and challenges of nanomaterials-based hydrogen sensors / B. Wang, L. Sun, M. Schneider-Ramelow et al.// Micromachines. – 2021. – Vol. 12, № 11. – P. 1429. – URL: https://doi.org/10.3390/mi12111429 (дата обращения: 31.05.2026).
16. Krishna Kumar M. Structural, morphological and hydrogen sensing studies on pulsed laser deposited nanostructured palladium thin films / M. Krishna Kumar, M. S. Ramachandra Rao, S. Ramaprabhu // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – Vol. 39, № 13. – P. 2791–2795. – URL: https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/13/023 (дата обращения: 31.05.2026).
17. RaviPrakash J. Hydrogen sensors: Role of palladium thin film morphology / J. RaviPrakash, A. H. McDanial, M. Horn et al. // Sens. Actuators B: Chem. – 2007. – Vol. 120, № 2. – P. 439–446. – URL: https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.02.050 (дата обращения: 31.05.2026).

18. Noh H.-J. Complex behavior of hydrogen sensor using nanoporous palladium film prepared by evaporation / H.-J. Noh, H.-J. Kim, Y. M. Park et al. // Appl. Surf. Sci. – 2019. – Vol. 480. – P. 52–56. – URL: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.088 (дата обращения: 31.05.2026).
19. Hu Y. Rapid response hydrogen sensor based on nanoporous Pd thin films / Y. Hu, J. Lei, Z. Wang et al. – Текст : электронный // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, №25. – P. 10986–10990. – URL: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.101 (дата обращения: 31.05.2026).
20. Liang J. Magnetron sputtering enabled sustainable synthesis of nanomaterials for energy electrocatalysis / J. Liang et al. // Green Chemistry. – 2021. – Vol. 23, № 8. – P. 2834–2867.
21. Sousanis A. Thin film and nanostructured Pd-based materials for optical H_2 sensors: A Review / A. Sousanis, G. Biskos // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, № 11.– P. 3100. – URL: https://doi.org/10.3390/nano11113100 (дата обращения: 31.05.2026).
22. Shen C. Review of the status and prospects of fiber optic hydrogen sensing technology / C. Shen, Z. Xie, Z. Huang [et al.] // Chemosensors. – 2023. – Vol. 11, № 9. – P. 473. – URL: https://doi.org/10.3390/chemosensors11090473 (дата обращения: 31.05.2026).
23. Jiao Y. Grain structure regulation: A novel approach to enhance the sensitivity and baseline stability of palladium thin film resistive hydrogen sensors / Y. Jiao, W. Chen, Z. Qiaogen, Z. Pei // Int. J. Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 143. – P. 276–285. – URL: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.06.005 (дата обращения: 31.05.2026).
24. Knabl F. Short-Time Magnetron Sputtering for the Development of Carbon–Palladium Nanocomposites / F. Knabl et al. // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14, № 2. – P. 164.
25. Khanuja M. Hydrogen induced lattice expansion and crystallinity degradation in palladium nanoparticles: Effect of hydrogen concentration, pressure, and temperature / M. Khanuja et al. // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106, № 9. – P. 093515.
26. Шутаев В. А. Влияние водорода на оптическую прозрачность слоев палладия / В. А. Шутаев, Е. А. Гребенщикова, В. Г. Сидоров, Ю. П. Яковлев // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 5. – С. 603–606. – URL: http://doi.org/10.21883/OS.2020.05.49316.276-19 (дата обращения: 31.05.2026).
27. Шутаев В. А. Оптические и структурные свойства нанопленок палладия в атмосфере водорода / В. А. Шутаев, В. А. Матвеев, Е. А. Гребенщикова [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129, № 9. – С. 1183–1187. – URL: http://doi.org/10.21883/OS.2021.09.51348.1963-21 (дата обращения: 31.05.2026).
28. Verma N. The role of the substrate on the mechanical and thermal stability of Pd thin films during hydrogen (de) sorption / N. Verma et al.// International Journal of Hydrogen Energy.– 2021. – Vol. 46, № 5. – P. 4137–4153.
29. Шутаев В.А. Кинетика изменения оптической прозрачности нанопленок палладия при взаимодействии с водородом / В.А. Шутаев, Е.А. Гребенщикова, В.А. Матвеев, Н.Н. Губанова, Ю.П. Яковлев // Оптика и спектроскопия. - 2023. - Т. 131, № 3. - С. 419–423. https://doi.org/10.21883/OS.2023.03.55393.4368-22.
30. Esmaeili A. Epitaxial growth of $Pd_{1-x}Fe_x$ films on MgO single-crystal substrate / A. Esmaeili, I. V. Yanilkin, A. I. Gumarov et al. // Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 669. – P. 338–344. – URL: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.015 (дата обращения: 31.05.2026).
31. Avila J.I. Optical properties of Pd thin films exposed to hydrogen studied by transmittance and reflectance spectroscopy / J.I. Avila, R.J. Matelon, R. Trabol, M. Favre, D. Lederman // J. Appl. Phys. 2010. – V. 107, No 2. – 023504. http://dx.doi.org/10.1063/1.3272047
32. Pundt A. Hydrogen in nano-sized metals / A. Pundt // Adv. Eng. Mater. – 2004 – V. 6, No 1-2. – P. 11-21. DOI: 10.1002/adem.200300557.
33. Pundt A. Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects / A. Pundt, R. Kirchheim // Annu. Rev. Mater. Res. –2006. – V. 36. – P. 555–608. DOI: 10.1146/annurev.matsci.36.090804.094451.

34. Čížek J. Hydrogen Interaction with Defects in Nanocrystalline, Polycrystalline and Epitaxial Pd Films / J. Čížek, O. Melikhova, M. Vlček et al. // J. Nano Res. – 2014. –V. 26. – P. 123-133. DOI:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.26.123.

INFLUENCE OF THE MORPHOLOGY OF PALLADIUM THIN FILMS ON THE KINETICS OF THEIR OPTICAL TRANSPARENCY CHANGES DURING INTERACTION WITH HYDROGEN

B.R. Bulyakov[1,2], I.V. Yanilkin[1,2], A.V. Petrov[1,2], A.I. Gumarov[1,2], A.M. Rogov[1], E.M. Akhmetova[1,2], R.V. Yusupov[1,2], L.R. Tagirov[2,3]

[1] Institute of Physics, Kazan (Volga region) Federal University
18, Kremlevskaya str., Kazan, 420008, Russian Federation

[2] Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research
36A, Levobulachnaya str., Kazan, 420111, Russian Federation

[3] Zavoisky Physical-Technical Institute of Kazan FRC of RAS
10/7, Sibirskiy trakt, Kazan, 420029, Russian Federation

Abstract. This article presents the results of a comparative study of the kinetics of optical transmittance changes in palladium thin films of varying morphologies exposed to a hydrogen-containing atmosphere. The aim of this study is to determine the potential for using these films as sensitive elements in hydrogen sensors. The films fabricated in this study consisted of palladium layers with a nominal thickness of 10 nm. The deposition conditions ensured the formation of a continuous single-crystal epitaxial film on an MgO (001) substrate, a polycrystalline film with a granular structure, and a film with an island morphology on Al2O3 (0001) substrates. A relationship was established between the nature of the kinetics, amplitude, and rate of change in transmittance of the samples at a given hydrogen content in the gas mixture, the film morphology, and temperature. The origin of the observed differences is discussed.

Keywords: palladium hydrogen sensors, nanometer palladium thin films, kinetic characteristics of hydrogen sensor, optical transmittance, single-crystal film, polycrystalline film, island film.

Статья представлена в редакцию 02 июня 2026 г.