

К ВОПРОСУ О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В АМОРФНЫХ ПЛЁНКАХ ВИСМУТ-ВОДОРОД

В.М. Кузьменко, А.Н. Владычкин

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
г. Харьков, Украина, тел.(057)62-91-50

Подтверждено обнаруженное ранее существование в пересыщенных водородом аморфных плёнках висмута высокорезистивной новой фазы $a'-Bi(H)$ и её превращение при $T \approx 5K$ в фазу $a-Bi(H)$. Показано, что переход $a'-Bi(H) \rightarrow a-Bi(H)$ является фазовым переходом 1-го рода в аморфном состоянии вещества. Он происходит с выделением скрытой теплоты и изменением удельного объема.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе неоднократно рассматривался (и теоретически [1,2], и экспериментально [3-6]) вопрос о возможности полиморфного перехода из одной аморфной фазы в другую, сопровождаемого изменением структурного ближнего порядка и ряда физических свойств. Наиболее убедительным, на наш взгляд, экспериментальным доказательством существования полиаморфизма является существование двух фаз аморфного льда (с плотностями 0,94 и 1,19 г/см³ [3]) и фазового перехода 1-го рода между ними. В аморфных *Si* и *Ge* при давлениях ≈ 10 и 6 ГПа соответственно наблюдались фазовые переходы полупроводник-металл [4]. Электросопротивление в процессе этого перехода уменьшалось в $\sim 10^6$ раз. Причём, в *Si* переход является обратимым. Наблюдались аморфные фазы с различным ближним порядком в селене [5], боре [6] и других веществах.

В 1982 г. было показано [7], что плёнки висмута, полученные конденсацией на охлаждаемую жидким гелием подложку в атмосфере водорода (при давлении $p > 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) и потому пересыщенные водородом, образуют аморфную фазу $a'-Bi(H)$. При $T \approx 5K$ необратимо происходит переход $a'-Bi(H) \rightarrow a-Bi(H)$ ¹ из одной аморфной фазы в другую. Этот переход сопровождается резким (во много раз) уменьшением удельного электросопротивления (ρ), существенным увеличением температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) и изменением координационного числа в 1-й координационной сфере от $\approx 7,2$ до $\approx 5,8$ [8]. Испарение висмута при давлении H_2 в интервале $6,67 \cdot 10^{-4} < p < 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па приводило к образованию конденсата *Bi-H* со свойствами, лишь количественно отличающимися от свойств чистых аморфных плёнок висмута ($a-Bi$).

Целью настоящей работы было проверить существование аморфной фазы $a'-Bi(H)$ в более чистых вакуумных условиях получения плёнок и выявить дополнительные сведения, характеризующие

физическую природу и род перехода $a'-Bi(H) \rightarrow a-Bi(H)$.

1. МЕТОДИКА

Методика низкотемпературной конденсации плёнок металл-водород в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-10}$ Па по всем компонентам воздуха, кроме водорода) подробно описана ранее [9]. Для понимания некоторых методических особенностей, связанных с возможностью получения сильно пересыщенных водородом металлических плёнок, кратко повторим детали методики [9].

Основой прибора является стеклянная ампула (рис. 1,а), в которой происходит испарение и конденсация исследуемого металла. В плоскую полированную подложку 4, которая является дном стакана 3, вварены вводы 1 из платиновой проволоки, служащие для электрических измерений сконденсированного на подложке металлического слоя. В нижней части ампулы в стекло вварены платиновые проволочки 9 для крепления вольфрамовых испарителей 7 и подвода к ним электрического тока.

Перед каждым экспериментом ампула, разрезанная по линии сс, тщательно мылась и сушилась. Затем на подложку одевалась маска 5 с вырезами для получения плёнки нужной геометрии (см. рис. 1,б) и монтировались вольфрамовые испарители с помещёнными в них навесками металла. Смонтированная ампула сваривалась по линии разреза сс и через стеклянный переходник подсоединялась к вакуумной установке для откачки. После откачки до $p \approx 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па ампула заполнялась до атмосферного давления газообразным водородом (из сосуда дьюара с жидким водородом), герметически заваривалась газовой горелкой по линии *dd* и монтировалась в криостате. При заливке в криостат жидкого гелия водород конденсировался в хвостовике ампулы (район *dd*), который охлаждался гелием в первую очередь. Температура здесь сохранялась $\approx 4,2$ К в течение всего процесса получения плёнок. Давление водорода в ампуле соответствует упругости пара над твёрдым водородом при $T \approx 4,2$ К и составляет $\approx 4,67 \cdot 10^{-5}$ Па. Средняя температура плёнок *Bi-H* в процессе их конденсации на стеклянную подложку,

¹ В [7] обозначения фаз отличаются от принятых в настоящей работе.

охлаждаемую жидким гелием, постоянно присутствующим в стакане ампулы, не превышала 4,5 К.

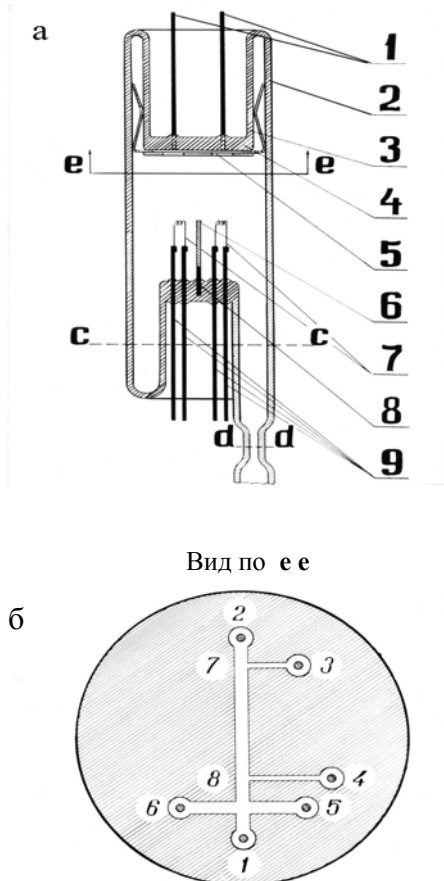


Рис. 1. Схема рабочей ампулы для получения и исследования плёнок а: 1 - платиновые вводы для электрических измерений; 2 - корпус; 3 - стакан; 4 - полированная подложка; 5 - маска для получения плёнки нужной геометрии; 6 - разделительный экран; 7 - вольфрамовые испарители; 8 - платиновый провод для крепления разделительного экрана; 9 - платиновые вводы для крепления испарителей и подвода к ним тока; б - вид маски по e-e

Отношение числа атомов водорода (n') к числу атомов Bi (n) в полученных плёнках оценивалось по формуле [10]:

$$\frac{n'}{n} = 4,365 \cdot 10^{-4} \frac{M}{\delta} (M'T)^{-1/2} \frac{p}{v} \gamma, \quad (1)$$

где M и M' - молярные массы Bi и H соответственно; δ - плотность плёнки; p - давление водорода, Па; v - скорость конденсации Bi , см/с; γ - коэффициент прилипания водорода (при $T=4,5$ К. $\gamma \approx 0,02$ [11]). Описанным выше

способом (условно назовём его методом А) получены плёнки, содержащие < 50 ат. % водорода.

Существенно большая концентрация водорода в плёнках достигнута путём направленного первоочередного охлаждения при заливке гелия не хвостовика (как в методе А), а стенок ампулы (на уровне испарителей и подложки). Именно здесь конденсировался весь газообразный водород, находящийся в ампуле. В этом случае кроме механизма образования сплава $Bi-H$, описанного в методе А, появляется дополнительный источник водорода: испаряющиеся атомы висмута, попадаая на стенки ампулы и подложку, вызывают сублимацию сконденсированных на них молекул водорода с последующим их криозахватом поступающими на подложку атомами Bi . Энергия испаренных атомов, осаждающихся на подложке, составляет $\sim k_B T_u$ (где k_B - постоянная Больцмана, а T_u - температура испарения вещества). Если принять $T \approx 900$ К для Bi и ≈ 5 К [12] для твёрдого водорода, то каждый атом Bi , сконденсированный на слой твёрдого водорода, может испарить ~ 180 молекул водорода. Этот способ получения сплава висмут-водород назовём методом Б. К сожалению, этот метод не даёт возможности количественно оценить концентрацию водорода в плёнках.

Как отмечалось выше, для получения плёнки нужной геометрии на подложку 4 одевалась маска 5 из нержавеющей стали. На рис. 1,б показана маска для измерений электросопротивления плёнок четырёхзондовым методом и исследования возможности реализации в них лавинной (взрывной) кристаллизации (ЛК) [13]. Здесь 1,2 - токовые контакты; 3,4 - потенциальные; между контактами 5 и 6 пропускался импульс постоянного тока длительностью 10...100 мкс для инициирования в плёнке ЛК; 7-8 - участок плёнки, постоянно контролируемый потенциометром или осциллографом. Для исследования электросопротивления плёнок в районе температур 4,2...300 К применялся метод «перевернутого дьюара»: ампула накрывалась дьюаровским сосудом и с помощью печки, намотанной на корпус ампулы, регулировалась температура подложки. Температура (в интервале 4,2...300 К) измерялась с помощью платинового термометра сопротивления, помещенного в стакан 3 ампулы. Температура подложки (T_n) во время конденсации Bi поддерживалась $\approx 4,5$ К (в методе А) и $\approx 2,5$ К или $\approx 4,5$ К (в методе Б). Скорость конденсации висмута составляла 0,04...0,06 нм/с (для метода А) и 0,1...0,5 нм/с (для метода Б).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При содержании водорода до 50 ат. % (оценка по формуле (1)) электрические свойства (ρ, T_c) и параметры стабильности исследованных плёнок меняются несущественно по сравнению с чистыми аморфными плёнками Bi такой же толщины (табл. 1).

При концентрации водорода >50 ат. % подтверждено образование аморфной фазы $a'-Bi(H)$, обнаруженной ранее [7,8], и её стремительное превращение при $T \approx 5$ К в фазу

$a-Bi(H)$, качественно аналогичную по свойствам чистому аморфному Bi .

Таблица 1

Электронные свойства и параметры стабильности чистых аморфных плёнок Bi и плёнок $Bi-H$, содержащих 35...50 ат. % водорода

Пленки	ρ , мкОм.см	T_c , К	ΔT_c , К	$T_{a \rightarrow k}$, К	$d_{кр.}$, нм	U_ϕ м/с
Bi	142 (15)	6 (10)	$<0,1$	15 (6)	45 (8)	18,5 (4)
$Bi-H$	156 (7)	5,9 (5)	$\sim 0,1$	16 (5)	50 (6)	15,3 (3)

Примечание. $T_{a \rightarrow k}$ - кинетическая температура кристаллизации, $d_{кр.}$ - критическая толщина, при достижении которой спонтанно возникает ЛК, U_ϕ - скорость фронта ЛК. Толщина плёнок 30...40 нм. Приведены средние значения (с разбросом ± 10 %) для плёнок, количество которых указано в скобках.

Этот переход (как и в работах [7,8]) сопровождается резким уменьшением удельного электросопротивления и ростом температуры перехода в сверхпроводящее состояние. На рис. 2 представлена зависимость $\rho(T)$ для пересыщенной водородом плёнки Bi толщиной $d \approx 5$ нм, полученной методом Б при $T \approx 2,5$ К. Необратимое резкое уменьшение ρ при $T \approx 5,3$ К соответствует фазовому переходу $a'-Bi(H) \rightarrow a-Bi(H)$. Кривые сверхпроводящего перехода для этой плёнки в фазовых состояниях $a'-Bi(H)$ и $a-Bi(H)$ показаны на рис. 3 (кривые 1 и 2

соответственно). Для сравнения приведена кривая сверхпроводящего перехода для чистой аморфной плёнки висмута такой же толщины (кривая 3). У фаз $a'-Bi(H)$ и $a-Bi(H)$ значения T_c существенно меньше и размыты по температуре больше, чем в случае чистых плёнок $a-Bi$ и плёнок висмута, содержащих меньше 50 ат. % водорода. Это связано, в частности, с большей неоднородностью пересыщенных водородом фаз висмута. Параметры фаз $a'-Bi(H)$ и $a-Bi(H)$ для нескольких образцов показаны в табл. 2.

Таблица 2

Значения ρ и T_c для плёнок висмут-водород в фазовых состояниях $a'-Bi(H)$ и $a-Bi(H)$

d , нм	$a'-Bi(H)$			$a-Bi(H)$		
	ρ , мкОм.см	T_c , К	ΔT_c , К	ρ , мкОм.см	T_c , К	ΔT_c , К
5	7300	4,06	0,96	1820	4,53	0,81
15	6100	4,50	0,90	2700	5,00	1,00
33	5200	4,80	0,80	3030	5,30	0,80
60	Отсутствует измерительный ток			1580	5,64	0,76

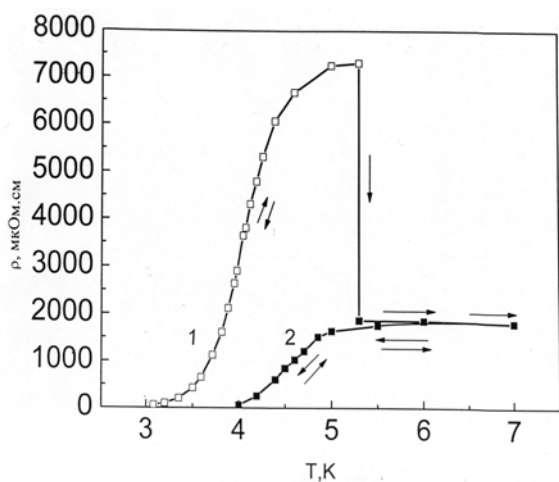


Рис. 2. Температурный ход электросопротивления в районе перехода фазы $a'-Bi(H)$ - кривая 1 в фазу $a-Bi(H)$ - кривая 2

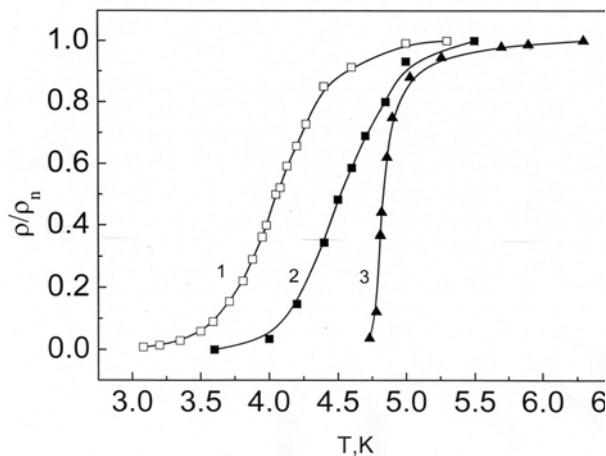


Рис. 3. Кривые сверхпроводящего перехода фаз $a' - Bi(H)$ - кривая 1; $a - Bi(H)$ - кривая 2 и чистого аморфного Bi - кривая 3 (толщина плёнок ≈ 5 нм.)

Как видим, результаты, представленные в табл. 2, количественно сильно отличаются от результатов для аморфных плёнок $Bi-H$ с содержанием водорода меньше 50 ат. % и чистых аморфных плёнок Bi (см. табл. 1). Качественно они согласуются с результатами [7,8].

Количественное отличие, иногда существенное, мы находим в значениях ρ и $T_{a \rightarrow \kappa}$. В работе [7] отмечено, что плёнки Bi , полученные при давлении водорода $> 2,67 \cdot 10^{-3}$ Па, не проводили электрический ток, тем самым исключая возможность измерений электросопротивления. В шести наших плёнках, полученных методом Б, также отсутствовала проводимость. Тем не менее в отличие от [7] она скачком появлялась при отогреве до $T \approx 5$ К. Значения ρ таких плёнок после скачка были того же порядка величины, что представлены в табл. 2 для фазы $a - Bi(H)$ (см. последнюю строчку этой таблицы).

Удивительно, но несмотря на большую концентрацию водорода и высокие значения ρ , кинетическая температура кристаллизации фазы $a - Bi(H)$ при отогреве мало отличается от значения $T_{a \rightarrow \kappa}$ для чистых плёнок (при $d > 20$ нм). На рис. 4 показаны зависимости $\rho(T)$ для плёнки чистого Bi (кривая 1); плёнки, содержащей ≈ 36 ат. % водорода (кривая 2), и плёнки, содержащей > 50 ат. % водорода (кривая 3). Как видно, крутой рост сопротивления, отвечающий кристаллизации, для всех трех

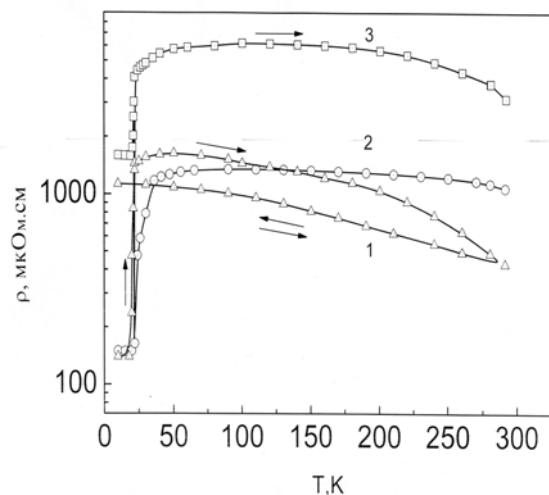


Рис. 4. Температурный ход электросопротивления при отогреве чистой плёнки Bi ($d \approx 48$ нм) (1); плёнки Bi , содержащей ≈ 36 ат. % H ($d \approx 39$ нм) (2) и плёнки Bi , содержащей > 50 ат. % H ($d \approx 60$ нм) (3)

плёнок находится в районе 20...30 К. Это не согласуется с работой [7], где кристаллизация плёнок, претерпевших переход $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$, происходит при температуре, превышающей $T_{a \rightarrow \kappa}$ чистых плёнок Bi на ≈ 100 К. По-видимому, в плёнках [7,8] присутствуют и другие стабилизирующие аморфную фазу примеси, кроме водорода, или же эти плёнки содержали водорода гораздо больше, чем в настоящей работе.

В наших высокорезистивных плёнках $a - Bi(H)$, в отличие от чистых аморфных плёнок Bi и плёнок Bi , содержащих < 50 ат. % водорода, не реализуется самоподдерживающаяся ЛК. Тем не менее затухающий процесс ЛК [13] в таких достаточно толстых ($d > 48$ нм) плёнках происходит, так как непосредственно после перехода $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$ в образцах обнаружена кристаллическая фаза ($\kappa - Bi(H)$). Об этом свидетельствуют кривые сверхпроводимости: на зависимостях ρ/ρ_n от T (аналогичных рис. 2) появляется «ступенька» при конечном значении ρ/ρ_n , которое практически не меняется с понижением температуры до $\approx 1,5$ К. Наличие «ступеньки» обусловлено тем, что кристаллический Bi не сверхпроводит. И ещё одно замечание. Продолжение конденсации Bi в условиях метода Б даже на тонкий (≈ 5 нм) слой, в котором предварительно был реализован переход $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$, не приводит к образованию фазы $a' - Bi(H)$ на поверхности $a - Bi(H)$ до тех пор, пока толщина слоя $a - Bi(H)$ не достигнет критического значения (60...110 нм). Здесь в месте флуктуационного возникновения центра лавинной кристаллизации (ЦЛК) спонтанно начинается затухающий процесс ЛК [13], затем ЦЛК возникает в другом месте и так далее, пока

практически весь объём образца не перейдёт в кристаллическую фазу $\kappa - Bi(H)$ (при $d \approx 200 \dots 250$ нм). Выдержка таких плёнок при комнатной температуре (до вскрытия ампулы) приводит к заметному падению электросопротивления (на ≈ 15 % за 12 ч), что связано с выходом водорода из образца.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

До настоящего времени вопрос о состоянии водорода в металлах во многом остаётся открытым. Водород не вступает в прямое химическое взаимодействие с висмутом и не растворяется в нём вплоть до 600°C [14]. Представляется, что при конденсации паров Bi в атмосфере водорода на охлаждаемую жидким гелием подложку «замораживается» (вплоть до сильно пересыщенного состояния) твёрдый раствор $Bi(H)$. Ниже приводимые рассуждения о системах металл-водород относятся только к твёрдым растворам и не касаются гидридов.

Принято считать, что в твёрдых растворах металл-водород последний диффундирует в виде атома или (при возбуждении) протона. Диссоциация атома водорода на протон и электрон является, конечно, лишь экстремальной моделью поведения водорода в металлической матрице. Можно считать, что атом водорода при внедрении в металл теряет свой электрон, статистически обмениваясь электронами с другими атомами. Поэтому имеет смысл говорить о диффузии водородного атома, хотя связанные с ним s-электроны могут непрерывно меняться во время движения [15]. Даже если водород в металле находится в атомарном виде, его размеры близки к размерам решеточных междоузлий. Боровский радиус атома водорода $\approx 0,053$ нм [16], радиус атома висмута $\approx 0,204$ нм [17]. В плотноупакованной ГЦК решетке с таким размером атомов радиус октаэдрического междоузлия составляет $\approx 0,084$ нм [18] и таких междоузлий столько же, сколько атомов. Объём, приходящийся на атом плотноупакованной разупорядоченной структуры (стекла Бернала [19]), $v_B \approx 1,17v_0$, где v_0 - средний объём на атом в идеальном плотноупакованном кристалле. В реальном аморфном металле средний объём на атом больше v_B (из-за наличия свободного объёма [20]), поэтому в структуре аморфного висмута пустот, больших размера атома водорода, должно быть достаточно много. Поэтому можно считать, что до определённой концентрации водород в аморфном висмуте не вызывает дополнительных напряжений и искажения структуры металла. В связи с вышеизложенным коэффициент диффузии водорода в аморфном Bi , как и в других металлах, должен быть большим (в 10^{20} - 10^{30} раз больше коэффициентов самодиффузии атомов металла [21]). При низких температурах (< 100 К) диффузионная подвижность водорода по сравнению с другими примесями внедрения ещё выше, поскольку становится возможной базактивационная миграция

его атомов (подбарьерное когерентное туннелирование [21]).

Действительно, близость значений $T_{a \rightarrow \kappa}$, $d_{кр}$ и U_ϕ для чистых аморфных плёнок Bi и плёнок Bi , содержащих < 50 ат. % водорода (см. табл. 1), свидетельствует о достаточно высокой подвижности атомов водорода. Последние успевают перераспределиться в матрице Bi даже за время столь быстрого процесса, как ЛК. Представляется, что высокая диффузионная подвижность водорода при низких температурах – основная причина слабой стабилизирующей способности водорода в аморфной системе $Bi-H$.

Анализируя слабое влияние водорода (при концентрации < 50 ат. %) на электропроводность аморфных плёнок Bi , можно отметить следующее. Увеличение числа рассеивающих центров при заметном различии рассеивающих потенциалов атомов H и Bi должно приводить к увеличению ρ с ростом концентрации водорода. В то же время, когда водород присутствует в виде протона, то один добавляемый валентный электрон может вливаться в общую массу свободных электронов висмута, увеличивая проводимость последнего. Однако, по-видимому, в случае плёнок $Bi-H$ (при концентрации H меньше 50 ат. %) определяющее влияние на удельное сопротивление оказывает рассеяние электронов проводимости на структурных дефектах, а не изменение электронного спектра висмута под влиянием водорода. Малая чувствительность T_c к содержанию в аморфных плёнках Bi до 50 ат. % водорода поддерживает эту точку зрения (см. табл. 1). Дефектность аморфной структуры таких плёнок, по-видимому, мало отличается от дефектности чистых аморфных плёнок Bi , поэтому мало отличаются значения ρ и T_c таких плёнок.

При больших концентрациях и низких температурах атомы водорода могут не только заселять междоузлия решётки металла, но и скапливаться вблизи структурных дефектов, формируя различные «атмосферы», а также, рекомбинируя в молекулы, вызывать сильные напряжения, приводящие иногда к образованию макроскопических дефектов [22]. Этим обстоятельством может быть обусловлено, в частности, заметное влияние водорода на электропроводность, сверхпроводимость и характеристики стабильности плёнок $Bi-H$, содержащих более 50 ат. % водорода. Очевидно, что в этом случае растворение большого количества водорода существенно сказывается на особенностях электронных и фононных спектров фаз $a' - Bi(H)$ и $a - Bi(H)$, на характере и интенсивности электрон-фононного взаимодействия в них.

По нашему мнению, испарение Bi в присутствии большого количества водорода (метод Б в настоящей работе) и конденсация паров на подложке, охлаждаемой жидким гелием до температуры $2,5 \dots 4,5$ К, приводит к образованию «замороженного» пересыщенного водородом

твёрдого раствора с беспорядочным (случайным) распределением атомов водорода в аморфной матрице висмута (фаза $a' - Bi(H)$). Это состояние является лабильным. Достаточно нагрева до 5 К, чтобы произошёл быстрый переход из лабильного состояния в метастабильное $a - Bi(H)$, сопровождаемый скачкообразным изменением электрофизических свойств. Известно, что при $T \approx 5$ К происходит почти мгновенная сублимация образца твёрдого водорода [12]. Это свидетельствует о резком ослаблении ван-дер-ваальсовых связей между молекулами водорода при этой температуре. Представляется, что при этой же температуре резко ослабляются связи между атомами $Bi-H$ и $H-H$ в лабильной фазе $a' - Bi(H)$. В результате она переходит в метастабильное состояние с меньшей свободной энергией ($a - Bi(H)$) путём когерентного подбарьерного туннелирования [21] атомов водорода. При этом атомы водорода могут переходить из полностью разупорядоченного подобногазообразного состояния в подобножидкостное (с образованием ближнего порядка), что вызывает бездиффузионное изменение ближнего порядка и в подсистеме висмута [22]. Основной причиной отсутствия в фазе $a - Bi(H)$ механизма самоподдерживающейся (незатухающей) ЛК является значительно меньшая по сравнению с фазой $a - Bi$ величина скрытой теплоты перехода на единицу объёма плёнки из-за более высокой степени микропористости [13].

Наиболее вероятно, что переход $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$ является фазовым переходом 1-го рода. Во-первых, он происходит с выделением тепла, иначе не был бы возможен сопутствующий ему (в плёнках толще 60 нм) затухающий процесс ЛК [13]. Это заключение следует из того, что для флуктуационного возникновения ЦЛК необходима дополнительная энергия, например, за счёт внешнего импульса энергии или выделения теплоты конденсации (в случае продолжающегося испарения металла) [13]. Во-вторых, превращение $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$ происходит с увеличением плотности плёнок. Об этом свидетельствует матовая поверхность образцов, обусловленная огромным количеством микротрещин, что обнаружено после вскрытия ампул. Возникновение этих микротрещин при кристаллизации плёнок $a - Bi(H)$ маловероятно, поскольку кристаллическая фаза Bi имеет меньшую плотность, чем аморфная, и поэтому кристаллизация сопровождается образованием не растягивающих, а сжимающих напряжений [23]. Последние обычно вызывают не растрескивание, а коробление плёнок [24]. Судя по отсутствию характерных скачкообразных увеличений сопротивления на кривых отогрева в интервале $T_{a \rightarrow k} < T < 300K$, здесь также не происходит растрескивание плёнок (см. рис. 4, кривая 3). Вышеизложенное оставляет одну возможность: образование трещин происходит

при переходе $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$ в результате возникающих растягивающих напряжений из-за увеличения плотности образцов. В какой-то мере этим обстоятельством можно объяснить высокую резистивность и наблюдаемый разброс значений ρ с увеличением толщины плёнок в фазе $a - Bi(H)$ (см. табл. 2). Заметим, что даже наиболее толстые (≈ 200 нм) плёнки Bi , содержащие < 50 ат. % водорода, идеально зеркальны, и трещины в них не возникают вплоть до $T \approx 300$ К.

Что касается отсутствия проводимости в некоторых свежесконденсированных плёнках, содержащих > 50 ат. % водорода, наиболее вероятно, что оно обусловлено огромным контактным сопротивлением плёнки с платиновыми вводами. Даже после перехода при $T \approx 5$ К собственное сопротивление этих плёнок было на два порядка меньше сопротивления каждого контакта плёнка-платиновый ввод. Для сравнения отметим, что контактное сопротивление чистых аморфных плёнок Bi с платиновыми вводами практически равно нулю. Представляется, что достаточно толстый слой твёрдого водорода, осажденный на платиновые контакты подложки при использовании метода Б, блокировал протекание измерительного тока через плёнку, маскируя её собственное сопротивление. В пользу допустимости такого предположения свидетельствует элементарный расчёт, учитывающий плотности газообразного и твёрдого водорода, а также объём наших ампул. Этот расчёт показывает, что, если сконденсировать весь водород, содержащийся в ампуле, на подложку, получится слой твёрдого водорода толщиной ~ 180 мкм. Энергии, выделяющейся при осаждении на такой слой плёнки висмута толщиной ≈ 100 нм, может хватить на испарение приблизительно лишь десятой части молекул водорода, содержащихся в слое. Таким образом, если хотя бы один (например, токовый) контакт покрыт слоем твёрдого водорода толще 18 мкм, энергии конденсации плёнки Bi тоньше 100 нм будет недостаточно для испарения с контакта всего водорода. В этом случае может сохраниться изолирующая прослойка между плёнкой и платиновым вводом, препятствующая протеканию измерительного тока в плёнку и измерению её электросопротивления. Стремительное испарение твёрдого водорода с платиновых вводов при $T \approx 5$ К [12] приводит к появлению контакта плёнка - Pt и возможности измерения электросопротивления. Поскольку одновременно происходит превращение $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$, в рассматриваемом случае возможны измерения сопротивления только фазы $a - Bi(H)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.С.Палатник, Ю.А.Быковский, П.А.Панчева, А.Г.Дудолодов, В.И.Верченко, С.В.Маруныко. О механизме вакуумной конденсации при высокоскоростных методах испарения // ДАН СССР. 1980, т. 254, № 3, с. 632-635.

2. Л.М.Ланда. Полиморфизм и кристаллиты в стёклах // *ДАН СССР*. 1986, т. 288, № 4, с. 918-921.
3. O.Mishima, L.D.Calvert, E.Whalley. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure // *Nature*. 1985, v. 314, N 6006, p. 76-78.
4. O.Shimomura, S.Minomura, N.Sakai, K.Asaumi, K.Tamuro, J.Fukushima, H.Endo. Pressure-induced semiconductor-metal transitions in amorphous Si and Ge // *Techn. Rept. ISSP*. 1973, N 617, p. 1-26.
5. А.И.Андреевский, И.Д.Набитович, Я.В.Волощук. Электронографическое исследование структуры тонких слоёв аморфного селена // *Кристаллография*. 1960, т. 5, в. 3, с. 369-374.
6. Л.С.Палатник, А.А.Нечитайло, А.А.Козьма. Полиаморфизм и субструктура ближнего порядка в аморфных плёнках бора // *ДАН СССР*. 1981, т. 261, № 5, с. 1134-1137.
7. Б.И.Белевцев, Ю.Ф.Комник, В.И.Однокозов, А.В.Фомин. Наблюдение перехода нормальное-сверхпроводящее состояние при нагреве в системе аморфный висмут-водород // *ФНТ*. 1982, т. 8, № 5, с. 549-553.
8. Ю.Ф.Комник, Б.И.Белевцев, Л.А.Яцук. Электронографическое исследование распада метастабильной фазы аморфного висмута с высоким содержанием водорода // *ФНТ*. 1983, т. 9, № 7, с. 745-748.
9. В.М.Кузьменко, А.Н.Владычкин. Водород в аморфных и кристаллических плёнках иттербия // *ФТТ*. 1999, т. 41, в. 2, с. 177-182.
10. Х.Л.Касуэлл. Оборудование для испарения материалов в сверхвысоком вакууме и анализ остаточных газов // *Физика тонких плёнок*. М.: «Мир», 1967, т. 1, с. 13-90.
11. Э.Тренделенбург. *Сверхвысокий вакуум*. М.: «Мир», 1966, 288 с.
12. И.Н.Крупский, С.И.Коваленко, Н.В.Крайнюкова. Структура отвердевших смесей $H_2 - D_2$ // *ФНТ*. 1978, т. 4, № 9, с. 1197-1201.
13. В.М.Кузьменко. Лавинная кристаллизация аморфных плёнок моноатомных металлов // *Зарубежная радиоэлектроника. Успехи современной радиоэлектроники*. 2002, № 5, с. 17-34.
14. А.Е.Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем*. М.: «Государственное издательство физико-математической литературы», 1962, т.2, 984 с.
15. Х.Дж.Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. М.: «Мир», 1971, в. 2, 464 с.
16. К.Маккей. *Водородные соединения металлов*. М.: «Мир», 1968, 244 с.
17. *Физическое металловедение* / Под ред. Р.Кана. М.: «Мир», 1967, в. 1, 336 с.
18. Е.Фромм, Е.Гехардт. *Газы и углерод в металлах*. М.: «Металлургия», 1980, 712 с.
19. J.D.Bernal. The structure of liquids // *Proc. Roy. Soc. (London) A*. 1964, v. 280, N 1382, p. 299-322.
20. D.Turnbull and M.H.Cohen. On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition // *J. Chem. Phys.* 1970, v. 52, N 6, p. 3038-3041.
21. В.А.Гольцов, В.В.Латышев, Л.И.Смирнов. Диффузия и растворимость водорода в металлах // *Взаимодействие водорода с металлами*. М.: «Наука», 1987, 296 с.
22. П.В.Гельд, Р.А.Рябов, Л.П.Мохрачёва. *Водород и физические свойства металлов и сплавов*. М.: «Наука», 1985, 232 с.
23. W.Buckel. Internal stresses // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1969, v. 6, N 4, p. 606-610.
24. Р.Браун. Подложки для тонких плёнок // *Технология тонких плёнок*. М.: «Советское радио», 1977, т. 1, с. 491-557.

ДО ПИТАННЯ ПРО НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД В АМОРФНИХ ПЛІВКАХ ВІСМУТ-ВОДЕНЬ

В.М. Кузьменко, А.М. Владичкін

Підтверджено виявлене раніше існування в пересичених воднем аморфних плівках вісмуту високорезистивної нової фази $a' - Bi(H)$ і її перетворення при $T \approx 5K$ у фазу $a - Bi(H)$. Показано, що перехід $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$ є фазовим переходом 1-го роду в аморфному стані речовини. Він відбувається з виділенням схованої теплоти й зміною питомого об'єму.

CONCERNING THE LOW-TEMPERATURE PHASE TRANSITION IN BISMUTH-HYDROGEN AMORPHOUS FILMS

V.M. Kuz'menko, A.N. Vladychkin

The existence found out earlier in over saturated with hydrogen amorphous bismuth films of high-resistance new phase $a' - Bi(H)$ and its transformation at $T \approx 5 K$ into the phase $a - Bi(H)$ is confirmed. It is shown, that transition $a' - Bi(H) \rightarrow a - Bi(H)$ is phase transition of 1-st kind in amorphous condition of substance. It occurs with evolution of the latent heat and change of specific volume.