

**СТРУКТУРА И ПОРОГ ПЕРКОЛЯЦИИ ТОНКИХ ПЛЁНОК  $Ni_x(Nb_2O_5)_{100-x}$** *Семенов К.И., Стогней О.В., Каширин М.А.**Воронежский государственный технический университет***Введение**

Поиск новых материалов является важным аспектом развития альтернативной энергетики. Одним из перспективных направлений в разработке таких материалов является использование наноструктурированных материалов для создания твердотельных аккумуляторов водорода. В частности, для данной цели могут быть использованы гранулированные наноконпозиты металл-диэлектрик, в которых гидридообразующим материалом является наноструктурированная металлическая фаза, а диэлектрическая фаза выступает в роли разделяющей среды, способствующей формированию гранулированной структуры с размером металлических зерен от 1 до 100 нм [1]. В качестве металлической фазы выбирают сплавы на основе Mg или Ni, как эффективные гидридообразующие системы [1]. В качестве диэлектрической составляющей композита выбирают соединение которое химически не должно взаимодействовать с металлической фазой, а кроме того должно проявлять каталитические свойства то есть ускорять процессы поглощения и выделения водорода, а также снижать температуры реакций. Совокупностью таких свойств обладает оксид ниобия  $Nb_2O_5$ , являющийся хорошим катализатором [2]. В данной работе проведено исследование наноконпозита  $Ni_x(Nb_2O_5)_{100-x}$ , компоненты которого в полной мере соответствуют приведенным критериям.

Целью работы являлось установление температурных границ устойчивости наноконпозитной структуры в широком интервале соотношений металлическая/диэлектрическая фаза, поскольку, поглощение и выделения водорода твердотельным абсорбентом, то есть образование и разложение гидрида, требует дополнительного нагрева и необходимо чтобы используемый материал являлся термически устойчивым.

**Методика**

Образцы  $Ni_x(Nb_2O_5)_{100-x}$  в виде тонких пленок получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени. Особенности технологии получения образцов описаны в работе [3]. Пленки одновременно осаждалась на ситалловые (СТ-50) и стеклянные подложки. Толщина образцов контролировалась с помощью интерферометра МИИ-4 и составляла  $\sim 3$  мкм. Измерение концентрации химических элементов, входящих в состав образцов, проводилось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, на сканирующем рентгеновском микроанализаторе JXA-840. В соответствии с полученными результатами, интервал концентраций никеля в полученных образцах  $3 \div 67$  ат. %.

Отжиги образцов проводились в вакуумной камере с остаточным давлением  $1 \cdot 10^{-3}$  Па в течении 30 минут. Для исследования структуры пленок отжиги проходили при 450 и 570 °С, для определения концентрации порога перколяции отжиги проводились при 300, 400 и 450 °С.

Фазовый состав композитов исследовался с помощью дифрактометра Bruker «D2 Phaser» с медным анодом. Анализ представленных дифрактограмм проведен с использованием пакета DIFFRAC.EVA.V2.1.

**Результаты**

Анализ значений энтропии образования оксида Ni и Nb ( $\Delta H^\circ = -601$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $\Delta H^\circ = -1898$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно [8]) позволял предположить, что при напылении системы Ni-Nb-O должно происходить образование композитной структуры. Для подтверждения данного предположения проведено определение концентрационного положения порога перколяции в полученных пленках. Положение порога перколяции определялось по концентрационной зависимости удельного электросопротивления образцов в соответствии с [5]. Зависимость сопротивления от состава, измеренная при 20 °С, приведена на рис. 1.

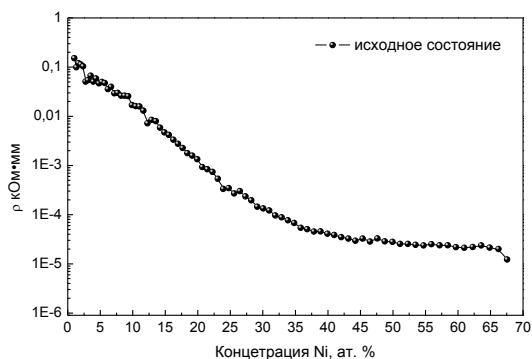


Рис. 1 - Концентрационная зависимость удельного электросопротивления пленок  $Ni_x(Nb_2O_5)_{100-x}$  в исходном состоянии

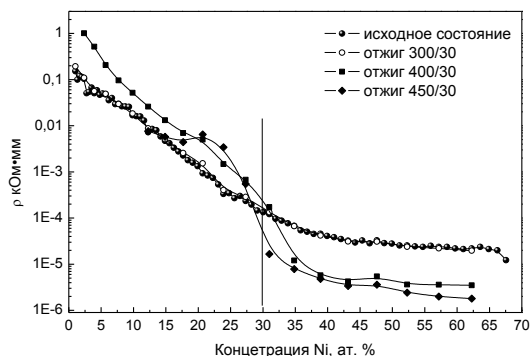


Рис. 2 - Концентрационная зависимость удельного электросопротивления пленок  $Ni-Nb_2O_5$  в исходном состоянии и после отжигов

Вид зависимости электросопротивления от концентрации проводящей фазы (никеля), типичен для композитов металл – диэлектрик [4]. Известно [5], что концентрацию порога перколяции в композитах можно определить путем проведения изотермического отжига композитов во всем интервале концентраций металлической фазы, с последующим измерением электросопротивления. Концентрацию металла, при которой электросопротивление останется после отжигов неизменным, принимают за концентрацию порога перколяции данного композита. Определение концентрационного положения порога перколяции композитной пленки  $Ni-Nb_2O_5$ , осуществлялось по результатам сопоставления сопротивления образцов, находящихся в исходном состоянии, и подвергнутых отжигам при 300, 400, и 450 °C (рис. 2).

Очевидно, что значение концентрации никеля при которой электросопротивление не зависит от температуры отжига, находится в диапазоне 28÷30 ат. %. Полученное значение концентрации порога перколяции можно считать заниженным, поскольку обычно положение порога перколяции соответствует 45÷50 ат. % металлической фазы [5].

Для исследования влияния термического воздействия на структуру полученных пленок  $Ni-Nb_2O_5$  были отобраны три композита, чьи составы находились до, вблизи и за порогом перколяции (3, 27 и 47 ат. % Ni, соответственно).

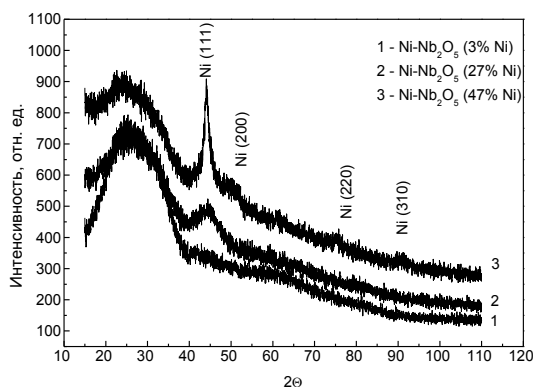


Рис. 3 - Дифрактограммы исходных пленок  $Ni-Nb_2O_5$ .

На рис. 3 представлены дифрактограммы от пленок в исходном состоянии. Из анализа дифрактограмм полученных от этих образцов наблюдаемые пики принадлежат фазе кубического никеля с ГЦК решеткой ( $a = 3,524 \text{ \AA}$ ). С увеличением содержания никеля в образцах, наблюдается закономерный рост интенсивности пиков. Также на дифрактограмме присутствуют широкие максимумы, в области углов от 15 до 40 град., которые характер-

ны для веществ с аморфной структурой. По всей видимости в исходном состоянии, пленки  $Ni_x(Nb_2O_5)_{100-x}$  состоят из гранул кристаллического никеля, растворенных в аморфной матрице из оксида ниобия.

Для образца с содержанием никеля 47 ат %, удалось провести расчет размера зерна ( $L$ ) с помощью разложения Шерера, исходя из геометрии пика, с учетом аппаратного уширения пиков от композитов в исходном состоянии.

$$L = \frac{\lambda \cdot k}{\cos \Theta \cdot \beta} \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $k$  — коэффициент зависящий от формы пика,  $\beta$  – ширина пика на полувысоте.

В результате расчета, для исходных пленок, было получено значение размера зерен 6,5 нм.

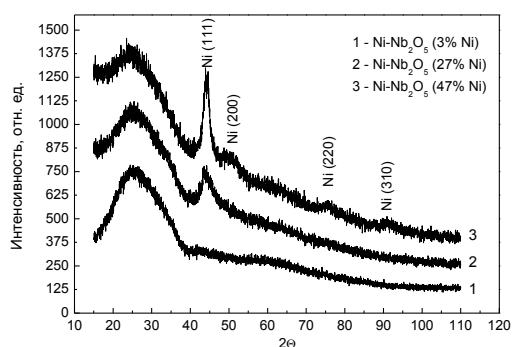


Рис. 4 - Дифрактограммы отожженных при 450 °С пленок Ni-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

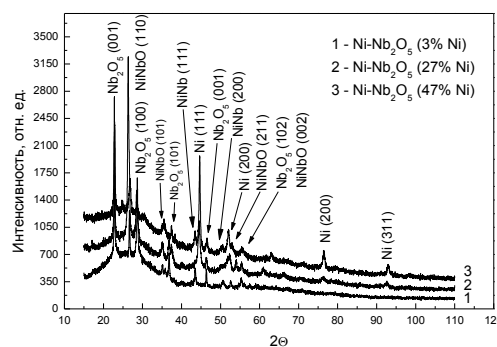


Рис. 5 - Дифрактограммы отожженных при 570 °С пленок Ni-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

На рис. 4 приведены дифрактограммы отожженных при 450 °С пленок. Из совместного анализа дифрактограмм от исходных и отожженных пленок, следует вывод о их термической стабильности до 450 °С. Это подтверждается сходством рассматриваемых дифрактограмм и сохранностью размера гранул никеля, что говорит о постоянстве фазового состава и структуры. Повторный отжиг проводился при температуре 570 °С, близкой к температуре полной кристаллизации оксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, по данным работы [7]. Результаты расчета размера зерна по формуле (1) для образца с содержанием никеля 47 ат %, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Размер зерен рассчитанных по формуле (1)

Состояние образца	Размер зерна, нм	Погрешность, нм
Отжиг 450 °С	5,6	0,5
Отжиг 570 °С	35,6	2

В результате отжига при 570 °С пленка кристаллизуется, о чем свидетельствует появление новых пиков на дифрактограммах представленных на рис. 3, а также увеличение размера зерен никеля до 35 нм (см таблицу 1).

Из анализа дифрактограмм выяснили, что в пленке по прежнему присутствует фаза чистого никеля, при этом появился набор пиков от фазы оксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а также пики, которые не удалось связать с фазами исходных компонент, входящих в состав пленки. Это указывает на то, что во время отжига могла образоваться фаза имеющая в своем составе Ni, Nb и O. Неизвестные экспериментальные пики хорошо описываются фазой интерметаллического соединения никеля и ниобия. Данный факт подтверждается работой [8], в которой указывается температура образования такого соединения ниже 535 °С.

## Выводы

Полученная система  $Ni_x(Nb_2O_5)_{100-x}$ , в исходном состоянии, характеризуется аморфной структурой с наличием кристаллических гранул ГЦК никеля. Формирование композитной среды, преимущественно содержащей две отдельные фазы: гидридообразующего металла никеля Ni и диэлектрика катализатора оксида ниобия  $Nb_2O_5$  позволяет использовать полученный материал для насыщения водородом.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают, что пленки обладают термической стабильностью при нагреве до 450 °С, так как структура и фазовый состав образцов сохраняются. Размер зерен никеля практически не изменяется. Все это дает предпосылки для применения полученного материала в циклических процессах сорбции десорбции водорода.

Термический отжиг при 570°С приводит к формированию в пленках фазы, которая преимущественно описывается фазой стехиометричного оксида ниобия  $Nb_2O_5$ . Также во время отжига образуется фаза, представляющее химическое соединение из элементов Ni, Nb и O, входящих в состав пленки.

### *Список использованных источников*

1. Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах / Успехи физических наук, 2007, Т.177, №7, с.721-735.
2. Mei-Qiang F., Li-Xian S., Yao Z., Fen X. The catalytic effect of additive  $Nb_2O_5$  on the reversible hydrogen storage performances of  $LiBH_4$ - $MgH_2$  composite / Hydrogen Energy, 2008, V.33, P.74-80.
3. Ситников А.В. Электрические и магнитные свойства наногетерогенных систем металл-диэлектрик. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Воронеж, 2009, 319 с.
4. Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Физические свойства композитов металл-диэлектрик с аморфной структурой / Альтернативная энергетика и экология, 2007, №10, с.9-21.
5. Золотухин И.В. Физика наносистем: графены и гранулированные нанокompозиты: учеб. пособие / И.В. Золотухин, О.В. Стогней. – Воронеж: ВГТУ, 2011. – 226 с.
6. Семенов К.И. Технология тонких пленок  $Nb_2O_5$  / К.И. Семенов, М.А. Каширин, О.В. Стогней // «Физика твердого тела»: Тез. докл. 53-я Отчетная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. г. Воронеж, 24-25 апреля 2013 г.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44 Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.: ил.
8. В.А.Рабинович, З. Я. Хавин Краткий химический справочник // Химия. – 1991. – С. 432.