

PACS numbers: 73.61.At, 78.40.-q, 78.67.Rb, 79.60.Jv, 81.07.Bc, 81.15.Jj, 88.30.rd

Абсорбция водорода тонкими плёнками

В. В. Власов, А. Г. Гугля, Ю. А. Марченко, Е. С. Мельникова

**Национальный научный центр
«Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков, Украина*

В данном обзоре систематизированы результаты исследований закономерностей абсорбции водорода до концентраций $\cong 7$ вес.% тонкими плёнками магния, ниобия и ванадия. Продемонстрированы отличительные особенности формирования гидридов в одно- и многослойных плёнках. Показано, каким образом такие свойства как электросопротивление и оптическая прозрачность, измеренные на тонких плёнках, могут коррелировать с процессами образования гидридов. Проанализирована возможность улучшения кинетических и термодинамических характеристик тонких плёнок путём формирования нанокристаллической структуры и введения катализаторов. Сформулированы принципы и приведены результаты по увеличению гравиметрической ёмкости ванадия (ниобия) путём создания на его основе нанопористых тонкоплёночных структур.

This review systematizes the investigation results on hydrogen absorption mechanisms up to the concentrations of $\cong 7$ wt.% into magnesium, niobium, and vanadium thin films. The distinctive features of the hydride formation in single-layer and multilayer films are demonstrated. It is shown how such properties as the electrical resistance and the optical transparency, measured using thin films, can correlate with hydride formation processes. The possibility of the improvement of kinetic and thermodynamic characteristics of thin films through the formation of nanocrystalline structure and the injection of catalysts is studied. The principles have been formulated and the results on an increase in the gravimetric capacity of vanadium (niobium) due to creation of V(Nb)-based nanoporous thin-film structures are given.

У даному огляді систематизовано результати досліджень закономірностей абсорбції водню до концентрацій $y \cong 7$ ваг.% тонкими плівками магнію, ніобію та ванадію. Продемонстровано особливі відмінності формування гідридів в одно- та багатошарових плівках. Показано, яким

чином такі властивості як електроопір й оптична прозорість, міряні на тонких плівках, можуть корелювати з процесами утворення гідридів. Проаналізовано можливість поліпшення кінетичних і термодинамічних характеристик тонких плівок шляхом формування нанокристалічної структури та введення катализаторів. Сформульовано принципи та наведено результати зі збільшення гравіметричної місткості ванадію (ніобію) шляхом створення на його основі нанопористих тонкоплівкових структур.

Ключевые слова: водород, абсорбция, тонкие плёнки, нанопористые структуры.

Key words: hydrogen, absorption, thin films, nanoporous structures.

Ключові слова: водень, абсорбція, тонкі плівки, нанопористі структури.

(Получено 16 марта 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

К концу 19 столетия, когда был изобретён двигатель внутреннего сгорания, началась активная добыча нефти, и человечество постепенно стало отказываться от использования угля в пользу бензина. В результате этого к концу 20 столетия бензин стал одним из основных источников энергии. Сегодня более 50% потребления энергоресурсов обеспечивается углеродосодержащими продуктами — бензином и газом. Однако данные источники энергии являются невозполнимыми. По некоторым оценкам мы уже добыли больше нефти и газа, чем его осталось в недрах планеты [1]. Поэтому с каждым днём становится всё более очевидной необходимость поиска дополнительных источников, которые могли бы замедлить использование углеродосодержащих энергоресурсов. В первую очередь это относится к топливу для автомобилей, так как для движущихся машин и агрегатов невозможно использовать уголь, ядерную энергию, ветряную и гидроэнергию.

На протяжении последних десятилетий водород рассматривается в качестве наиболее подходящего заменителя бензина. Связано это с тем, что при соединении его с кислородом в ионизированном состоянии выделяется энергии почти в три раза больше, чем от сгорания бензина, метана или метанола. Основная проблема, тормозящая разработку и использование электроустановок, работающих на водородном топливе, заключается в отсутствии материалов, способных аккумулировать водород в больших количествах. В начале 21 века департаментом энергетики США (DOE) были сформулированы основные требования для топливных систем легковых автомобилей [2]. В частности, минимальное коли-

чество водорода, которое может быть аккумулировано в накопителях, должно быть не меньше 6 вес.% от массы самой накопительной системы.

Однако кроме требований по массе адсорбированного водорода существуют ограничения по функциональным параметрам, определяющим работу топливной ячейки, — температура и давление. В твёрдотельной топливной ячейке роль электролита выполняет полимерная протон обменная мембрана (proton exchange membrane—PEM). Именно её рабочие характеристики сегодня диктуют диапазон рабочих температур (300–400 К) и давлений (0,1–3,0 МПа), в пределах которых должны осуществляться процессы абсорбции/десорбции водорода. Именно данные ограничения не позволяют применять традиционные пористые материалы и гидридные структуры для накопления водорода [3]. В пористых материалах взаимодействие между молекулами водорода и поверхностями пор осуществляется за счёт слабых сил Ван-дер-Ваальса (физическая адсорбция). Теплота адсорбции меняется от материала к материалу в интервале 3–7 кДж/моль. Вследствие этого основная часть поглощённого порами водорода десорбируется при температурах до 77 К. При комнатной температуре выделяется не более 2 вес.% H_2 [4]. В гидридах водород находится в атомарном состоянии и образует химические соединения с атомами кристаллической решётки (химическая адсорбция). Теплота химической адсорбции для обычных поликристаллических структур превышает 50 кДж/моль, что затрудняет десорбцию водорода из гидридов при температуре < 500 К [5]. Для того чтобы выделение водорода происходило в интервале температур 300–400 К, величина теплоты десорбции должна быть в пределах 27–50 кДж/моль.

Для улучшения термодинамических и кинетических характеристик гидридных структур в середине 80-х годов был разработан и внедрён двухступенчатый метод их получения [6, 7], заключающийся в механическом перемалывании порошковых смесей в атмосфере инертного газа с последующим насыщением их водородом и прессованием — mechanical milling (MM). В начале 90-х годов данная технология была трансформирована в одностадийный процесс — reactive mechanical milling (RMM). При использовании данного метода создание гидридной фазы происходит при перемалывании порошковых смесей в атмосфере водорода [8]. При этом для того, чтобы процесс формирования гидридной фазы был законченным необходимы длительные времена перемалывания (сотни часов) и давление водорода 1,0–3,0 МПа [9].

Весь процесс формирования гидридной фазы в металлах и сплавах можно разделить на несколько стадий: физическая адсорбция молекул водорода на поверхности твёрдого тела; их диссоциация; преодоление атомами водорода поверхностного барьера;

диффузия вглубь материала; образование химического соединения. Отсюда следует, что, если количество абсорбированного водорода «массивным» материалом будет определяться его структурой, то кинетические и термодинамические характеристики абсорбента во многом зависят от того, насколько быстро атомы водорода будут преодолевать приповерхностный барьер (толщина до 50 нм). Поэтому не удивительно, что наряду с изучением «массивных» твёрдотельных накопителей водорода, начиная с 80-х годов, постоянно уделяется большое внимание процессам абсорбции водорода тонкоплёночными структурами (см., например, [10–13]). Кроме этого, тонкие плёнки могут рассматриваться не только как удобный объект, на примере которого можно моделировать абсорбционные процессы в поверхностных областях «массивного» твёрдого тела, но и самостоятельный материал толщиной 5–10 мкм, пригодный для накопления водорода в количествах, достаточных для практического применения — более 6 вес.%.

Абсорбенты водорода в виде тонких плёнок обладают определёнными преимуществами по сравнению с «массивными» образцами. Перечислим их:

- возможность получения нанокристаллических структур, кинетические и термодинамические характеристики которых существенно лучше, чем у «массивных» материалов;
- могут быть легко получены и исследованы многослойные структуры на предмет накопления и удержания водорода;
- критические значения давления и температуры у тонкоплёночных материалов существенно ниже, чем у «массивных»;
- защитные и каталитические тонкие слои могут наноситься в вакуумной камере непосредственно после осаждения основного материала;
- при исследовании термодесорбции водорода обеспечивается быстрая передача тепла от массивной металлической подложки к плёнке;
- такие свойства материалов как электропроводность и оптическая прозрачность, которые могут быть измерены только на тонкоплёночных образцах, непосредственно зависят от количества поглощённого водорода и могут быть использованы, и используются для изучения абсорбционных характеристик материала.

Отдельно следует отметить, что используя вакуумные методы испарения металлов можно формировать сложные тонкоплёночные структуры, которые состоят из наноразмерных зёрен, межзёрненные стыки, в которых содержат нанопоры [14, 15]. Такие плёнки позволяют накапливать водород не только в гидридной фазе, но и в молекулярном состоянии внутри пор, существенно увеличивая предельное содержание водорода в данном материале.

В данном обзоре собраны и проанализированы результаты ис-

следований, выполненные в различных научных центрах, в том числе и авторов обзора, и относящиеся к накоплению водорода тонкими плёнками. Плёнки получались с применением различных вакуумных методов испарения. За основы были взяты металлы, отличающиеся кристаллографической структурой и хорошо поглощающие водород в «массивном» состоянии — Mg, V, Nb.

2. АБСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ПЛЁНКАМИ МАГНИЯ

Среди всех металлов магний привлекает наибольшее внимание исследователей на предмет использования его в качестве твердотельного накопителя водорода. Связано это с тем, что расчётное количество абсорбированного водорода в гидриде магния MgH_2 может достигать 7,6 вес.%. Кроме этого привлекает дешевизна и распространённость данного элемента на Земле. Однако существуют два главных обстоятельства, которые препятствуют практическому использованию данного гидрида:

- очень низкая скорость абсорбции/десорбции водорода в «чистом» магнии, что связано с образованием на его поверхности окисла MgO [16];
- высокая энтальпия формирования гидридной фазы (-75 кДж/моль), вследствие чего поглощение водорода происходит лишь при температурах $350-400^\circ\text{C}$ и давлениях более 3 МПа. Это связано, в основном, с высокой энергией диссоциации молекул водорода на поверхности «чистого» магния и низким коэффициентом объёмной диффузии атомарного водорода [17, 18].

В настоящее время существует несколько способов улучшения кинетических и термодинамических характеристик гидрида магния. Приводим их ниже:

- трансформирование поликристаллической структуры магния в микрокристаллическую и нанокристаллическую;
- добавление в магний в определённых количествах атомов переходных металлов и их окислов;
- использование катализаторов;
- нанесение тонких плёнок (Pt, Pd, Ni) на поверхность магния для торможения окислительных процессов.

Влияние всех перечисленных выше операций на абсорбцию водорода магнием с успехом могут быть изучены и с помощью тонкоплёночных объектов.

2.1. Влияние размерного фактора на абсорбцию водорода

Во многих исследованиях было показано, что при перемолке порошкового магния в течение 100–700 часов происходит карди-

нальное уменьшение размеров частиц и зёрен гидридной фазы. Вследствие этого отмечается существенное улучшение кинетических и гравиметрических характеристик «массивных» накопителей водорода (см., например, [16, 19, 20]). В тонкоплёночных объектах факторами, влияющими на абсорбцию и десорбцию водорода, являются как размеры зёрен, так и толщины плёнок. Получение тонких плёнок с различным размером зерна и различной толщины процесс достаточно простой и быстро реализуемый.

В работе [21] исследован процесс абсорбции водорода тонкими плёнками магния, защищёнными 5-нанометровыми слоями палладия, в атмосфере пониженного давления водорода — $7 \cdot 10^4$ Па и при комнатной температуре. Обнаружено, что даже при таком низком давлении газа и температуре, плёнка толщиной 20 нм абсорбирует предельно возможное количество водорода за 20 секунд (рис. 1).

Авторами работы [22] показано, что плёнка магния толщиной 50 нм защищённая слоем палладия насыщается водородом при давлении 0,1 МПа за 5 секунд. Однако в плёнке толщиной 100 нм объём гидридной фазы не превышает 20% от объёма магния. Полученные данные могут быть использованы при разработке нанокристаллических структур с размером зерна до 100 нм, обладающих высокими скоростями абсорбции и десорбции H.

Следует отметить, что насыщение водородом плёнок магния в вышеприведённых работах осуществлялось при относительно низких давлениях водорода. При повышении давления и времени выдержки следует ожидать поглощения значительного количества водорода и более толстыми плёнками. Например, J. Ares *et al.* [23] показали, что насытить водородом плёнки магния толщиной до 300 нм можно даже без защитного слоя платины или палладия. Правда, давление водорода должно быть при этом не

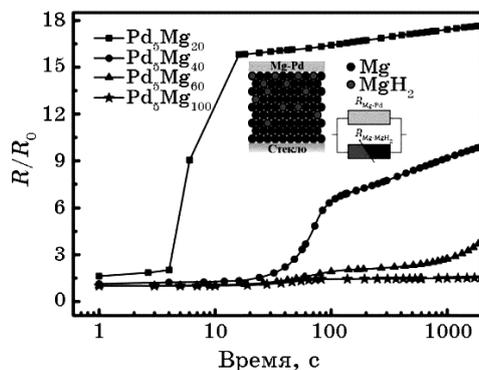


Рис. 1. Расчётное изменение во времени содержания MgH_2 -фазы в плёнках магния различной толщины [21].¹

менее 1 МПа, время выдержки 20 часов, а температура 100°C. К сожалению, сформировавшаяся при этом гидридная фаза недостаточно устойчива и распадается в течение 2000–4000 минут.

Известно [16, 24], что при максимальных концентрациях водорода в «массивном» магнии происходит формирование энергетически выгодной тетрагональной решётки гидрида магния — $t\text{-MgH}_2$. Данная структура отличается высокой стабильностью и выделение из неё водорода возможно лишь при температурах $\cong 400^\circ\text{C}$. Существует иная модификация дигидрида магния — орторомбическая, $o\text{-MgH}_2$, которая намного менее стабильна, чем тетрагональная структура, а потому более привлекательна для накопления водорода. В «массивных» образцах такая фаза может формироваться лишь при давлениях в несколько ГПа [25, 26].

Недавно авторами работ [27, 28] было показано, что в тонкоплёночных объектах $o\text{-MgH}_2$ -фаза может создаваться при наличии высоких напряжений сжатия, либо между слоями в многослойных структурах, либо между подложкой и основной плёнкой. В частности для многослойных Mg/Nb-плёнок [27] было обнаружено радикальное снижение энтальпии формирования гидридной фазы с -75 кДж/моль до -37 кДж/моль.

В случае осаждения плёнки магния на подложку из кремния [28] под углом в 45° формирование структуры происходит в два этапа. На начальной стадии (толщина до 200 нм) происходит формирование плотной ГПУ-структуры магния. При увеличении толщины плёнки образуется нано волокнистая (nanopillars) структура с диаметром волокон 0,5–0,7 мкм. Рентгеноструктурный анализ насыщенных водородом плёнок показал, что в плотных плёнках толщиной 200–400 нм, за счёт создания сжимающих напряжений между кремнием и гидридом магния, происходит образование $o\text{-MgH}_2$ -фазы. По мере увеличения толщины плёнки наблюдается сдвиг дифракционного (110) пика $o\text{-MgH}_2$ -фазы гидрида магния в сторону $t\text{-MgH}_2$ -фазы. Исследование спектров термодесорбции показало, что в плёнках толщиной 200 нм присутствует только один пик — $\cong 370$ К (рис. 2).

С увеличением толщины и переходом к комбинированной структуре происходит сдвиг данного пика в сторону высоких температур и появление второго высокотемпературного пика. Авторами делается вывод, что в тонких плотных плёнках формируется в основном $o\text{-MgH}_2$ -фаза. По мере увеличения толщины плёнок и формирования волокон большая часть водорода накапливается в волокнах в более стабильной $t\text{-MgH}_2$ -фазе, вследствие чего наблюдается сдвиг пиков термодесорбции в пористых плёнках в сторону более высоких температур.

Основные закономерности абсорбции водорода в нановолокнах магния были изучены также I. Matsumoto [29]. Плёнки, получа-

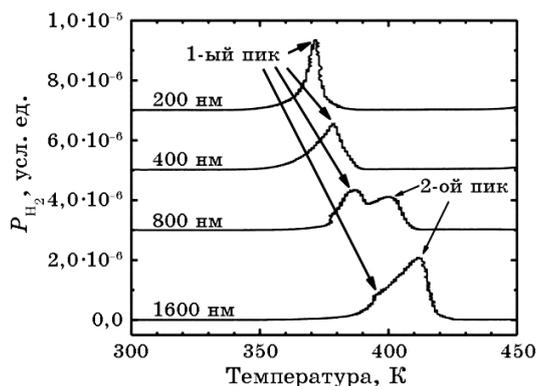


Рис. 2. Спектры термодесорбции водорода из плёнок магния различной толщины [28].²

емые с использованием CVD-метода, имели волокнистую структуру (толщина волокон 0,2–1,0 мкм). Сами по себе волокна состояли из нанозёрен размером < 100 нм. Авторы отмечают, что переход от порошковых структур к волокнистым плёночным структурам незначительно снижает энтальпию формирования гидридной фазы. Основной эффект наличия нанозёрен заключается в улучшении кинетики абсорбции водорода.

С другой стороны в работе [30] показано, что температура десорбции водорода из плёнок магния, полученных при распылении мишени в атмосфере аргона, снижается с уменьшением размера зерна. Кроме этого, авторы отмечают, что им не удалось установить какой-либо корреляции между степенью кристалличности плёнок и их гравиметрической ёмкостью. В данной работе были использованы очень низкие скорости осаждения — 0,04–0,13 нм/с и высокие давления аргона — до $7 \cdot 10^{-1}$ Па. При таких параметрах не исключается формирование газонаполненной газовой пористости, влияние которой на термодинамические и кинетические параметры процессов абсорбция/десорбция может быть значительным.

Таким образом, можно констатировать, что размер и форма частиц, наличие или отсутствие в них зёрненной структуры, присутствие межзёренных пор являются теми факторами, которые влияют на все параметры абсорбционных и десорбционных процессов.

2.2. Влияние катализаторов на абсорбцию водорода

В тонкоплёночных технологиях получения накопителей водорода добавки к основному компоненту плёнки могут вноситься как в

процессе её осаждения, так и после. В последнем случае на поверхность готового абсорбента наносится плёнка толщиной до 10 нм из Pt, Pd и реже — Ni. Такие плёнки решают одновременно две задачи — защищают поверхность абсорбента от окисления и понижают энергетический барьер диссоциации молекул водорода, то есть выполняют функции катализатора. Каталитические функции также выполняют равномерно распределённые в объёме плёнки частицы второй фазы нано-(микро-)размера. Фактически задача таких частиц заключается в ускорении объёмной диффузии атомов H от поверхности плёнки вглубь её, то есть в улучшении термодинамических и кинетических характеристик абсорбента. Добавление катализаторов в однофазные плёнки, как правило, не увеличивает их гравиметрическую ёмкость.

Так, например, добавление ниобия в плёнку магния толщиной 20 мкм в количестве 5 ат.% существенно ускоряет процесс десорбции водорода [31] (рис. 3). Внутри рисунков представлены зависимости константы скорости десорбции от температуры [31].

Авторы отмечают, что, например, при температуре 623 К время, необходимое для выделения 50% водорода из плёнки магния, содержащей ниобий, примерно в 30 раз меньше времени, которое требуется для десорбции такого количества водорода из плёнки без ниобия. Общее количество абсорбированного водорода было одинаковым для обоих типов плёнок и равнялось 7,5 вес.%. Авторы добавляют, что аналогичный результат был получен ими и для случая, когда содержание Nb в Mg равнялось 2 ат.%.

Многослойные Pd/Mg/Pd/Mg/Pd-плёнки, общее содержание палладия в которых также равнялось 5 ат.%, накапливают водород в количестве 3,5 вес.% [32]. Причём отмечается, что процесс насыщения происходит при низком давлении газа — 0,15 МПа, в

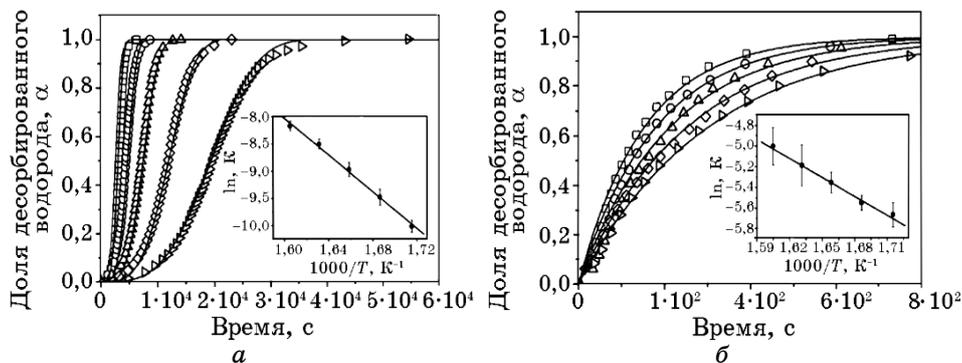


Рис. 3. Доля водорода, выделившегося из плёнок Mg (а) и Mg + 5 ат.% Nb (б) для разных температур нагрева: 1 — 623 К, 2 — 613 К, 3 — 603 К, 4 — 593 К, 5 — 583 К.³

интервале температур 348–573 К.

В принципе, тонкие слои переходных металлов, располагающиеся между плёнками магния, также могут выполнять функции каталитических элементов, ускоряющих и облегчающих абсорбцию водорода [33–35]. Как правило, такие слои имеют аморфную или нанокристаллическую структуру, которая не является серьёзным препятствием для атомов водорода. Например, в работе [33] были исследованы многослойные (150 слоёв) Mg/Ni/Mg...-структуры. Такие материалы обладают хорошими кинетическими и термодинамическими свойствами (рис. 4). Общее количество абсорбированного водорода равно 4,6 вес. %.

Авторы отмечают, что хорошую гравиметрическую ёмкость и кинетические характеристики, данные многослойные плёнки демонстрировали на протяжении 50 циклов абсорбция–десорбция. При этом обнаружено, что, если в начале экспериментов структура переходных зон между слоями была аморфной, то в дальнейшем она трансформируется в нанокристаллическую. Тем не менее, такие превращения не повлияли на абсорбционные свойства плёнок.

Аналогично многослойным плёнкам кардинальное улучшение кинетических характеристик сплавов на основе магния может быть получено и в однослойных структурах. В работе [36] показано, что плёнки на основе магния толщиной 1,5 мкм состава Mg–10 ат. % Cr–10 ат. % Ti, Mg–7 ат. % Cr–13 ат. % Ti, Mg–13 ат. % Cr–7 ат. % Ti при температуре 200°C и давлении 0,3 МПа абсорбируют до 5 вес. % H₂ в течение нескольких секунд. Данные

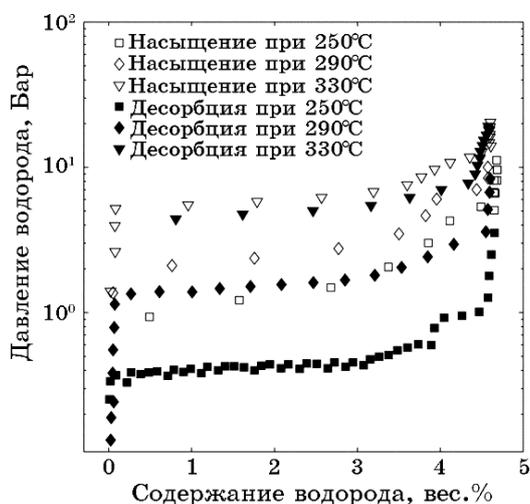


Рис. 4. Кривые давление–концентрация–температура для многослойных Mg/Ni-плёнок [33].⁴

плёнки демонстрировали высокую циклическую стабильность и выдерживали более 100 циклов абсорбция/десорбция.

Таким образом, влияние катализаторов на абсорбцию водорода тонкими плёнками магния можно охарактеризовать следующим образом. Медленное насыщение водородом «массивных» образцов магния происходит в первую очередь из-за несоответствия объёмов элементарных ячеек ГПУ-решётки Mg и тетрагональной решётки t-MgH₂. Вследствие чего при формировании рыхлой тетрагональной структуры гидрида магния часто наблюдается увеличение объёма поверхностных слоёв материала в процессе абсорбции водорода [28, 37, 38]. При этом на границе фаз Mg–MgH₂ возникают напряжения, затрудняющие проникновение водорода в решётку металла. Введение катализаторов в решётку магния создаёт разветвлённую сеть центров для зарождения гидридной фазы. Приведённые выше примеры показывают, что катализаторы существенно ускоряют абсорбционные процессы в плёнках магния вне зависимости от того, в каком виде они были введены в матрицу — в виде тонких слоёв или дисперсных частиц. Важно, во-первых, чтобы диффузионная подвижность атомов водорода на поверхности катализаторов была высокой, и, во-вторых, их плотность в решётке магния была достаточной для обеспечения быстрого продвижения границы между Mg- и MgH₂-фазами.

2.3. Оптические и электрофизические характеристики плёнок на основе гидрида магния

Насыщение водородом любых металлов приводит к формированию гидридных фаз, структура которых, а также их оптические и электрофизические свойства кардинальным образом отличаются от аналогичных свойств базовых металлов. Более того, данные свойства, а также параметры абсорбционных процессов находятся в определённой взаимосвязи друг с другом. Поэтому комплексное исследование структуры гидридных фаз, их коэффициентов отражения и пропускания света, электросопротивления и абсорбционной ёмкости позволяет в деталях изучить все механизмы поглощения водорода.

Магний в этом смысле не является исключением. В частности в работе [39] было показано, что при температуре отжига 423 К в плёнках магния защищённых слоем платины формируется кристаллическая структура, обеспечивающая наилучшую кинетику абсорбции водорода. Характерно, что именно плёнки, насыщенные водородом после такого отжига, обладают наибольшим сопротивлением и являются наиболее прозрачными.

Авторы работы [40] показали, что плёнки магния, полученные в аналогичных условиях, накапливают водород в максимальных

количествах при 250°C . Насыщенные при такой температуре плёнки практически не отражают свет в видимом диапазоне волн, в то время как исходные плёнки магния обладают характерным металлическим блеском.

В двухкомпонентных плёнках на основе магния $\text{Mg}_y\text{Ti}_{1-y}$ и $\text{Mg}_y\text{Ni}_{1-y}$ процессы поглощения водорода также взаимосвязаны с изменениями их оптических свойств и электропроводимости [41–43]. Это во многом связано с тем, что фаза MgH_2 является диэлектриком и имеет менее компактную решётку, чем магний. В результате этого по мере абсорбции водорода, например $\text{Mg}_y\text{Ti}_{1-y}$ -плёнкой происходит образование смеси диэлектрической и металлической TiH_2 -фаз. Коэффициент пропускания световых волн у такого материала с ростом содержания в нём водорода увеличивается, а коэффициент отражения уменьшается (рис. 5, а) [41]. Происходящие при этом структурные изменения коррелируют с ростом электросопротивления (рис. 5, б).

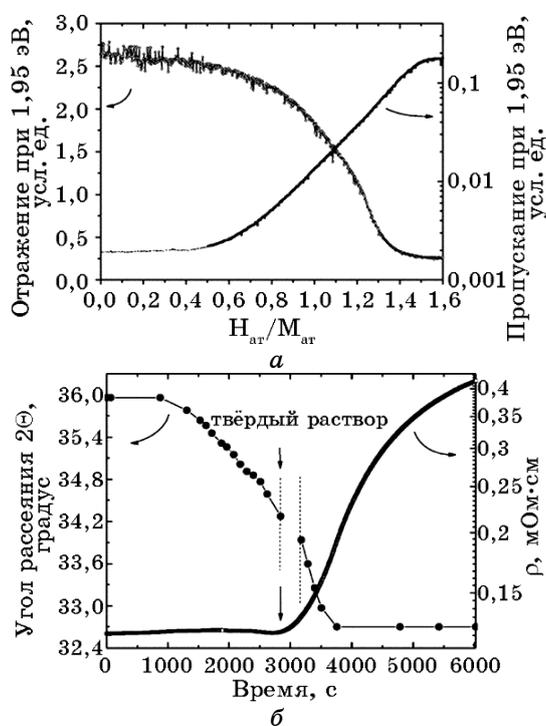


Рис. 5. Зависимости отражательной способности и прозрачности плёнок $\text{Mg}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{H}_x$ толщиной 100 нм от содержания в них водорода (а). Зависимости электросопротивления и угла отражения от плоскости (002) плёнки $\text{Mg}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{H}_x$ толщиной 200 нм от времени абсорбции водорода (100 мбар, 20°C) (б).

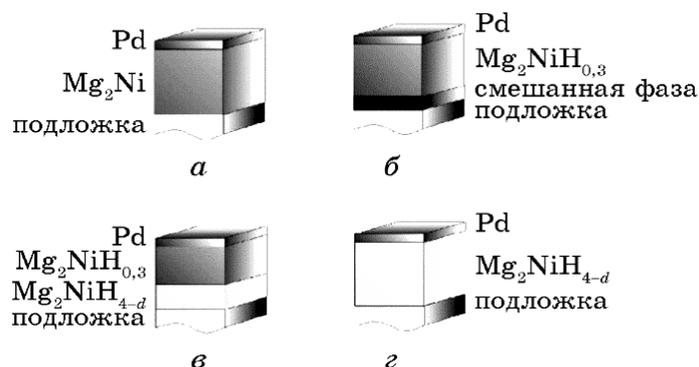


Рис. 6. Схема процесса гидридообразования в плёнках Mg_2NiH_x .⁶

Известно, что гидрид Mg_2NiH_x в «массивном» состоянии может накапливать водород в количестве не превышающем $x = 0,3$ [42]. Тонкоплёночные образцы обладают намного большей водородной ёмкостью. В работах [43, 44] показано, что фронт формирующейся гидридной фазы движется не с поверхности плёнки, как это ранее считалось очевидным, а со стороны подложки (рис. 6).

По мере увеличения времени выдержки в атмосфере водорода наблюдалось последовательное формирование твёрдого раствора (при $x < 0,3$), фазы $Mg_2NiH_{0,3}$ с последующим образованием тонкого слоя фазы Mg_2NiH_{4-d} возле подложки и заполнением ею всей плёнки. Причём детальное исследование данного процесса стало возможным после изучения оптических характеристик плёнки со стороны подложки и со стороны поверхности плёнки. При концентрациях поглощённого водорода, соответствующих рис. 6, в, плёнка со стороны подложки имела чёрный цвет. В то время как поверхность плёнки имела металлический оттенок. На стадии, соответствующей рис. 6, а обе стороны плёнки хорошо отражали видимый свет.

Зависимости оптических характеристик Mg_2NiH_x -плёнок от содержания водорода (рис. 7) в принципе аналогичны зависимостям, приведённым на рис. 5, а для $Mg_{0,70}Ti_{0,30}H_x$ -плёнок [44]. Осцилляции, возникающие в диапазоне концентраций водорода между 0,2 и 0,6, объясняются интерференцией световых волн от увеличивающейся по толщине Mg_2NiH_{4-d} -фазы. Электросопротивление Mg_2NiH_x -плёнки в процессе насыщения её водородом увеличивается более чем на два порядка величины — от 0,05 до 7 мОм·см.

Проведённый краткий анализ показывает, что в результате накопления водорода в тонкоплёночных структурах на основе магния происходят глубокие структурно-фазовые изменения, которые приводят не только к увеличению объёма материала, но и

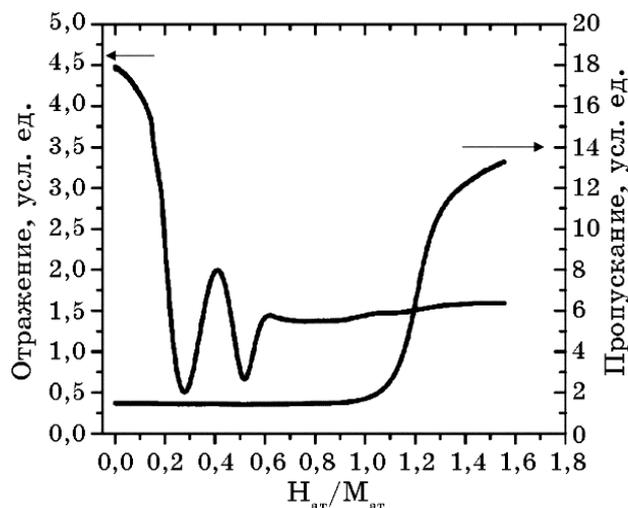


Рис. 7. Зависимости отражательной способности и прозрачности плёнок Mg_2NiH_x толщиной 300 нм от содержания в них водорода.⁷

к трансформированию его оптических и электрических характеристик. Их измерение позволяет более досконально и достоверно исследовать процессы абсорбции твёрдыми телами и прогнозировать их использование в качестве промышленных накопителей водорода.

3. АБСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ПЛЁНКАМИ НИОБИЯ И ВАНАДИЯ

В отличие от магния, обладающего плотной ГПУ-решёткой, ниобий и ванадий имеют более рыхлую ОЦК-решётку. Вследствие этого они достаточно легко поглощают водород до отношения $H/Me = 0,5-0,6$ при давлениях всего 10–100 Па [45, 46]. Диффузионная подвижность водорода в ОЦК-металлах намного выше, чем в ГЦК- и ГПУ-металлах. Поэтому для удержания H в количествах, приближающихся к предельным расчётным значениям, необходимо использовать давления не менее 0,5–0,6 МПа [47].

Важно отметить, что диффузия водорода в ниобии и ванадии, аналогично диффузии в магнии, не является лимитирующим фактором, ограничивающим возможности данных металлов в гидридообразовании. Однако если в магнии эти ограничения связаны с высокой температурой десорбции водорода, то у ванадия и ниобия другие проблемы — невозможность накопления и удержания нужной весовой доли водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении.

3.1. Водород в плёнках ниобия

Если сравнивать термодинамические свойства водорода в тонких плёнках ниобия и «массивных» образцах, то обращает на себя внимание существенное их различие. Так, например, растворимость водорода в эпитаксиальных плёнках ниобия заметно ниже его растворимости в «массивном» состоянии [48]. Вследствие этого в ряде работ наблюдалось формирование только твёрдого раствора (α -фаза) без образования более насыщенной водородом α' -фазы Nb_xH [48–50]. В данных работах для определения содержания водорода использовалась ядерная реакция $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$. При использовании данного метода невозможно увеличивать давление водорода в рабочей камере выше 10^2 Па. Видимо этим и объясняется низкое содержание водорода в плёнках ниобия.

Авторы более поздних работ показали, что при давлениях водорода более 10^3 Па образуется α' -фаза (см., например, [51]). В данном исследовании одновременно были использованы три экспериментальных метода — рентгеновская дифрактометрия, объёмный метод и измерение электросопротивления. Их сочетание позволило установить, что в диапазоне концентраций водорода $\text{H}/\text{Nb} = 0,2\text{--}0,4$ в плёнках ниобия одновременно существуют обе фазы — α и α' . В этом же диапазоне наблюдаются перегибы на зависимостях электросопротивления (рис. 8, а). При более высоких концентрациях — $\text{H}/\text{Nb} > 0,5$ присутствует исключительно α' -фаза. Кроме этого, было обнаружено, что при насыщении плёнок водородом происходит изменение их геометрических размеров. Причём у самых тонких плёнок (20 нм) увеличение их раз-

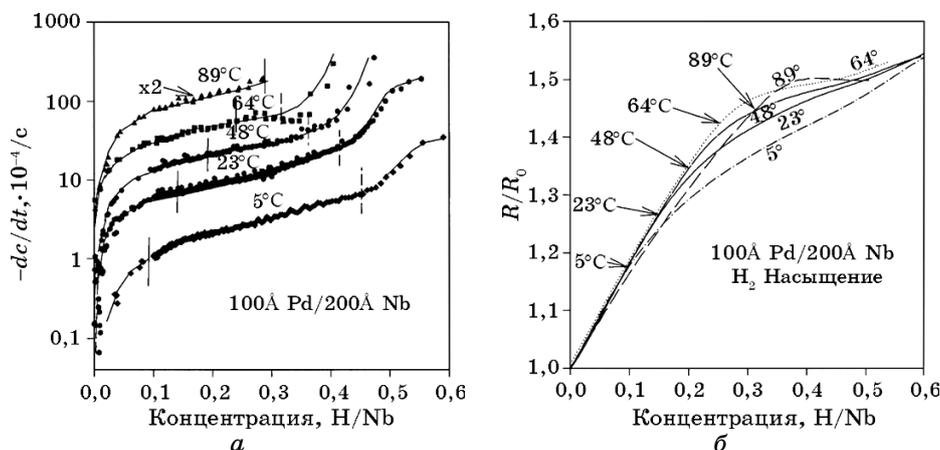


Рис. 8. Зависимости скорости десорбции водорода (а) и электросопротивления (б) от его концентрации в плёнках ниобия толщиной 20 нм.⁸

меров наблюдается только в направлении нормали к поверхности. Расширение толстых плёнок (200 нм) происходит в плоскости подложки.

Аналогично плёнкам магния, переход от однослойных плёнок ниобия к многослойным позволил заметно улучшить кинетику абсорбции ими водорода [52, 53]. Например, на многослойных плёнках Nb(100 нм)/Fe(2,6 нм) (5 слоёв) было обнаружено поглощение водорода в количестве $H/Nb = 0,8-0,9$ при давлениях водорода до 10^3 мбар и температуре 185°C [51]. При этом, также как и в однослойных плёнках, наблюдалось увеличение параметра решётки с ростом концентрации накопленного H (рис. 9, а).

Существенного улучшения кинетики абсорбции H в сравнении с «массивными» образцами ниобия удалось добиться и на многослойных плёнках Nb(2 нм)/Ta(2 нм) (60 слоёв) (рис. 9, б [53]).

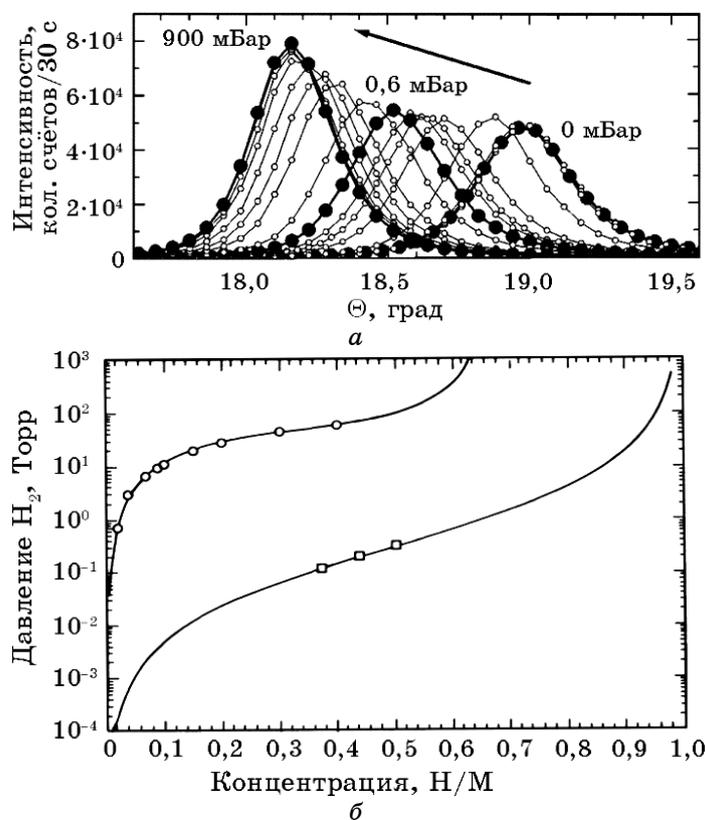


Рис. 9. Зависимость положения дифракционного пика (110)Nb и его интенсивности от содержания водорода (а). Изотермы растворимости (□) водорода в многослойных плёнках Nb(2 нм)/Ta(2 нм) (б). Символом (○) отмечены данные из работы [45] для «массивного» ниобия.⁹

3.2. Водород в плёнках ванадия

Гидриды на основе относительно лёгкого переходного металла — ванадия, считаются перспективными для использования в качестве твёрдотельных накопителей водорода. Общее количество накопленного водорода в них достигает 2,1 вес.%. При этом количество абсорбируемых атомов водорода в VH_2 существенно больше, чем, например, в популярном гидриде MgH_2 (11,2 в VH_2 против 2,3 в MgH_2 , ат./см³·10²²) [54].

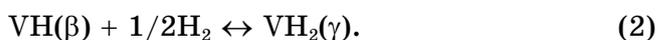
Система V–H характеризуется наличием следующих фаз: α — твёрдый раствор, β — ($VH_{0,45}$ – $VH_{0,95}$) и γ — VH_2 . В области концентраций $VH_{1,0}$ – $VH_{2,0}$ существует смесь фаз $\beta + \gamma$. В области гомогенности фазы β выявлены упорядоченные структуры — V_2H , V_3H_2 , V_4H_3 . Фаза β имеет объёмно-центрированную тетрагональную решётку, нестехиометрическая фаза $VH_{1,77}$ обладает ГЦК-решёткой.

Вследствие существования нескольких различных по кристаллической структуре V–H-фаз, на p – c – T диаграммах должны проявиться несколько плато, ответственных за переход от одной фазы к другой. Первое плато соответствует переходу от α -твёрдого раствора к β -фазе:



Общее количество накопленного водорода достигает 0,7 вес.%. β -фаза стабильна при давлении 0,1 МПа и комнатной температуре. Поэтому развал β -фазы никогда не наблюдался при комнатной температуре.

Второе плато соответствует переходу от β -фазы к γ -фазе:



Данная фаза нестабильна при атмосферном давлении. При 45°C p – c диаграмма VH_2 -гидрида характеризуется достаточно широким плато, соответствующим давлению 0,4–0,5 МПа [55]. Вследствие этого только примерно половина от возможного количества абсорбированного ванадием водорода может быть использована практически.

Закономерности абсорбции водорода тонкими плёнками ванадия наиболее детально были исследованы коллективом учёных из Швеции (University of Uppsala) [56–61]. Именно анализу результатов, полученных в данных работах, и будет посвящён текущий раздел.

В работах [56, 57] исследовали закономерности поглощения водорода тонкими (50 и 100 нм) эпитаксиальными плёнками ва-

надия. Обнаружено, что по мере увеличения концентрации водорода в плёнках возрастает величина сжимающих напряжений, что проявляется в сдвиге (002) дифракционного пика в сторону малых углов (рис. 10, а).

Определена критическая температура 460 К, выше которой отсутствует плато на кривых давление–концентрация водорода и происходит непрерывный переход между α - и β -фазами. При этом показано, что в интервале давлений, соответствующих фазовому переходу, происходит перегиб кривой изменения электросопротивления (рис. 10, б).

Авторы, базируясь на результатах своей предыдущей работы [61], утверждают, что перегибы на кривых электросопротивления соответствуют концентрации водорода $c = H/V = 0,5$, а положение максимумов описывается выражением

$$\Delta\rho_{\max} = 8,45 + 0,0587T - 1,21 \cdot 10^{-4}T^2, \quad (3)$$

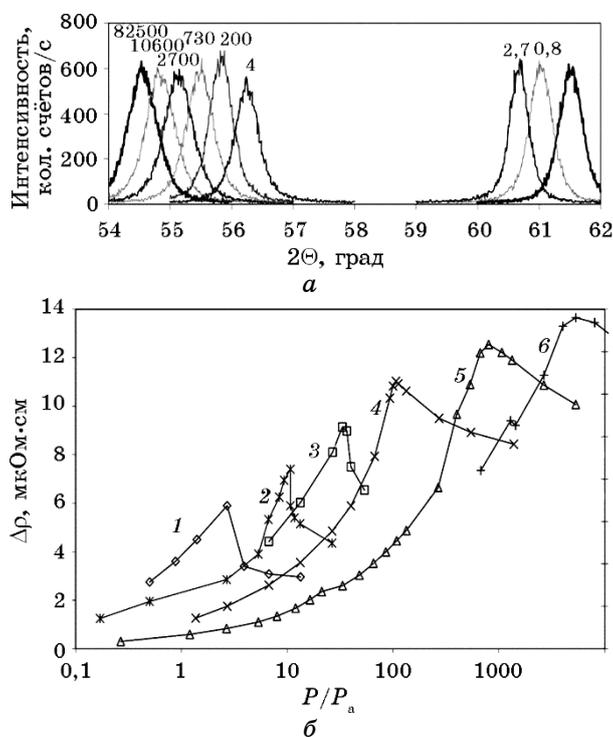


Рис. 10. (а) Влияние давления водорода на положение дифракционного пика V(002) при $T = 380$ К. (б) Зависимость удельного сопротивления плёнок ванадия толщиной 50 нм от давления водорода: 1 — 380 К, 2 — 400 К, 3 — 420 К, 4 — 440 К, 5 — 480 К, 6 — 530 К.¹⁰

где $\Delta\rho$ измеряется в мкОм, а температура — в °С. При этом измеренные значения электросопротивления связаны с концентрацией водорода следующим образом.

$$C_H = 0,5 \pm 0,5 \left(1 - \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_{\max}} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Кроме этого, проведённые количественные измерения показали, что максимальное содержание водорода в таких объектах не превышает $H/V = 0,8$ (рис. 11, а).

В выполненных работах утверждается, что при таких концентрациях силы отталкивания между атомами водорода в решётке ванадия становятся достаточно большими, что приводит к невозможности их удержания в интервале исследованных давлений.

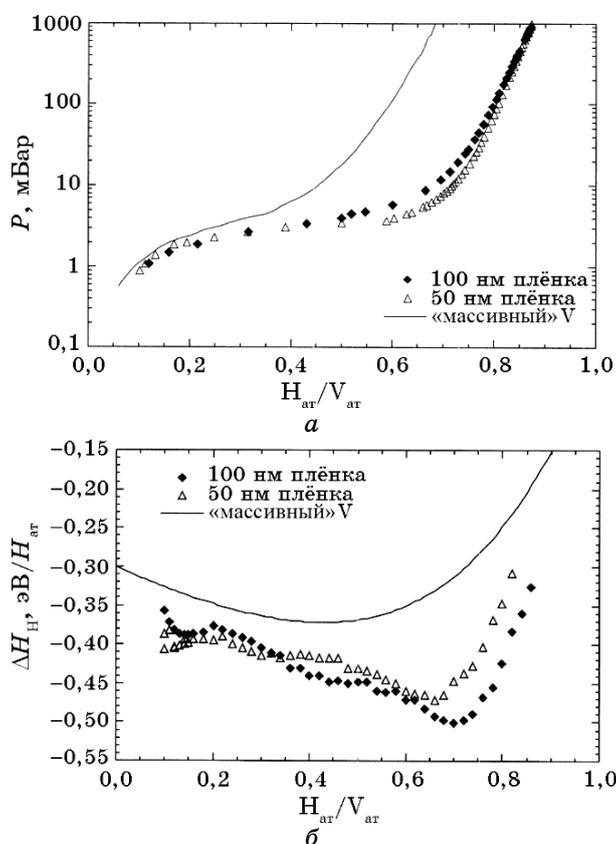


Рис. 11. Зависимости давления (а) и энтальпии растворимости (б) водорода от его концентрации в тонких плёнках и «массивном» ванадии [56].¹¹

С другой стороны, адсорбционная ёмкость тонких плёнок оказывается выше, чем у «массивных» (см. рис. 9, *a*). Это может быть связано с возможным захватом водорода примесями внедрения, которые неизбежно присутствуют в тонкоплёночных образцах. В связи с тем, что в данном диапазоне концентраций водорода одновременно присутствуют нескольких гидридных фаз, величина энтальпии растворимости водорода в ванадии меняется в зависимости от его концентрации (см. рис. 11, *b*) [56]. В зоне твёрдого раствора наблюдается увеличение энтальпии и повышение стабильности гидрида, а после начала формирования β -фазы ($H/V \cong 0,45$) наблюдается обратный эффект — по мере увеличения её доли снижается устойчивость гидрида.

В работах [58–60] были исследованы процессы накопления водорода в многослойных V/Mo- и V/Fe-плёнках. Энтальпия растворения водорода в молибдене и железе положительная (+0,48 и +0,30 эВ/атом соответственно), а в ванадии она отрицательна (–0,30 эВ/атом) [61, 62]. Поэтому ни молибден, ни железо не должны растворять водород. Сформированные из тонких плёнок ванадия и молибдена/железа (Mo, Fe + V = 0,9–4,0 нм) такие структуры являются превосходными объектами для изучения влияния поверхностей раздела на кинетику абсорбции водорода и влияния размерного фактора на термодинамические и гравиметрические свойства ванадия.

В частности с использованием ядерно-физических методов было обнаружена осцилляция количества абсорбированного водорода в Mo/V-плёнках, насыщенного при 225°C и давлении 1 бар (рис. 12) [60]. Также было обнаружено, что поверхности раздела между плёнками являются эффективными стоками для водорода. Вследствие этого на поверхностях плёнок ванадия при их насы-

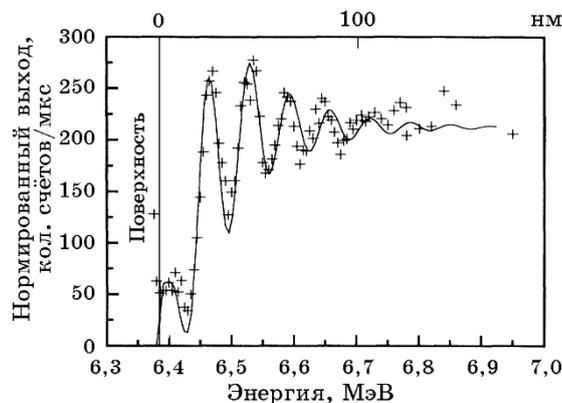


Рис. 12. Распределение водорода в многослойных Mo/V-плёнках (Mo + V = 13 нм).¹²

щении водородом остаются зоны толщиной 0,49 нм свободные от водорода.

Аналогичные свободные от водорода зоны (0,45 нм) были идентифицированы и в многослойных Fe/V-плёнках [58]. Кроме этого, было показано, что, в отличие от Mo/V-плёнок, в многослойных Fe/V-плёнках в зависимости от содержания водорода газоподобная α -фаза формируется лишь при содержании водорода $H/V \cong 0,16$. С увеличением концентрации водорода образуется подобная жидкости α^* -фаза ($H/V \cong 1$). Причём в последнем случае фаза формируется в виде двумерного образования, располагающегося в центральной зоне плёнки ванадия.

4. НАНОПОРИСТЫЕ ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ АБСОРБЕНТЫ ВОДОРОДА НА БАЗЕ КОМПЛЕКСНОГО ГИДРИДА ВАНАДИЯ

Проведённый анализ основных закономерностей абсорбции водорода тонкими плёнками магния, ниобия и ванадия позволяет сделать целый ряд обобщений. Формирование нанокристаллической структуры в магниевых плёнках способствует ускорению поглощения ими водорода. К тому же эффекту приводит внесение катализаторов. Причём катализаторами могут быть как мелко(нано)дисперсные частицы, так и тонкие прослойки в многослойных структурах. Измельчение структуры и наличие катализаторов снижают также температуру и давление, при которых происходит поглощение водорода.

При переходе к наноструктурированным плёнкам ниобия и ванадия, а также плёнкам, содержащим катализаторы, наблюдаются аналогичные процессы. Однако главной проблемой данных материалов остаётся недостаточная гравиметрическая ёмкость гидридов NbH_x и VH_x . Дополнительно возникающая проблема связана с тем, что при переходе от монокристаллических плёнок к нанокристаллическим существенно возрастает влияние границ зёрен на концентрацию водорода в гидридной фазе. Так, например, S. Orimo *et al.* [63] показали, что уменьшение размера зерна приводит к кардинальному уменьшению энтальпии диффузионных процессов. В таблице приведены соответствующие данные для значений общей и межзёренной энергии активации диффузии водорода в ванадии в интервале температур 200–300 К.

Видно, во-первых, что даже для самых крупных зёрен энергия активации диффузии существенно ниже энергии активации для поликристаллических образцов. Во-вторых, с уменьшением размера зерна возрастает участие границ зёрен в диффузии водорода. У 10-нанометровых объектов диффузия идёт исключительно по границам зёрен. В-третьих, с уменьшением размера зерна уменьшается общее содержание водорода в образце (1-й столбец

ТАБЛИЦА. Значения энергии активации диффузии водорода в нанокристаллическом гидриде ванадия.¹³

| Размер зерна, содержание водорода | $E_{\text{акт}}$ (общая), эВ/атом | $E_{\text{акт}}$ (межзёрная), эВ/атом |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 80 нм, $\text{VH}_{0,82}$ | 0,155 | 0,180 |
| 30 нм, $\text{VH}_{0,73}$ | 0,121 | 0,134 |
| 10 нм, $\text{VH}_{0,67}$ | 0,080 | 0,080 |

табл.). Связано это с тем, что объём границ зёрен при таком их размере становится сравнимым с объёмом основной части материала. Диффузионная подвижность водорода по границам зёрен на два порядка величины выше, чем в зерне. Поэтому и содержание водорода в области границ зёрен ниже, чем в теле зерна.

Поэтому успех в создании приемлемых накопителей водорода на базе гидрида ванадия в первую очередь зависит от того, удастся ли повысить его гравиметрическую ёмкость до 6–7 вес.% H_2 при одновременном улучшении термодинамики десорбционных процессов. Пути решения данной задачи отображены на рис. 13. Они заключаются в следующем: создание нанокристаллической структуры и введение каталитической добавки в решётку зерна (улучшение термодинамических и кинетических характеристик), стабилизация гидридной фазы путём формирования комплексного гидрида VN_xH_y и создание дополнительных ловушек для водорода (увеличение гравиметрической ёмкости).

В выполненных нами ранее исследованиях [14, 15] было пока-

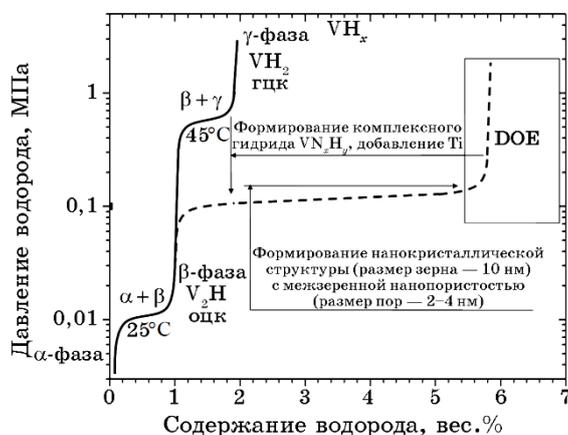


Рис. 13. Диаграмма состояния давление–концентрация для гидрида VN_x . Пунктирная кривая соответствует состоянию, при котором данный гидрид может быть использован в качестве накопителя водорода.¹⁴

зано, что, используя технологию ионно-стимулированного осаждения (ion beam-assisted deposition technology—IBAD), можно получать как плотные, так и пористые нанокристаллические тонкоплёночные структуры. Процесс получения таких плёнок происходит при одновременном осаждении атомов металла и бомбардировке подложки высокоэнергетическими (десятки кэВ) ионами реактивных газов. Характерным отличием данного метода от плазменных технологий является то, что процесс испарения металлической компоненты функционально отделён от стимулирующей бомбардировки ионами. Такая особенность позволяет независимо друг от друга регулировать любые параметры процесса, тем самым изменяя в широких пределах структуру и свойства плёнок. В частности, при получении тонких плёнок нитрида ванадия нами были получены нанокристаллические структуры, межзёрненные пространства в которых заполнены нанопорами.

Механизм образования нанопористой VN_x -структуры в деталях описан в работах [14, 15]. Роль ионов азота заключается в активизации процессов радиационно-стимулированной диффузии, создании условий для образования нитридной фазы, формировании нанокристаллической и нанопористой структур. Размеры зёрен и пор могут меняться в зависимости от параметров процесса.

В данной статье представлены результаты исследований структуры, электрофизических и абсорбционных/десорбционных характеристик $(V, 10 \text{ ат.}\% \text{ Ti})N_x$ -плёнок, полученных с использованием технологии ионно-стимулированного осаждения. В конечном состоянии плёнки состоят из частиц, близких по форме цилиндру длиной $\cong 80 \text{ нм}$ и диаметром $\cong 15 \text{ нм}$ (рис. 14). Сами частицы состоят из зёрен размером 10–15 нм. Согласно данным нейтронной спектроскопии [64] такие плёнки содержат две системы пор: 7–10 нм внутри зёрен и 0,5–1,0 мкм между частицами.

Плёнки $(V, Ti)N_x$ получались путём осаждения ванадия и ти-

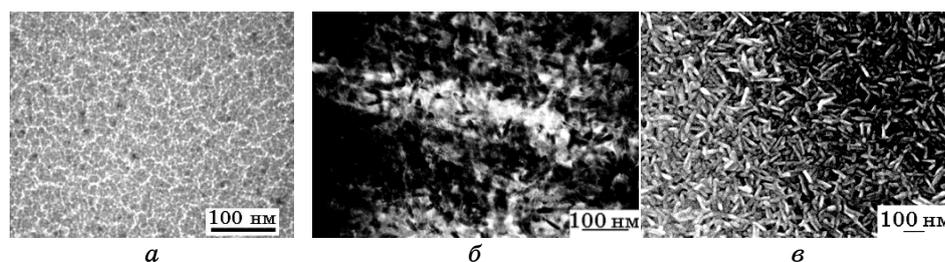


Рис. 14. Электронно-микроскопические изображения $(V, Ti)N_x$ -плёнок: *a* — начальная стадия (расчётная толщина плёнок 10 нм), *б* — конечная стадия (толщина 1 мкм), *в* — поверхность плёнки толщиной 1 мкм.¹⁵

тана на подложки из кремния при одновременной бомбардировке ионами азота с энергией 30 кэВ. Толщина плёнок 1 мкм, масса — 1,5 мг. С использованием резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией 1,8 МэВ была определена величина пористости материала плёнки. Для этого была применена методика, предложенная в работе [65]. По данным спектрометрии РОР определялись элементный состав и толщина плёнки в единицах числа условных атомов на см². Толщина этой же плёнки также измерялась с помощью профилометра. Исходя из полученных данных, рассчитывалась реальная плотность плёнки (4,3 г/см³), сравнивалась с табличным её значением (6,1 г/см³) и определялась величина пористости — (27 ± 3)%.

Перед насыщением (V, Ti)N_x-плёнок водородом их структура активировалась путём выполнения следующих операций: нагрев до 300°C при давлении водорода 0,4 МПа, выдержка в течение 1 часа, откачка водорода из камеры с образцом, выдержка образца в откачиваемой камере в течение 1 часа. Готовность (V, Ti)N_x-плёнок к абсорбции водорода контролировалась по изменению их электросопротивления.

Учитывая неординарность структурного состояния (V, Ti)N_x-плёнок, изменение такого параметра, как величина удельного электросопротивления в процессе абсорбции и десорбции, может дать важную информацию о состоянии пор и кинетике выделения водорода из них. Для многокомпонентных материалов переход из поликристаллического в нанокристаллическое состояние, когда длина свободного пробега электронов проводимости становится больше размера зерна (10–20 нм), сопровождается ухудшением проводимости и уменьшением величины температурного коэффициента сопротивления (ТКС) вплоть до нулевого и даже отрицательного. Наличие газосодержащих пор в такой структуре приводит к проявлению дополнительного механизма проводимости, который заключается либо в появлении термоэмиссионных электронов проводимости за счёт их испускания из газовых примесей (азот, кислород), находящихся на поверхностях пор и/или в их объёме, либо за счёт эффекта туннелирования [66]. Вследствие этого электросопротивление материала, поры которого частично или полностью заполнены газом, будет меньше, чем у материала с вакуумными порами.

Для такого случая удельное электросопротивление материала будет определяться рассеянием электронов на фононах, границах нанозёрен и нанопорах:

$$\rho = \rho_{\text{фон}} + \rho_{\text{зёрн}} + \rho_{\text{пор}} [n(T)]^{-1}, \quad (5)$$

где n — концентрация газа в порах. При этом электросопротив-

ление нанокристаллического и пористого материала будет, в основном, определяться вторым и третьим слагаемыми.

Величина удельного электросопротивления неактивированных $(V, Ti)N_x$ -плёнок не превышает $(2-5) \cdot 10^{-3}$ Ом·см. После активации сопротивление увеличивается до $(2-3) \cdot 10^{-2}$ Ом·см. На активированных плёнках изучалась кинетика абсорбции водорода. Плёнки насыщались водородом при 20°C в течение 120 мин в интервале давлений 0,1–0,5 МПа. На рисунке 15, а приведены зависимости скорости относительного изменения сопротивления плёнок для различных давлений водорода.

Видно, что наибольшая скорость изменения сопротивления плёнок на начальном этапе насыщения наблюдается при давлениях водорода 0,4–0,5 МПа. Например, при давлении 0,4 МПа в течение первых 20 секунд величина относительного уменьшения сопротивления достигает 52%. В то время как при 0,1 МПа данная величина не превышает 6%. Причём, в отличие от сплошных плёнок, где происходит формирование гидридной фазы и увеличение электросопротивления, в пористых плёнках имеет место заполнение пор водородом и уменьшение их сопротивления.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что вследствие заполнения водородом пор внутри частиц наблюдается заметное увеличение размера данных частиц и потеря ими цилиндрической формы (рис. 15, б). Видимых разрывов на поверхности плёнок не наблюдалось.

После насыщения водородом $(V, Ti)N_x$ -плёнок при 0,4 МПа в течение 120 минут давление в камере снижалось до 0,1 МПа, и производился их отжиг. В процессе отжига и дальнейшего охлаждения производилось измерение электросопротивления плёнок. Скорость нагрева плёнок — 8 К/мин, максимальная температура

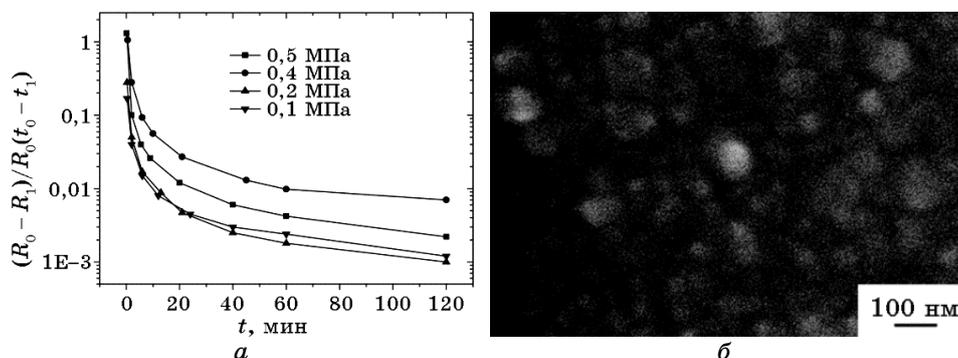


Рис. 15. (а) Зависимости изменения сопротивления $(V, Ti)N_x$ -плёнок от давления водорода в рабочей камере. (б) Поверхность плёнки после насыщения водородом.¹⁶

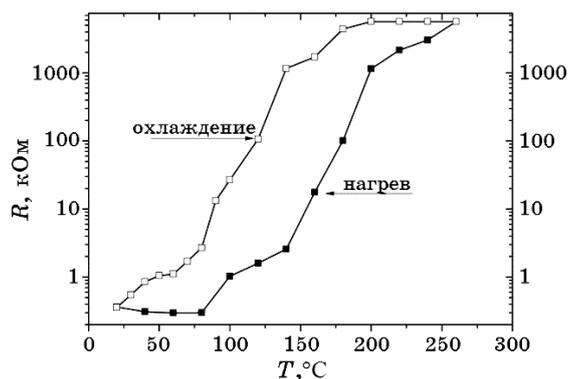


Рис. 16. Изменение электросопротивления $(V, Ti)N_x-H_y$ -плёнок, насыщенных водородом при давлении 0,4 МПа в течение 120 минут при нагреве и охлаждении.¹⁷

— 260°C. На рисунке 16 приведены соответствующие зависимости сопротивления $(V, Ti)N_x$ -плёнок от температуры отжига. Видно, что в интервале температур 20–60°C наблюдается уменьшение значения сопротивления, что характерно для плёнок, имеющих отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсивному росту сопротивления. При температуре 260°C сопротивление $(V, Ti)N_x$ -плёнок более чем в 10^4 раз превосходит сопротивление насыщенных водородом образцов. В процессе охлаждения сопротивление остаётся неизменным вплоть до 180°C, а затем снижается. Конечное значение сопротивления на 15–20% меньше сопротивления насыщенных водородом плёнок.

Изменение сопротивления плёнок при отжиге однозначно связаны с количеством абсорбированного ими водорода. Для определения количества накопленного $(V, Ti)N_x-H_y$ -плёнками водорода они помещались в камеру отжига объёмом $2,5 \cdot 10^3$ см³. Камера затем откачивалась до давления не выше 10^{-3} мм Hg, после чего закрывалась и плёнки нагревались до температуры 260°C. Количество выделившегося газа фиксировалось по изменению показаний вакуумного датчика ПМТ-2. Данные показания пересчитывались в количество десорбированных молекул водорода и весовые проценты по отношению к массе плёнки. На рисунке 17 приведены соответствующие кривые.

Можно отметить несколько температурных интервалов, внутри которых меняется скорость выделения водорода при первичном нагреве — 35–125°C, 125–200°C и 200–250°C. Мы полагаем, что внутри данных интервалов происходит высвобождение водорода из определённых типов ловушек. В $(V, Ti)N_x-H_y$ -плёнках их может быть три — крупные 0,5–1,0 мкм поры между частицами,

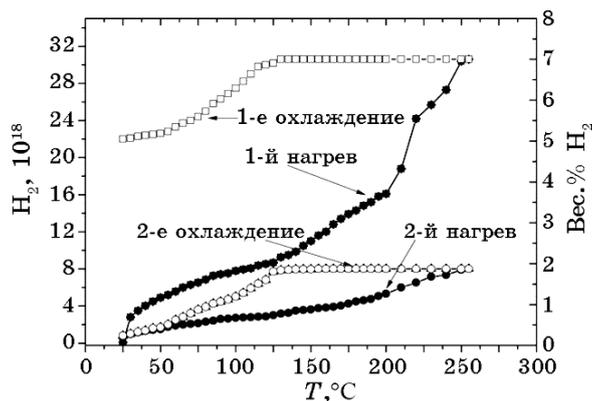


Рис. 17. Зависимости количества водорода в камере отжига при первичном и повторном нагревах (V, Ti)N_x-H_y-плёнки. Повторный нагрев проводился после откачки из камеры водорода, оставшегося после первичного нагрева и охлаждения.¹⁸

мелкие 7–10 нм в межзёрненных стыках и вакантные узлы на позициях азота в (V, Ti)N_x-зёрнах [67, 68]. Именно в такой последовательности водород и высвобождается из них при нагреве. По данным дифракционного анализа гидридных фаз в плёнках не присутствует.

При охлаждении плёнок после первого нагрева давление в камере не меняется вплоть до температур 130–140°C. При меньших температурах наблюдается уменьшение давления, что, с нашей точки зрения, происходит вследствие поглощения водорода плёнкой. Наиболее вероятно H абсорбируется внутри крупных пор.

Для проверки данного предположения мы удалили выделившийся водород из камеры и провели повторный отжиг (рис. 17). Обнаружено, что количество выделившегося водорода при повторном отжиге примерно совпадает с тем количеством, которое было поглощено при охлаждении первично отожжённого образца. При отжиге держателя образцов без плёнки количество выделившегося из него газа не превышало значения 1,5 на левой оси ординат рис. 17.

Характерно, что перегибы на кривой первичного отжига достаточно хорошо коррелируют с перегибами на кривой зависимости сопротивления плёнки от температуры нагрева (рис. 16). То есть по мере выделения водорода возникает все большее количество пустот в плёнке, рассеяние электронов на которых приводит к последовательному увеличению сопротивлению плёнки. Уменьшение сопротивления (V, Ti)N_x-плёнки при охлаждении соответствует полученным данным об абсорбции водорода из атмосферы внутри камеры и заполнении им открытых пор.

Наряду с абсорбционным методом для изучения поглощающей ёмкости $(V, Ti)N_x$ -плёнок мы использовали ядерно-физические методы, в частности, метод ядер отдачи (elastic recoil detection) [69]. Пучок ионов гелия с энергией 1,8 МэВ направлялся под углом 15° на мишень, насыщенную водородом. Выбитые из мишени ядра водорода регистрировались PIPS-детектором, расположенным под углом 30° , а рассеянные ионы гелия поглощались Al-фольгой толщиной 7 мкм, установленной перед детектором. Содержание водорода в образце определялось из сравнения выходов в спектрах выбитых ядер водорода, полученных от исследуемого образца и стандартного образца с учётом тормозных способностей. В качестве стандартного образца мы использовали плёнку каптона ($[H_{10}C_{22}N_2O_5]_n$), содержание водорода в которой составляет 2,64 вес.%. Соответствующие спектры выбитых ядер водорода представлены на рис. 18. По нашим измерениям содержание водорода в образце $(V, Ti)N_x-H_y$, аналогичном тому, на котором исследовалась абсорбция, равно 7,4 вес.%, что достаточно хорошо подтверждает данные абсорбционных исследований (рис. 17).

Таким образом, приведённые результаты показали, что использование неравновесной технологии ионно-стимулированного осаждения, даёт возможность формировать тонкоплёночные структуры, содержащие нанопоры. Наличие открытой нанопористости позволяет кардинально увеличить концентрацию ловушек водорода в таком металле, например, как ванадий. Вследствие этого удаётся абсорбировать намного большее количество водорода по сравнению с «массивными» традиционными структурами (более 7 вес.%). При этом развитая система межзёрненных границ обеспечивает удовлетворительную кинетику абсорбции и десорбции водорода.

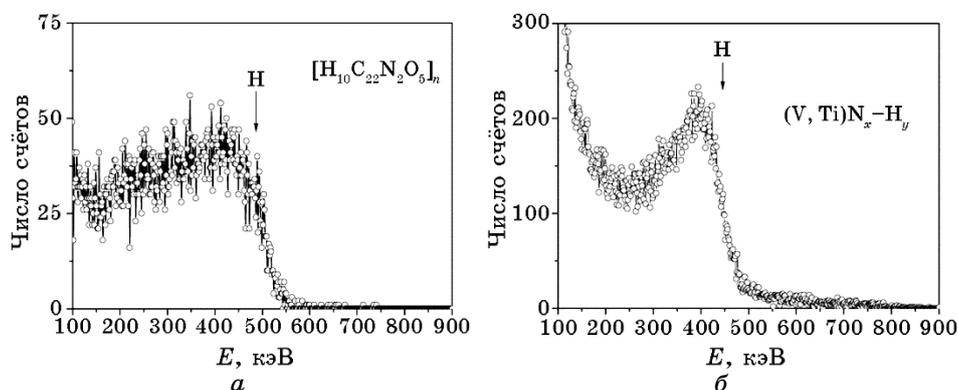


Рис. 18. Спектры выбитых ядер водорода, полученные от стандартного образца (а) и плёнки $(V, Ti)N_x-H_y$ (б).¹⁹

5. ВЫВОДЫ

Приведённые в данном обзоре результаты показывают, что тонкие плёнки являются превосходным материалом для моделирования структур с оптимальными характеристиками с точки зрения накопления водорода в больших количествах. Разнообразие вакуумных методов испарения даёт возможность формировать плотные и пористые нанокристаллические плёнки, структура которых в наибольшей степени ускоряет протекание диффузионных процессов и способствует абсорбции водорода. Кроме этого, для изучения тонкоплёночных объектов можно привлекать специфические методы исследования и получать дополнительные сведения об особенностях накопления и выделения водорода, которые не могут быть реализованы на «массивных» материалах. В частности, ядерно-физические методы дают информацию о распределении водорода в тонких слоях многослойных плёнок. Полученные данные позволяют определить оптимальные соотношения толщин плёнок в многослойной структуре.

Растровая и электронная микроскопия высокого разрешения, а также дифракционные методы дают возможность исследовать структурную стабильность кристаллической решётки при абсорбции и десорбции водорода.

Обнаруженное изменение оптических свойств тонких плёнок в зависимости от содержания в них водорода даёт информацию об образовании гидридных фаз в материале в зависимости от содержания в них водорода.

Метод измерения электросопротивления плёнок оказался очень чувствительным при изучении процессов абсорбции и десорбции водорода. Использование данного метода позволяет достоверно интерпретировать механизмы поглощения и выделения водорода тонкоплёночными структурами, в том числе и нанопористыми.

Однако наибольшего успеха в изучении и создании эффективных накопителей водорода можно добиться только при комплексном анализе свойств плёнок с одновременным применением нескольких исследовательских методов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. H. Kunstler, *The Long Emergency: Surviving the End of Oil, Climate Change, and Other Converging Catastrophes of the Twenty-First Century* (New York: Grove Press: 2009), p. 300.
2. *Targets for On-Board Hydrogen Storage Systems: Current R&D Focus is on 2010 Targets*. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/freedomcar_targets_explanations.pdf
3. V. Vishnyakov, *Vacuum*, **80**, No. 10: 1053 (2006).

4. A. Züttel, P. Sudan, and Ph. Mauron, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**: 203 (2002).
5. I. Jain, P. Jain, and A. Jain, *J. Alloys and Compounds*, **503**, No. 2: 303 (2010).
6. M. Song, E. Ivanov, B. Darriet, M. Pezat, and P. Hagenmuller, *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, No. 3: 169 (1985).
7. J. Hurris, W. Curtin, and L. Schultz, *J. Mater. Res.*, **3**: 872 (1988).
8. K. Aoki, A. Memezava, and T. Masumoto, *J. Mater. Res.*, **8**: 307 (1993).
9. S. Doppiu, L. Schultz, and O. Gutfleisch, *J. Alloys and Compounds*, **427**: 204 (2007).
10. I. Jain, K. Vijay, L. Malhotra, and K. Uppadhyay, *Int. J. Hydrogen Energy*, **13**: 15 (1988).
11. J. Reilly, J. Johnson, F. Reidinger, J. F. Lynch, J. Tanaka, and R. H. Wiswall, *J. Less-Common Met.*, **73**, No. 1: 175 (1980).
12. M. Malinowski, *J. Less-Common Met.*, **89**, No. 1: 1 (1983).
13. E. Eatons, C. Olson, H. Scheinberg, and W. Steyert, *Int. J. Hydrogen Energy*, **6**, No. 6: 609 (1981).
14. V. Bryk, A. Guglya, M. Litvinenko, I. Marchenko, E. Melnikova, I. Sassa, and R. Vasilenko, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **166**, No. 4: 282 (2011).
15. A. Goncharov, A. Guglya, and E. Melnikova, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, No. 23: 18061 (2012).
16. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. Ström-Olsen, *J. Alloys and Compounds*, **288**: 217 (1999).
17. L. Schlapbach, D. Shaltiel, and P. Oelhafen, *Mater. Res. Bull.*, **14**: 1235 (1979).
18. A. Kroser and B. Kasemo, *J. Phys.: Condensed Matter*, **1**, No. 8: 1533 (1989).
19. Z. Dehouche, T. Klassen, W. Oelerich, J. Goyette, T. K. Bose, and R. Schulz, *J. Alloys and Compounds*, **347**, No. 1: 319 (2002).
20. R. Schulz, S. Boily, L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, and J. O. Ström-Olsen, *Innov. Metall. Mater.*, 529 (1995).
21. J. Qu, B. Sun, R. Yang, W. Zhao, Yu. Wang, and X. Li, *Scr. Mater*, **62**: 317 (2010).
22. K. Yoshimura, *Metals*, **2**: 253 (2012).
23. J. Ares, F. Leardini, P. Díaz-Chao, J. Bodega, D. W. Koon, I. J. Ferrer, J. F. Fernandez, and C. Sanchez, *J. Alloys and Compounds*, **495**, No. 2: 650 (2010).
24. U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schüth, *Chem. Int. Edit.*, **48**: 6608 (2009).
25. T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, and K. Takemurs, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, No. 7: 074603 (2006).
26. P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, and H. Fjellvag, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, No. 17: 175506 (2002).
27. B. Hum, A. Junkaew, R. Arróyave, J. Chen, H. Wang, P. Wang, J. Majewski, J. Park, H.-C. Zhou, Ravi K. Arvapally, U. Kaipa, Mohammad A. Omary, X. Y. Zhang, Y. Ren, and X. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, No. 20: 8328 (2013).
28. B. Hum, A. Junkaew, R. Arróyave, J. Park, H.-C. Zhou, D. Foley, S. Rios, H. Wang, X. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, No. 6: 2597 (2014).
29. I. Matsumoto, K. Asano, K. Sakaki, and Y. Nakamura, *Int. J. Hydrogen*

- Energy*, **36**, No. 22: 14488 (2011).
30. K. Higuchi, H. Kajioka, K. Toiyama, H. Fujii, S. Orimo, and Y. Kikuchi, *J. Alloys and Compounds*, **293–295**, No. 1: 484 (1999).
 31. N. Bazzanella, R. Checchetto, and A. Miotello, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 22: 5212 (2004).
 32. G. Reddy and S. Kumar, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, No. 9: 4421 (2014).
 33. C. Fry, D. Grant, and G. Walker, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, No. 2: 982 (2013).
 34. K. Higuchi, K. Yamamoto, H. Kajioka, K. Toiyama, M. Honda, S. Orimo, and H. Fujii, *J. Alloys and Compounds*, **330–332**: 526 (2002).
 35. X. Tan, C. Harrower, B. Amirkhiz, and D. Mitlin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, No. 18: 7741 (2009).
 36. B. Zahiri, S. Amirkhiz, and D. Mitlin, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, No. 8: 083106 (2010).
 37. L. Pranevicius, D. Milcius, C. Templier, and M. Lelis, *J. Alloys and Compounds*, **480**, No. 1: 360 (2009).
 38. L. Mooij and B. Dam, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, No. 27: 11501 (2013).
 39. J. Qu, Y. Wang, L. Xie, J. Zheng, Y. Liu, and X. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, No. 4: 1910 (2009).
 40. Y. Gautam, A. Chawla, S. Khan, R. D. Agrawal, and R. Chandra, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, No. 4: 3772 (2012).
 41. D. Borsa, R. Gremaud, A. Baldi, H. Schreuders, J. H. Rector, B. Kooi, P. Vermeulen, P. H. L. Notten, B. Dam, and R. Griessen, *Phys. Rev. B*, **75**, No. 20: 205408 (2007).
 42. J. Cermak and L. Kral, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, No. 19: 14257 (2012).
 43. W. Lohstroh, R. Westerwaal, L. Mechelen, C. Chacon, E. Johansson, B. Dam, and R. Griessen, *Phys. Rev. B*, **70**, No. 16: 165411 (2004).
 44. W. Lohstroh, R. Westerwaal, D. Noheda, S. Enache, I. A. Giebels, B. Dam, and R. Griessen, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, No. 19: 197404 (2004).
 45. E. Veleckis and R. Edwards, *J. Phys. Chem.*, **73**: 683 (1969).
 46. J. Joubert and A. Percheron-Guégnan, *J. Alloys and Compounds*, **317–318**: 71 (2001).
 47. T. Kuriwa, T. Tamura, T. Amemiya, T. Fuda, A. Kamegawa, H. Takamura, and M. Okada, *J. Alloys and Compounds*, **293–295**: 433 (1999).
 48. J. Steiger, S. Blässer, and A. Weidinger, *Phys. Rev. B*, **49**, No. 8: 5570 (1994).
 49. S. Moehlecke, C. Majkrzak, and M. Strongin, *Phys. Rev. B*, **31**, No. 10: 6804 (1985).
 50. S. Blässer, J. Steiger, and A. Weidinger, *Methods Phys. Res. B*, **85**, Nos. 1–4: 24 (1994).
 51. G. Reisfeld, N. Jisrawi, M. Ruckman, and M. Strongin, *Phys. Rev. B*, **53**, No. 8: 4974 (1996).
 52. Ch. Rehm, H. Fritzsche, H. Maletta, and F. Klose, *Phys. Rev. B*, **59**, No. 4: 3142 (1999).
 53. P. Miceli, H. Zabel, and J. Cunningham, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, No. 9: 917 (1985).
 54. I. Jain, Y. Vijay, L. Malhotra, and K. Uppadhyay, *Int. J. Hydrogen Energy*, **13**, No. 1: 15 (1988).
 55. H. Yukawa, M. Takagi, A. Teshima, and M. Morinada, *J. Alloys and*

- Compounds*, **330–332**: 105 (2002).
56. G. Andersson, K. Aits, and B. Hjörvarsson, *J. Alloys and Compounds*, **334**, Nos. 1–2: 14 (2002).
 57. J. Bloch, B. Hjörvarsson, S. Olsson, and R. Brukas, *Phys. Rev. B*, **75**, No. 16: 165418 (2007).
 58. G. Andersson, B. Hjörvarsson, and P. Isberg, *Phys. Rev. B*, **55**, No. 3: 1774 (1997).
 59. G. Andersson, B. Hjörvarsson, and H. Zabel, *Phys. Rev. B*, **55**, No. 23: 15905 (1997).
 60. B. Hjörvarsson, J. Rydén, E. Karlsson, J. Birch, and J.-E. Sundgren, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 8: 6440 (1991).
 61. F. Stillesjö, S. Ólafsson, P. Isberg, and B. Hjörvarsson, *J. Phys.: Condensed Matter*, **7**, No. 42: 8139 (1995).
 62. R. Griessen and T. Riesterer, *Hydrogen in Intermetallic Compounds 1* (Eds. L. Schlapbach). *Topics Appl. Phys.* (Springer: Berlin: 1988), vol. **V**, p. 63.
 63. S. Orimo, F. Kimmerle, and G. Majer, *Phys. Rev. B*, **63**, No. 9: 094307 (2001).
 64. V. Bryk, R. Vasilenko, A. Goncharov, T. Grigorova, A. Guglya, V. Kolobrodov, M. Litvinenko, I. Marchenko, and I. Sassa, *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, **6**: 66 (2011) (in Russian).
 65. L. Belyakov, T. Makarova, V. Sakharov, I. Serenkov, and O. Sresely, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, **32**: 1122 (1998) (in Russian).
 66. L. Palatnik, P. Cheremskoy, and M. Fooks, *Pori v Plyonkakh* [Pores in Films] (Moscow: Energoizdat: 1982) (in Russian).
 67. A. Gringoz, N. Glandut, and S. Valette, *Electrochem. Commun.*, **11**: 2044 (2009).
 68. H. Ding, X. Fan, C. Li, X. Liu, D. Jiang, and Ch. Wang, *J. Alloys and Compounds*, **551**: 67 (2013).
 69. J. L'ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschênes, J. P. Labrie, B. Terreault, J. G. Martel, and R. Saint Jacques, *J. Appl. Phys.*, **47**: 381 (1976).

²*National Science Centre 'Kharkiv Institute of Physics and Technology', N.A.S. of Ukraine, 1, Akademichna Str., 61108 Kharkiv, Ukraine*

- ¹ Fig. 1. The time evolution of MgH₂-phase content in the Mg-based thin films of various thicknesses [21].
- ² Fig. 2. Spectra of hydrogen thermodesorption out of Mg hydride films with different thickness [28].
- ³ Fig. 3. Hydrogen-desorbed fraction vs. time for the Mg (a) and Mg + 5at.% Nb (b) films at various temperatures: 1—623 K, 2—613 K, 3—603 K, 4—593 K, 5—583 K. Inset shows the temperature-dependent desorption-rate 'constant' [31].
- ⁴ Fig. 4. Pressure–composition isotherms for the Mg/Ni multilayer films [33].
- ⁵ Fig. 5. Optical reflectivity and transparency dependence on the number of H atoms per metal atom in a 100 nm Mg_{0.70}Ti_{0.30}H_x film (a). Time-dependent electrical resistivity and angle of reflection from (002) plane of the 200 nm Mg_{0.70}Ti_{0.30}H_x films during their hydrogenation (100 mbar, 20°C) (b).
- ⁶ Fig. 6. Schematic pattern of the hydride formation in Mg₂NiH_x films.
- ⁷ Fig. 7. Reflectivity and transparency of the 300 nm Mg₂NiH_x films vs. the number of H atoms per metal atom.
- ⁸ Fig. 8. Hydrogen-desorption rate (a) and resistivity (b) as functions of hydrogen concentration in the 20 nm Nb films.

-
- ⁹ Fig. 9. X-ray-diffraction (110)Nb peak and its intensity as a function of hydrogen content (a). Hydrogen-solubility isotherm (\square) for the Nb(2 nm)/Ta(2 nm) multilayer films (b); data (\circ) for 'bulk' niobium are adopted from [45].
- ¹⁰ Fig. 10. (a) Effect of hydrogen pressure on the X-ray-diffraction V(002) peak for a vanadium film at $T = 380$ K. (b) Residual resistivity as a function of hydrogen pressure for the 50 nm vanadium films: 1—380 K, 2—400 K, 3—420 K, 4—440 K, 5—480 K, 6—530 K.
- ¹¹ Fig. 11. Dependences of pressure (a) and enthalpy of solubility (b) of hydrogen on H concentration in the thin films and 'bulk' vanadium [56].
- ¹² Fig. 12. Hydrogen distribution in the Mo/V multilayer films (Mo + V = 13 nm).
- ¹³ TABLE. Values of H diffusion activation energy for nanocrystalline vanadium hydride.
- ¹⁴ Fig. 13. The pressure-concentration phase diagram for VH_x hydride. The dashed curve corresponds to the state of this hydride to be used as a hydrogen accumulator.
- ¹⁵ Fig. 14. Electron microscopy images of the (V, Ti) N_x films: (a) the initial stage (estimated film thickness is equal to 10 nm); (b) the final stage (thickness is equal to 1 μ m); (c) the surface of the 1 μ m thick film.
- ¹⁶ Fig. 15. (a) The dependences of resistivity change for the (V, Ti) N_x films on the hydrogen pressure in the working chamber. (b) Film surface after hydrogenation.
- ¹⁷ Fig. 16. Changes in electrical resistance of the (V, Ti) N_x-H_y films saturated with hydrogen at a pressure of 0.4 MPa for 120 minutes with heating and cooling.
- ¹⁸ Fig. 17. Dependence of hydrogen amount in the annealing chamber for a primary heating and secondary one of (V, Ti) N_x-H_y film. Secondary heating was carried out after evacuation of hydrogen (remaining after the primary heating and cooling) from the chamber.
- ¹⁹ Fig. 18. Spectra of hydrogen nuclei knocked out from a standard specimen (a) and the (V, Ti) N_x-H_y films (b).