

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Zr}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$

*Трегубов И.М., Татьянкин Г.К., Гребенников А.А., Стогней О.В.  
Воронежский государственный технический университет*

Проведено исследование электрических свойств нанокomпозитов  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Zr}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  в исходном состоянии и после гидрирования в водородной плазме. Исследованы температурные зависимости электросопротивления нанокomпозитов  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Zr}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  в интервале 77 – 273 К после нахождения в воздушной и водородной плазме. Установлено, что после наводороживания плазмой величина среднего числа локализованных состояний  $\langle n \rangle$  уменьшается, в то время как значения плотности электронных состояний на уровне Ферми  $g(E_f)$  увеличивается. Предполагается, что это связано с заполнением ионами водорода оборванных связей атомов металла, находящихся в матрице, и смещением уровня Ферми вследствие изменения соотношения между заполненными и свободными энергетическими уровнями в зоне локализованных состояний.

### Введение

На сегодняшний день водородная энергетика является одной из перспективных, бурно развивающихся областей науки. По сравнению с традиционными энергоносителями, водород имеет ряд преимуществ: экологическая чистота, широкое распространение в природе и возобновляемость. Однако, использование водорода до сих пор не нашло широкого применения поскольку полученные к настоящему времени материалы не вполне удовлетворяют требованиям по массовому и объемному содержанию водорода. Поэтому проблема поиска новых адсорбирующих водород материалов остается актуальной. Возможным вариантом решения этой проблемы является использование наногранулированных материалов в качестве адсорбционной среды [1]. Помимо этого, не в полной мере отработаны методы безопасного наводороживания материалов, не требующие высоких давлений или температур. Оба фактора необходимы для увеличения проникающей способности водорода в твердую среду и повышения его реакционной способности: диссоциации молекул водорода и образованию гидридов. Можно предположить, что если водород будет находиться в ионизированном состоянии, то процесс наводороживания будет осуществляться в менее «жестких» условиях по сравнению с молекулярным водородом.

С учетом вышеизложенного целью данной работы являлось исследование возможности наводороживания наногранулированного композиционного материала, за счет воздействия на него водородной ВЧ плазмы.

В качестве объекта исследования выбраны наногранулированные композиты  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Zr}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ , поскольку все металлические элементы, входящие в их состав (Co, Fe, Zr, Al) способны формировать гидриды. Качественно и количественно адсорбция водорода нанокomпозитами оценивалась по изменению их электрических свойств.

### Методика

В работе исследованы гранулированные нанокomпозиты  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Zr}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  в широком интервале концентрации металлической фазы ( $40 \leq x$ , ат. %  $\leq 55$ ). Композиты сформированы из металлических гранул диаметром 2–8 нм, случайным образом распределенных в объеме диэлектрической матрицы оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образцы получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней в атмосфере аргона с последующей конденсацией материала на ситалловые подложки. Химический состав образцов контролировался рентгеновским электронно-зондовым микроанализом.

В качестве метода гидрирования использовалась водородная плазма, что не предполагает нагрев образцов до высоких температур и их обработку при высоких давлениях. Для получения водородной плазмы была разработана экспериментальная установка, состоящая из кварцевого реактора, вакуумной системы и СВЧ печи [2].

Ранее было показано, что находясь в газовой плазме, материал подвергается термическому нагреву, что может значительно влиять на его электрические свойства. Композиционные пленки, находясь в газовой плазме нагреваются до температуры порядка 400 °С [2]. Поэтому прежде чем поместить образцы в водородную плазму они выдерживались в плазме, зажигаемой в остаточной воздушной атмосфере ( $P \sim 2 \cdot 10^{-1}$  Торр), в течении 45 минут. Это обеспечивало протекание процессов релаксации и позволяло исследовать влияние водородной плазмы на отожженных образцах. Тем самым, исключалось влияние термического отжига на возможные изменения физических свойств композитов после нахождения в водородной плазме. Общая длительность процесса наводороживания составляла 150 мин, однако, поскольку процесс горения плазмы не был непрерывным [2], полное эффективное время нахождения композитов в плазме водорода составляло 25 минут.

Так как нанокompозит представляет собой тонкую пленку, то для исследования степени его наводороживания не могут применяться методы непосредственного измерения количества адсорбированного водорода. При наводороживании нанокompозита атомы водорода могут проникать как в диэлектрическую матрицу, так и в металлическую фазу. В доперколяционных нанокompозитах, то электронный транспорт в нем определяется переносом заряда через диэлектрическую матрицу (так называемая прыжковая проводимость [3]). Такой механизм крайне чувствителен к структурным дефектам, имеющимся в диэлектрике и на интерфейсе диэлектрик-гранула [4, 5]. Если предположить, что атомы водорода, адсорбированные композитом, могут создавать локализованные состояния в запрещенной зоне диэлектрика то анализ электрических свойств нанокompозитов до и после наводороживания позволит оценить степень наводороживания материала. Поэтому в данной работе изучено влияние наводороживания на электрические свойства композитов, которое оценивалось по изменению температурных зависимостей сопротивления образцов измеренных в интервале 77 – 280 К.

Анализ полученных зависимостей осуществлялся с помощью моделей использовалась модель резонансного туннелирования электронов [3, 4] и модели Мота (модель прыжковой проводимости) [5, 6]. Поскольку в исследуемых образцах электроперенос осуществляется туннелированием электронов по локализованным состояниям в диэлектрической матрице, модель позволяет оценить среднее число локализованных состояний ( $\langle n \rangle$ ), по которым электроны туннелируют при движении между соседними гранулами [4], а также оценить плотность электронных состояний на уровне Ферми  $g(E_F)$  [5].

### **Результаты**

На рисунке 1 представлены температурные зависимости электрического сопротивления образцов  $(Co_{40}Fe_{40}Zr_{20})_x(Al_2O_3)_{100-x}$  с различным процентным содержанием металлической фазы после отжига в «воздушной» плазме. С целью получения более достоверных результатов проводилось измерение двух образцов одного состава.

Величина удельного электрического сопротивления  $R$  увеличивается с понижением температуры, что характерно для композиционных материалов, в которых электроперенос осуществляется посредством туннелирования электронов из гранулы в гранулу по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми в диэлектрической матрице. Такая зависимость позволяет применить модели Мотта и резонансного туннелирования для электропереноса в тонких пленках.

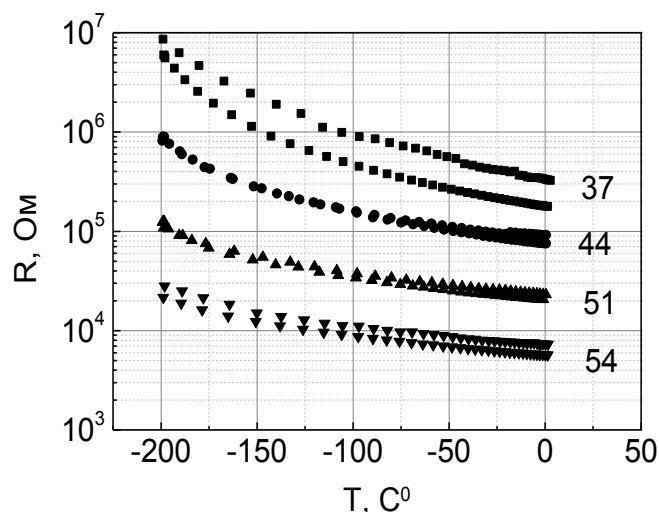


Рис. 1 - Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры нанокompозитов  $(Co_{40}Fe_{40}Zr_{20})_x(Al_2O_3)_{100-x}$ . Цифрами на графике показаны проценты содержания металлической фазы

Для расчета среднего числа локализованных состояний  $\langle n \rangle$  экспериментальные зависимости (рис. 1) перестраивались в координатах модели неупругого резонансного туннелирования, рис. 2. Затем, вычислялся угол наклона температурной зависимости электрического сопротивления в координатах  $\ln(R/R_0)(T_0/T)$ , показанной на рис. 2. В [4] было показано, что существует определённый температурный интервал (обычно это более высокотемпературный интервал), в котором число локализованных состояний, участвующих в электропереносе, не меняется и для этого интервала температур угол наклона зависимости также будет постоянным. В соответствии с методикой, изложенной в [4, 6] были рассчитаны значения среднего числа локализованных состояний, по которым электроны туннелируют между соседними гранулами. В качестве значений  $T_0$  была взята температура 273 К, в качестве  $R_0$  – сопротивление композита при этой температуре.

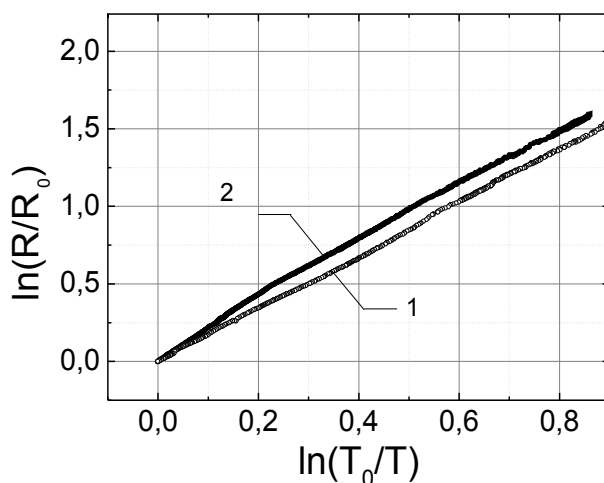


Рис. 2 - Температурная зависимость сопротивления композита  $(Co_{40}Fe_{40}Zr_{20})_{44}(Al_2O_3)_{56}$  в исходном состоянии (кривая 1) и после наводороживания (кривая 2). Зависимость построена в модельных координатах [5] для определения числа  $\langle n \rangle$ .  $T_0 = 273$  К.

Используя модель Мота и перестраивая экспериментальные зависимости в соответствующих координатах [5, 6] определялись значения  $g(E_f)$  для композитов с различным содержанием металлической фазы (рис. 4).

Для установления количественных изменений, вызванных влиянием водорода, на рисунках 3 и 4 показаны совмещенные концентрационные зависимости  $\langle n \rangle$  и  $g(E_f)$ , измеренные в образцах до и после наводороживания.

Анализ полученных данных показал, что обработка композитов в водородной плазме не меняет характер зависимости композита в интервале температур 77 – 217 К. В интервале 217 – 280 К на зависимости  $R(T)$ , измеренной после наводороживания композита  $(Co_{40}Fe_{40}Zr_{20})_{44}(Al_2O_3)_{56}$ , наблюдается излом и угол наклона прямой, определяющий величину  $\langle n \rangle$  меняется (рис. 2, кривая 2). Расчет среднего числа локализованных состояний показал, что наводороживание практически не влияет на величину  $\langle n \rangle$  в низкотемпературном интервале 77 – 217 К, и до и после наводороживания она была равна 1,87. Однако, в наводороженном образце  $(Co_{40}Fe_{40}Zr_{20})_{44}(Al_2O_3)_{56}$  в интервале температур 217 – 280 К значение  $\langle n \rangle$  уменьшилось с 3,1 до 2,70.

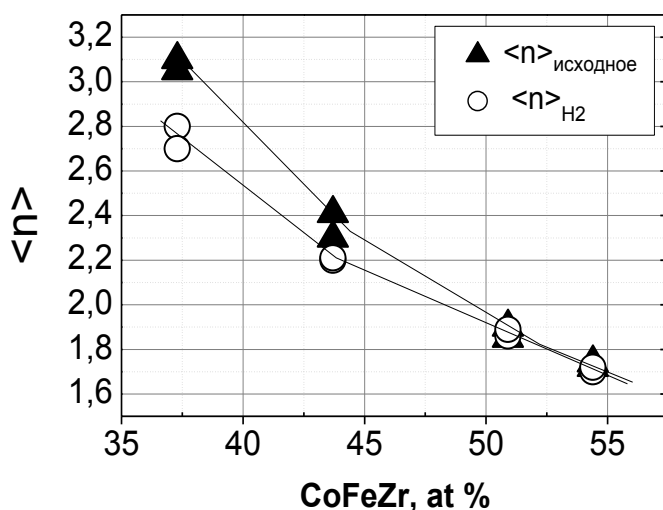


Рис. 3 - Зависимость среднего числа локализованных состояний от процентного содержания металлической фазы для образцов  $(CoFeZr)_x(Al_2O_3)_{100-x}$  до и после воздействия водородной плазмы

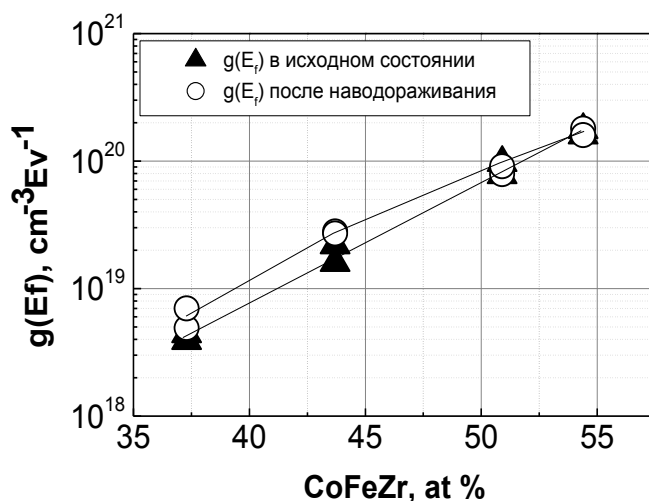


Рис. 4 - Зависимость плотности локализованных состояний от процентного содержания металлической фазы для образцов  $(CoFeZr)_x(Al_2O_3)_{100-x}$  до и после воздействия водородной плазмы

Аналогичные результаты наблюдались на образцах с различной концентрацией металлической фазы. У всех исследованных композитов на зависимости  $R(T)$ , полученной после наводороживания, вблизи комнатной температуры наблюдался излом, а число локализован-

ных состояний для температурного интервала, примыкающего к 273 К, во всех случаях было меньше, чем в исходном состоянии (после обработки в воздушной плазме, но до наводороживания). На рис. 3 приведены концентрационные зависимости значения  $\langle n \rangle$ , рассчитанные для образцов, подвергнутых термической релаксации в воздушной плазме ( $\langle n \rangle_{\text{исходное}}$  рис.2 кривая 1), и значения  $\langle n \rangle$ , рассчитанные для участка с измененным углом наклона вследствие наводороживания ( $\langle n \rangle_{\text{H}_2}$  рис.2 кривая 2). Характерно, что как  $\langle n \rangle_{\text{исходное}}$ , так и  $\langle n \rangle_{\text{H}_2}$ , уменьшается с увеличением концентрации металлической фазы в образце, что типично для нанокompозитов металл-диэлектрик и связано с приближением концентрации образцов к порогу перколяции и уменьшением ширины диэлектрического барьера между гранулами.

Полученные результаты (рис. 3, 4) позволяют утверждать, что воздействие ионов водорода приводит к изменению плотности локализованных состояний на уровне Ферми и среднего числа локализованных состояний, вовлеченных в резонансное туннелирование. Наибольшие изменения наблюдаются в композитах с меньшей долей металлической фазы. Это дает возможность предположить, что ионы водорода в основном проникают в диэлектрическую матрицу и взаимодействуют именно с ней. По всей видимости, обладая положительным зарядом, ионы атомарного водорода или заряженные молекулы  $\text{H}_2^+$  взаимодействуют с дефектами матрицы, формирующими локализованные состояния, на которых находятся электроны. Взаимодействуя с дефектами ионы водорода заполняют оборванную связь, исключая таким образом, ее из процесса электропереноса. Такими дефектами могут являться незаконченные связи атомов металлической фазы, которые всегда находятся в объеме диэлектрической фазы композитов. Вследствие этого суммарное число локализованных состояний в «проводящей цепочке» между соседними гранулами будет снижаться, что отражается и на среднем значении величины  $\langle n \rangle$ .

Изменение значения плотности электронных состояний на уровне Ферми может происходить по двум причинам. Во-первых, в композитах могут появляться новые локализованные состояния с энергиями близкими к  $E_f$  и если эти состояния будут заполняться электронами, то это приведет к росту  $g(E_f)$ . Однако полученные экспериментальные данные (рис.3) свидетельствуют об обратном: число локализованных состояний вблизи уровня Ферми снижается после наводороживания. Во-вторых, может происходить смещение положения уровня Ферми относительно зоны, в которой расположены локализованные состояния. Поскольку в общем случае число локализованных состояний с разными значениями энергии не является одним и тем вероятностью того, что при смещении уровня Ферми он окажется в области с более высоким значением  $g(E_f)$  весьма высока. По-всей видимости, в случае наводороживания доперколяционных композитов  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Zr}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  наблюдается именно такая ситуация. Заполнение атомами водорода оборванных связей атомов металла (выступающих в роли ловушек) приводит к перераспределению электронов между оставшимися ловушками, что влечет за собой изменение энергии Ферми.

### **Выводы**

Исследованы температурные зависимости электросопротивления нанокompозитов  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Zr}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  в интервале температур 77 – 273 К после нахождения в воздушной и водородной плазме.

Установлено, что после наводороживания плазмой величина  $\langle n \rangle$  уменьшается, в то время как  $g(E_f)$  увеличивается. Предполагается, что это связано с заполнением ионами водорода оборванных связей атомов металла, находящихся в матрице, и смещением уровня Ферми вследствие изменения соотношения между заполненными и свободными энергетическими уровнями в зоне локализованных состояний.

### *Список использованных источников*

1. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // Альтернативная энергетика и экология, 2005, №12, с. 14-37.

2. Трегубов И.М., Стогней О.В., Пригожин В.И., Савич А.Р. Термический нагрев тонкоплёночных нанокомпозитов металл-диэлектрик в водородной плазме // Вестник ВГТУ. – 2010. – Т. 6. - №3. – С. 10–13.
3. Л.И. Глазман, К.А. Матвеев Неупругое резонансное туннелирование электронов через потенциальный барьер // ЖЭТФ. – 1988. – Т.94, Вып.6. – С.332.
4. Л.В.Луцев, Ю.Е.Калинин, А.В.Ситников, О.В.Стогней Электронный транспорт в магнитном поле в гранулированных пленках аморфной двуокиси кремния с ферромагнитными наночастицами // ФТТ.-2002.-Т.44, вып.10.-С.1802-1810.
5. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.:Мир, 1982. – 368 с.
6. Гребенников А.А., Стогней О.В. Влияние структурного состояния на механизм электропереноса в нанокомпозитах  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  и  $\text{Co}_x(\text{CaF})_{100-x}$  // Вестник ВГТУ. – 2010. – Т. 6. - №1. – С. 175 – 176.