КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 1, с. 119–126

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 539.23

К 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

СИНТЕЗ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ МЕТАЛЛОГИДРИДА Mg_2NiH_4 НА НИКЕЛЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2024 г. А. П. Барабан[1], А. П. Войт[1], И. Е. Габис[1], Д. И. Елец[2,*], А. А. Левин[2], Д. А. Зайцев[3]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[2]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

[3]*АО "НПО "ЛЕНКОР", Санкт-Петербург, Россия*

**E-mail: elets.denis@mail.ioffe.ru*

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.
После доработки 10.04.2023 г.
Принята к публикации 08.06.2023 г.

Работа продолжает начатое ранее исследование процесса синтеза гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 в реакции между никелевой фольгой и гидридом магния MgH_2 в атмосфере водорода при давлениях, превышающих давление разложения как MgH_2, так и Mg_2NiH_4. Синтез проводился при температурах 400 и 475°C. В совокупности с результатами, полученными ранее при температуре 450°C, установлено, что после прохождения некоторого времени инкубации рост толщины пленки Mg_2NiH_4 линейно зависит от времени. Во время инкубации происходит синтез подслоя интерметаллида $MgNi_2$. Совокупность этих данных свидетельствует о справедливости предложенного ранее механизма синтеза, лимитирующим фактором которого является диффузионное поступление с постоянной скоростью атомов никеля по подслою $MgNi_2$. На основании анализа рентгенодифракционных данных сделан вывод, что для всех трех температур синтеза толщина подслоя $MgNi_2$ примерно одинакова. С использованием метода термодесорбционной спектроскопии установлены скорости роста пленок для всех трех температур и на основании этих данных определены кинетические параметры диффузии атомов никеля в подслое интерметаллида $MgNi_2$.

DOI: 10.31857/S0023476124010173, **EDN:** sjdfbi

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллический гидрид Mg_2NiH_4 представляет интерес для ряда применений, включая твердотельное хранение водорода [1]. Он содержит до 3.6 мас. % водорода. По сравнению с MgH_2 Mg_2NiH_4 обладает лучшей кинетикой сорбции и десорбции, а также более низкой температурой (223°C) при равновесном давлении 0.1 МПа. Устойчивость во время гидрирования/дегидрирования является дополнительным преимуществом для его практического использования.

Рост гидридной пленки на плоской поверхности никелевой фольги при температуре 450°C и взаимодействии в водороде с порошком MgH_2 при давлениях, превышающих давления разложения MgH_2 и Mg_2NiH_4, изучен в [2]. Технологически такой процесс радикально проще, чем магнетронное распыление, примененное ранее для синтеза пленки, содержащей AlH_3 [3]. Для данных реагентов и условий он позволил выращивать пленки Mg_2NiH_4 толщиной от 0.2 до 4 мкм со скоростью роста 0.13 мкм/ч. При исследовании кинетики роста было выявлено, что после некоторой задержки увеличение толщины покрытия Mg_2NiH_4 от времени синтеза происходит линейно в широком интервале времен и толщин. С помощью метода рентгенофазового анализа (**РФА**) было показано, что задержка перед началом синтеза Mg_2NiH_4 связана с образованием подслоя Mg_2Ni, растущего до определенной толщины, после чего начинается рост Mg_2NiH_4. Плоская конфигурация системы подложка–пленка позволила сделать в [2] важные выводы о механизме роста. Были рассмотрены различные сценарии роста, и выбран только один из них, объясняющий линейность роста толщины Mg_2NiH_4. Он позволил определить межфазную границу Mg_2Ni–Mg_2NiH_4 как место синтеза и оценить потоки атомов магния и никеля, вступающих в реакцию. Линейность увеличения толщины слоя Mg_2NiH_4 от времени синтеза была объяснена постоянной скоростью диффузионного поступления

атомов никеля по подслою $MgNi_2$ от подложки к межфазной границе Mg_2Ni–Mg_2NiH_4.

В настоящей работе описаны аналогичные исследования роста пленки Mg_2NiH_4 при температурах 400 и 475°C (и давлениях больше 30 и 75 бар соответственно) для оценки применимости метода синтеза [2] в более широком диапазоне температур, получения информации о скоростях роста и справедливости механизма роста, представленного в [2].

Интерметаллид $MgNi_2$, возникающий как подслой при синтезе пленки Mg_2NiH_4, является гексагональной фазой Лавеса *C*36. В обзоре [4] и монографии [5] обобщен огромный массив информации о диффузии в интерметаллидах, однако, по мнению авторов, данные о диффузии в фазах Лавеса очень скудны. В рамках проведенного исследования были также получены оценки коэффициентов диффузии атомов никеля по слою $MgNi_2$, несущие дополнительную информацию о фазах Лавеса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки Mg_2NiH_4 синтезировали в процессе взаимодействия никелевой пластины с порошком гидрида магния (чистота не хуже 96%) в установке высокого давления при температурах от 400 и 475°C и давлениях больше 30 и 75 бар соответственно. Эти условия при синтезе гидридов MgH_2 и Mg_2NiH_4 превышают равновесные значения, выбранные на основании результатов экспериментов по синтезу гидридов, приведенных в [2]. Температура синтеза 450°C оказалась самой подходящей для выбранных условий, так как при более низких температурах скорость синтеза резко снижается, а более высокие температуры требуют высокого давления, превышающего возможности имеющегося оборудования.

Для синтеза пленок использовали никелевый прокат толщиной 150 мкм (99.93% Ni). Пластину разрезали на куски размером 5 × 80 мм, промывали спиртом и отжигали в вакууме при 600°C в течение 30 мин. Гидрид магния был синтезирован ранее на той же установке методом прямого гидрирования стружки магния чистотой 99.8%. Полученный порошок измельчали вручную. Для изготовления пленок полоски никеля помещали в автоклав и покрывали порошком гидрида магния так, чтобы они не касались стенок автоклава. В результате в процессе синтеза пленки никелевые полоски все время были окружены порошком гидрида магния.

Автоклав вакуумировали и “промывали” водородом: закачивали газ до давления от 0.5 до 1 МПа, затем откачивали для удаления оставшегося воздуха и адсорбированной воды. После этого водород закачивали до рабочего давления, а образец нагревали до рабочей температуры.

Этот метод позволяет воспроизводимо получать пленки гидридов различной толщины. Состав и кристаллическую структуру полученных слоев исследовали несколькими методами.

Картины рентгеновской дифракции (**РД**) образцов были получены с помощью порошкового дифрактометра высокого разрешения Bruker D2 Phaser в геометрии Брэгга–Брентано со стандартной отпаянной рентгеновской трубкой с медным анодом, дающим дублетное CuK_α-излучение после фильтрации Ni-фольгой. Для регистрации картин РД (рентгеновских дифрактограмм) методом θ–2θ-сканирования использовали полупроводниковый линейный детектор LYNXEYE (Bruker AXS).

Углы сканирования 2θ варьировали от 5° до 140° с шагом 0.02°. Чтобы уменьшить влияние эффектов преимущественной ориентации, во время измерения картин РД образцы вращались вокруг оси, совпадающей с осью образца и гониометрического столика дифрактометра, на котором устанавливался держатель с образцом для измерений. Для определения угловых поправок картин РД (сдвиг нуля счетчика (*zero shift*)) и смещения из-за несовпадения поверхности образца с фокальной плоскостью дифрактометра (*displacement*) проводили дополнительные измерения образцов-пластинок, помещенных в порошок NaCl (откалиброванный по углам Брэгга рефлексов с помощью сертифицированного порошкового РД-стандарта Si640f (NIST, США)) таким образом, чтобы поверхности образца и NaCl порошка находились на одном уровне и попадали в рентгеновский пучок равным образом.

РФА проводили с помощью программы EVA, входящей в программное обеспечение используемого дифрактометра и Кристаллографические открытые базы данных (Crystallography Open Database, **COD**) [6]. Массовое содержание кристаллических фаз определяли методом Ритвельда с помощью программы TOPAS. Структурные модели обнаруженных кристаллических фаз для количественного анализа методом Ритвельда выбирали из COD.

Спектры термодесорбции (**ТДС**) получены на оригинальной исследовательской установке в соответствии с экспериментальной методикой, подробно описанной в [7]. ТДС проводили при постоянной откачке с базовым давлением 10^{-5} Па. Скорость нагрева составляла от 0.01 до 0.2°C/с до максимальной температуры 270°C. Количество выделявшегося из образцов водорода определяли по потоку, регистрируемому масс-спектрометром SRS RGA100 с заранее проведенной калибровкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результаты синтеза пленок Mg_2NiH_4 при температурах 400 и 475°C (рис. 1) включены данные

для температуры 450°C, взятые из [2]. Толщину пленок определяли по количеству водорода, выделившегося при ТДС. Температура 400°C соответствует очень низким скоростям синтеза и не представляет интереса для практического применения. При температуре 475°C наблюдается скорость роста, более чем в 4 раза превышающая скорость при 450°C.

Видно, что данные, относящиеся как к температурам 400 и 475°C, так и к 450°C, демонстрируют линейные зависимости толщины слоя Mg_2NiH_4 от времени синтеза с отсечкой на оси абсцисс, которую будем называть “временем инкубации”. Естественно предположить, что при всех трех температурах механизм роста одинаков, а именно: сначала происходит рост подслоя $MgNi_2$ во время инкубации, а затем синтез пленки Mg_2NiH_4 поверх него. Линейность увеличения толщины слоя Mg_2NiH_4 от времени синтеза определяется постоянной скоростью диффузионного транспорта атомов Ni от никелевой фольги по подслою Mg_2Ni.

Черные линии на рис. 1 – линейная аппроксимация графиков, позволяющая определить:

– длительность инкубационного периода;

– скорость роста толщины пленки Mg_2NiH_4;

– величину плотности потока атомов Ni сквозь подслой $MgNi_2$, оцененную по скорости роста с учетом плотности гидрида.

Результаты оценки параметров синтеза пленок Mg_2NiH_4 приведены в табл. 1.

Проанализируем плотности потока никеля сквозь подслой $MgNi_2$, определенные как количество атомов Ni, необходимое для формирования Mg_2NiH_4 на 1 см^2 площади в секунду.

Плотность потока равна

$$J = D\frac{\Delta C}{l}, \qquad (1)$$

где D – коэффициент диффузии никеля, l – толщина подслоя, ΔC – разность концентраций на его границах: Ni–$MgNi_2$ и $MgNi_2$–Mg_2NiH_4.

Основываясь на известных данных по плотности потоков и оценив величины ΔC и l, можно получить значения коэффициента диффузии D для трех указанных температур. Это, с одной стороны, представляет интерес в рамках теории диффузии в интерметаллидах, а с другой – может позволить оценить энергетику диффузии атомов никеля.

Начнем с толщины l. Ее оценивали из анализа картин РД дегазированных образцов пленок гидрида, имеющих примерно одинаковую толщину и полученных синтезом при трех разных температурах. Образцы обозначим буквами B (синтез в течение 32 ч при 400°C, полученная толщина гидридной пленки 0.35 мкм), C (475°C, 2 ч, 0.55 мкм) и D (450°C, 4 ч, 0.30 мкм). На рис. 2а картины РД, измеренные от разных образцов, представлены в логарифмическом масштабе. РД-сигналы (интенсивности РД-рефлексов) от пленок очень сильно уступают интенсивностям рефлексов от никелевой подложки, поскольку пленки довольно тонкие.

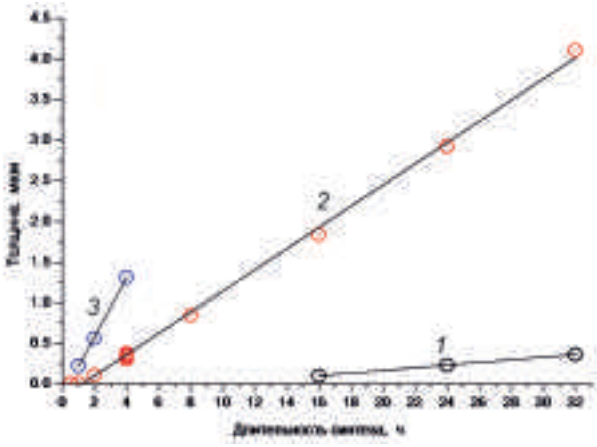

Рис. 1. Результаты синтеза пленок Mg_2NiH_4 при температурах 400 (*1*), 450 (*2*) и 475°C (*3*).

Таблица 1. Параметры синтеза пленок Mg_2NiH_4, оцененные из зависимости толщины получаемой пленки от длительности синтеза

T, °C	Инкубационный период, ч	Скорость роста Mg_2NiH_4, мкм/ч	Плотность потока Ni сквозь подслой $MgNi_2$, 1/(см^2·с)
400	9.6	0.0164	$6.3\cdot10^{12}$
450	1.2	0.130	$5\cdot10^{13}$
475	0.4	0.364	$1.4\cdot10^{14}$

На рис. 2б представлены фрагменты картин РД исследованных образцов. Видно, что для разных образцов рефлексы $hkil$ = 0004 с углом Брэгга $2\theta = 22.49°$ от подслоя интерметаллида $MgNi_2$ по крайней мере сравнимы по величине друг с другом так же, как сравнимы друг с другом самые сильные рефлексы никеля (с индексами Миллера hkl = 002 и углом Брэгга $2\theta = 51.83°$).

В табл. 2 приведены отношения величин максимальных интенсивностей самых сильных наблюдаемых рефлексов фазы $MgNi_2$ пленки и Ni-подложки за вычетом фона, т.е. 0004 $MgNi_2$ и 002 Ni, для всех трех образцов. Видно, что отношения практически совпадают с точностью ~11%. Это позволяет считать, что толщины слоя $MgNi_2$ очень близки (в пределах примерно ±11%) для всех трех использованных температур синтеза.

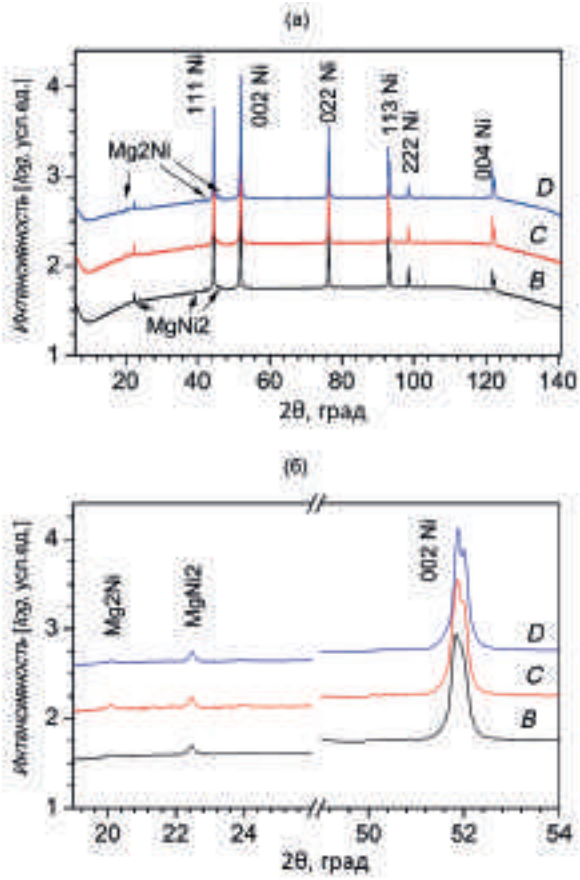

Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа: картины РД всего диапазона сканирования (а), фрагменты РД картин РД (б). Для лучшей визуализации картины РД разных образцов (*B*, *C* и *D*) сдвинуты вдоль вертикальной оси. Номера карт COD обнаруженных фаз указаны в (а). Теоретические позиции углов Брэгга наблюдаемых рефлексов кристаллических фаз пленки согласно указанным картам COD показаны разными символами. Указаны индексы Миллера *hkl* рефлексов Ni (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225)) подложки и индексы Миллера–Браве *hkil* некоторых избранных наблюдаемых рефлексов кристаллических пленок Mg_2Ni (пр. гр. *P*6222 (180)) и $MgNi_2$ (пр. гр. *P*63/*mmc* (194)).

Таблица 2. Отношения величин максимальных интенсивностей рефлексов 0004 $MgNi_2$ и 002 Ni (за вычетом вклада фона) и массовое содержание фазы $MgNi_2$ согласно результатам количественного анализа

	B	*C*	*D*
Отношение высот пиков рефлексов 0004 $MgNi_2$ и 002 Ni	0.0119	0.0123	0.0098
Мас. % $MgNi_2$ согласно результатам количественного анализа	3.03	4.01	2.731

Процедура выглядит корректной, поскольку эксперименты РД проводили в одинаковых условиях и на образцах примерно равных размеров. Поверх слоя $MgNi_2$ находятся пленки Mg_2Ni, которые хоть и имеют разную толщину, но очень тонкие, что проявляется в заметно меньшей интенсивности рефлексов, относимых к Mg_2Ni. Глубина проникновения медного излучения, с которой приходит РД-сигнал, ослабленный в $e \approx 2.72$ раза по сравнению с интенсивностью рентгеновского пучка на входе в образец, для углов до $2\theta = 50°$, где видны рефлексы пленки, составляют примерно: для чистого $MgNi_2$ ~ 7 мкм, для Mg_2Ni ~ 50 мкм, т.е. поглощение слоем Mg_2Ni влияет на картину РД, но не радикально и приемлемо для анализа состава.

Также в табл. 2 приведены оценки массового содержания пленки $MgNi_2$ (содержание фазы Mg_2Ni пренебрежимо мало (~0.01 мас. %), остальное – Ni). Здесь разброс результатов по массовому содержанию $MgNi_2$ составляет ±20%, т.е. можно полагать, что в пределах ±20% толщины слоя $MgNi_2$ в образцах совпадают, что удовлетворительно согласуется с приблизительными оценками (±11%), приведенными выше по соотношению самых сильных рефлексов $MgNi_2$ и Ni. Таким образом, оценки, проведенные разными методами анализа данных РД, показали, что для всех трех образцов примерно совпадает толщина *l* подслоя $MgNi_2$. В [2] дана ее оценка – 0.09 мкм, т.е. 0.9×10^{-5} см, которая будет использоваться в дальнейших вычислениях (отметим, что при публикации в [2] допущена техническая опечатка и приведено значение 0.9 мкм).

Теперь обратимся к величине ΔC. Здесь ситуация не так однозначна, поскольку можно опираться лишь на фазовые диаграммы. Из них следует, что концентрация элементов в интерметаллиде $MgNi_2$ не является константой (а именно 33.3% Mg), а покрывает некоторый диапазон концентраций. Например, для $NbCo_2$ согласно [8] этот диапазон может составлять ±3% концентрации от 33.3% Co.

На рис. 3 приведен типичный вид фазовой диаграммы системы Ni–Mg. Видно, что некоторый диапазон концентраций в районе идеального состава 33.3% Mg (т.е 66.7% Ni) имеет место, однако его величина обычно не указывается. На рис. 3 этот диапазон обозначен стрелками.

Именно этот диапазон концентраций отклонения от идеального состава и представляет интерес, поскольку в процессе роста гидрида Mg_2NiH_4 концентрации никеля по обеим сторонам ($x = 0$ и $x = l1$, рис. 4) интерметаллида $MgNi_2$ соответствуют указанным границам на фазовой диаграмме. На основании анализа сценариев роста пленки гидрида Mg_2NiH_4, приведенного в [2] с учетом линейности увеличения толщины его слоя, местом

Таблица 3. Величины коэффициента диффузии никеля для разных температур

T, °C	$1/T$, 1/K	J, 1/(см^2·с)	D, см^2/с	ln(D)
400	0.00149	$6.3\cdot10^{12}$	$1.03091\cdot10^{13}$	−29.90317
450	0.00138	$5\cdot10^{13}$	$8.18182\cdot10^{13}$	−27.83169
475	0.00134	$1.4\cdot10^{14}$	$2.29091\cdot10^{12}$	−26.80207

протекания реакции синтеза была однозначно определена граница $MgNi_2$–Mg_2NiH_4, обозначенная на рис. 4 прерывистой линией. На этой границе ($x = l1$) при взаимодействии $MgNi_2$ с атомами магния образуется интерметаллид Mg_2Ni, который затем под воздействием водорода превращается в гидрид Mg_2NiH_4. Таким образом, граница $x = l1$ является местом контакта интерметаллидов $MgNi_2$ и Mg_2Ni, что соответствует правой стрелке на рис. 3.

На границе $x = 0$ соприкасаются Ni-фольга и интерметаллид $MgNi_2$, что соответствует левой стрелке на рис. 3.

Лишь в одной публикации [10] присутствуют значения концентрации никеля: от 67.3% при $x = 0$ до 66.2% при $x =$ (рис. 4). Они определены для температур, существенно превышающих использованные в данном случае, однако других оценок в цитируемой литературе нет. Таким образом, в дальнейших вычислениях будем считать, что $\Delta C = 1.1\%$.

Опираясь на значения толщины $l = 0.9\cdot10^{-5}$ см слоя $MgNi_2$ и классическое выражение (1) для плотности потока, можно определить величины коэффициента диффузии D никеля для разных температур.

Результаты оценки коэффициента диффузии D никеля приведены в табл. 3.

Заметим, что порядок величины для коэффициента диффузии примерно соответствует приведенному в монографии [5] для похожих бинарных интерметаллидов. Но данных по исследуемому здесь материалу нет.

На рис. 5 приведены графики Аррениуса, построенные по этим данным.

Из графика получено выражение для коэффициента диффузии атомов никеля по интерметаллиду $MgNi_2$: $D = 2.34\exp(-20700)\times T^{-1}$см^2/с.

Энергия активации диффузии – 172 кДж/моль. Ее большая величина соответствует диффузии крупных атомов по вакансионному механизму. Структура гексагональной фазы Лавеса $C36$, которой принадлежит интерметаллид $MgNi_2$, имеет подрешетку преобладающего элемента, т.е. никеля. На рис. 6 атомы никеля изображены черными

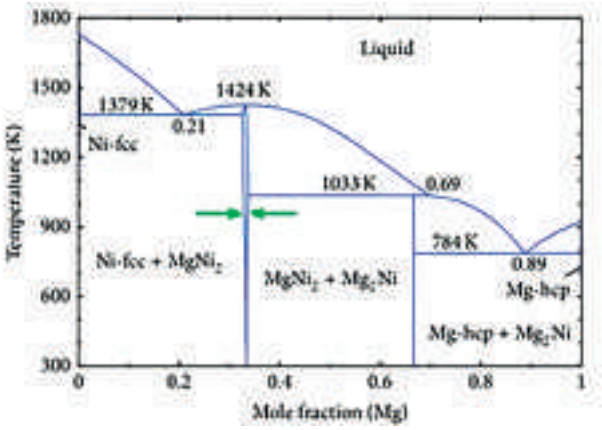

Рис. 3. Фазовая диаграмма Ni–Mg [9].

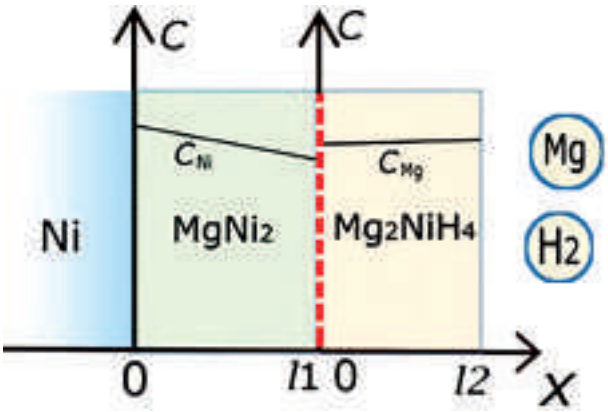

Рис. 4. Феноменологическая модель роста пленки Mg_2NiH_4.

шариками. Видно, что они связаны в непрерывную цепь. Поэтому, если диффузия происходит по вакансионному механизму, возможен непрерывный диффузионный путь. Такой механизм рассматривается как наиболее вероятный для преобладающего компонента сплава (никеля в данном случае).

Анализ инкубационного периода. В рассматриваемом здесь случае инкубационный период – это время, в процессе которого рос слой интерметаллида $MgNi_2$, а рост гидрида Mg_2NiH_4 еще не начался. Это идеализация, поскольку присутствует некоторая неравномерность толщины растущих пленок. В столбце “инкубационный период” табл. 1 его величины определяются отсечкой графиков рис. 1 на оси времени.

Связь времени инкубации со скоростью роста пленки гидрида Mg_2NiH_4 неочевидна. Однако, как показано в [2], рост пленки гидрида лимитирован плотностью потока атомов никеля в зону реакции на границе $MgNi_2$–Mg_2NiH_4, т.е. в конечном счете

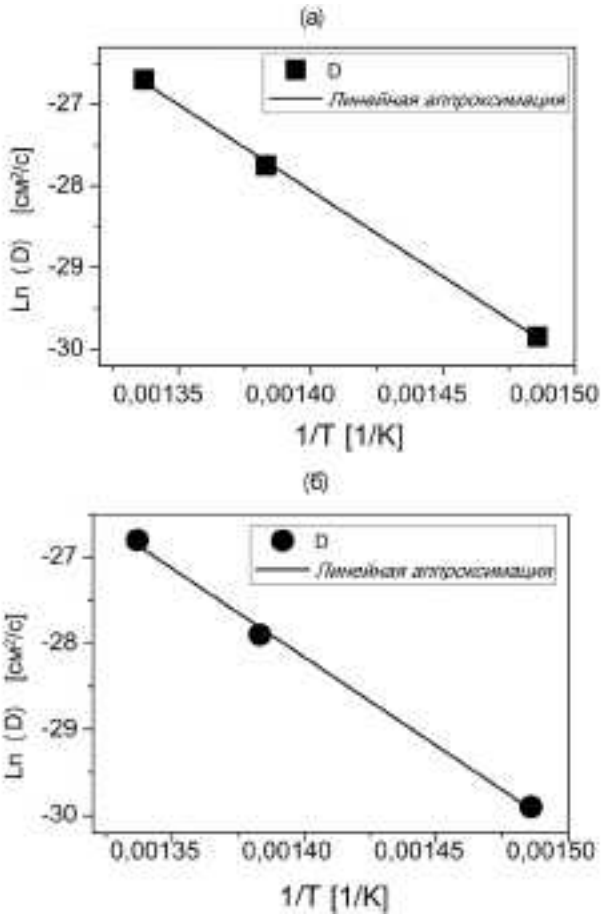

Рис. 5. Графики Аррениуса для коэффициента диффузии по лимитирующим потокам никеля (а) и временам инкубации (б).

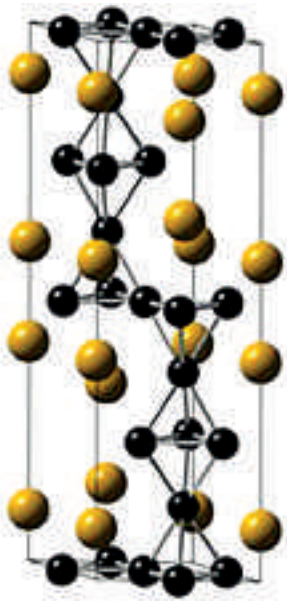

Рис. 6. Структура кристалла Mg_2Ni [https://som.web.cmu.edu/structures/S034-MgNi2.html].

определяется коэффициентом диффузии никеля по интерметаллиду $MgNi_2$. А если и рост самой пленки интерметаллида также определяется им, эта связь может проявиться.

Параболический закон скорости роста при диффузионном лимитировании широко известен и неоднократно описан (например [5]. Одним из условий его применимости для рассматриваемой реакции синтеза является избыток атомов магния в зоне реакции, т.е. на границе $MgNi_2$–газовая фаза.

Используя выражение для линейного представления зависимости давления паров над чистым магнием от температуры [11]:

$$\ln\left(p[\text{торр}]\right) = -\frac{7550}{T} + 8.69, \qquad (2)$$

в предположении, что давление насыщенных паров магния над MgH_2 такое же из-за виртуального разложения гидрида, получим, что поток атомов магния к исследуемой границе при температуре 450°C составляет $5\cdot10^{19}$ атомов/(см^2·с). По аналогии оценим потоки реагентов при двух других температурах. Получены следующие значения: для 400°C – $2.4\cdot10^{19}$, 475°C – $7.38\cdot10^{19}$ атомов/(см^2·с).

Сравнивая полученные результаты с потоками никеля (табл. 1), заметим, что плотности потоков магния на порядки больше, поэтому на внешней поверхности $MgNi_2$ – квазиравновесие с парами магния, причем практически с самого начала формирования слоя. Итак, заключаем: к границе $MgNi_2$ газовая фаза магния поступает в избытке.

Тогда, если скорость роста толщины (см) пленки лимитируется диффузией атомов никеля по интерметаллиду с коэффициентом

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \qquad (3)$$

то выражение для толщины растущего слоя принимает вид

$$\frac{dl}{dt} = \frac{J\dfrac{1}{\left[\text{см}^2\cdot\text{с}\right]}}{C_{\text{Ni}}\left[\dfrac{1}{\text{см}^3}\right]}. \qquad (4)$$

Здесь $C_{\text{Ni}} = 5\cdot10^{22}$ 1/см^3 в $MgNi_2$ (см. выше), а плотность потока определяется выражением (1). Интегрируя (4) по времени, получим

$$\frac{l^2}{2}C_{\text{Ni}} = D\cdot\Delta C\cdot t.$$

Отсюда время формирования слоя (или инкубационный период)

$$t = \frac{l^2 C_{\mathrm{Ni}}}{2D\Delta C}. \quad (5)$$

По-прежнему считаем, что толщина $0.9 \cdot 10^{-5}$ см и близка по величине для разных температур, $\frac{C_{\mathrm{Ni}}}{\Delta C} = \frac{1}{0.011}$.

Вычисляя, получим график Аррениуса (рис. 5б) для коэффициента диффузии никеля в пленке $MgNi_2$, но уже исходя из величин инкубационного периода на основе предположения о параболическом росте толщины интерметаллида $MgNi_2$. Видно, что он очень хорошо согласуется с полученным выше (рис. 5а).

Подчеркнем, что эта зависимость получена на основании данных РД, подтверждающих, что толщины подслоя $MgNi_2$ примерно одинаковы после синтеза при всех трех температурах, и предположении о диффузионном лимитировании скорости роста этого подслоя диффузией атомов никеля, а следовательно, параболическом законе роста толщины. И если первое – это экспериментальный факт, то второе – только предположение. Однако близость параметров графиков Аррениуса (рис. 5) позволяет надеяться, что это предположение справедливо.

Совпадение настолько хорошее, что обращает внимание на два вопроса:

– в синтезе слоя $MgNi_2$ в какой-то мере должна (или может) участвовать и диффузия атомов магния от границы $MgNi_2$–газовая фаза к границе интерметаллида с никелем. Однако представления о механизме транспорта компонента, имеющего меньшую концентрацию, не вполне сложились. Предполагается, что он происходит в виде атомов замещения в подрешетке преобладающего компонента, что определяет существенно меньшие плотности потоков [4]. То есть диффузия атомов магния может влиять довольно слабо;

– если величина = 1.1% имеет хорошее обоснование для оценки плотности стационарного потока атомов никеля по $MgNi_2$, приведенное в предыдущем разделе, то для правой границы $x = l1$ (рис. 4) в ситуации роста слоя $MgNi_2$ есть вопросы. Если концентрация никеля в интерметаллиде $MgNi_2$ на этой границе соответствует равновесию $MgNi_2$–Mg_2Ni, то все справедливо. Однако это косвенно означает, что на всем протяжении времени инкубации, т.е. роста пленки $MgNi_2$, на ее границе с газовой фазой присутствуют зародыши Mg_2Ni, которые не превращаются в гидрид, а преобразуются в другой интерметаллид – $MgNi_2$. В соответствии с [12] энергетически это выгодно (на 0.048 эВ/атом).

Ответы на эти вопросы неочевидны, однако хорошее совпадение параметров диффузии никеля по интерметаллиду $MgNi_2$, полученных как по скорости роста пленки Mg_2NiH_4, так и по времени инкубации, предполагает положительные ответы.

ВЫВОДЫ

Измерения скорости синтеза Mg_2NiH_4 в зависимости от времени при температурах 400 и 475°C показали, что, как и при температуре 450°C [2], толщина слоя увеличивается линейно после прохождения некоторой инкубации, во время которой формируется подслой интерметаллида $MgNi_2$. В соответствии с анализом, проведенным в [2], для этих температур справедлив и механизм синтеза, подразумевающий лимитирование скорости реакции синтеза Mg_2NiH_4 скоростью транспорта (плотностью потока) атомов никеля через слой интерметаллида $MgNi_2$.

Получены оценки скорости роста пленок Mg_2NiH_4 при температурах 400 и 475°C. Они равны 0.0164 и 0.364 мкм/ч соответственно.

С помощью метода РФА показано, что для всех трех температур толщина слоя интерметаллида $MgNi_2$, лежащего под слоем Mg_2NiH_4, примерно одинакова и на основании данных, опубликованных в [2], может быть принята равной 0.09 мкм.

Данные по скорости роста Mg_2NiH_4 позволили получить оценки параметров диффузии атомов никеля через слой интерметаллида $MgNi_2$:

$$D = 2.34 \exp(-20700)/T \text{ см}^2/\text{с}.$$

На основании данных по длительности инкубации и в предположении о параболическом законе роста толщины подслоя $MgNi_2$ получены альтернативные оценки параметров диффузии атомов никеля через слой интерметаллида $MgNi_2$: $D = 4.62 \exp(-21100) \times T^{-1}$, что очень близко к оценке по скорости роста Mg_2NiH_4.

Можно утверждать: рост пленки гидрида Mg_2NiH_4 лимитирован скоростью поставки (плотностью потока) никеля в зону реакции и в конечном счете определяется коэффициентом диффузии никеля по слою $MgNi_2$, кинетика роста самой пленки интерметаллида $MgNi_2$ определяется этим же коэффициентом диффузии.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-00360, https://rscf.ru/project/22-12-00360/).

РД-измерения выполнены с использованием оборудования федерального Центра коллективного пользования “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) в рамках госзадания РАН (государственные задания РФ 0034-2019-0001). Разработка макетов выполнена по контракту с Росатомом № Н.4а.241.19.23.1014 от 18.01.2023 и подготовлена в счет работ для организации ИТЭР. Взгляды

и мнения, выраженные здесь, не обязательно отражают взгляды и мнения Организации ИТЭР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yartys V.A., Lototskyy M.V., Akiba E. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. P. 78099. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212
2. *Baraban A.P., Chernov I.A., Dmitriev V.A. et al.* // Thin Solid Films. 2022. V. 762. P. 139556. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139556
3. *Baraban A.P., Dobrotvorskii M.A., Elets D.I. et al.* // Thin Solid Films. 2020. V. 709. P. 138217. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138217
4. *Mehrer H.* // Mater. Trans. JIM. 1996. V. 37. P. 1259.
5. *Mehrer H.* Diffusion in Solids.Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-limited Processes, Springer Series in Solid-State Sciences. Diffus Solids. 2007. V. 155. P. 41. http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-71488-0
6. *Merkys A., Vaitkus A., Grybauskas A. et al.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54 (2). P. 672. https://doi.org/10.1107/S1600576720016532
7. *Evard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P.* // J Alloys Compd. 2005. V. 404–406. P. 335.
8. *Stein F., Leineweber A.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 5321. https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2
9. *Wiegand M.J., Faraci K.L., Reed B.E. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. 2019. V. 107. P. 783.
10. *Bagnoud P., Feschotte P.* // Int. J. Mater. Res. 1978. V. 69. P. 114. https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ijmr-1978-690209/html
11. *Smith J.F., Christian J.L.* // Acta Metall. 1960. V. 8. P. 249.
12. *Andersen D., Chen H., Pal S. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2023. V. 1–12. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.216