

UNIVERZITET U BEOGRADU

FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Željka Ž. Rašković-Lovre

**UTICAJ STRUKTURNIH PARAMETARA NA
DESORPCIONE I OPTIČKE KARAKTERISTIKE
TANKIH FILMOVA Mg-H I Mg-Ni-H
SINTETISANIH REAKTIVNIM
MAGNETRONSKIM RASPRŠIVANJEM**

doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Željka Ž. Rašković-Lovre

**INFLUENCE OF STRUCTURAL PARAMETERS
ON DESORPTION AND OPTICAL
PROPERTIES OF THIN FILMS Mg-H AND Mg-
Ni-H SYNTHESIZED BY REACTIVE
MAGNETRON SPUTTERING**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Mentori:

Dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Sanja Milošević Govedarović, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča" - Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Članovi komisije:

Dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Sanja Milošević Govedarović, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča" - Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Dr Biljana Šljukić Paunković, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane:

_____, Beograd.

ZAHVALNICA

Ova teza je urađena jednim delom u okviru projekata „III45012 Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine“, odnosno potprojekata „Eksperimentalna i teorijska istraživanja materijala za skladištenje vodonika“ u Laboratoriji za materijale INN “Vinča”, Univerziteta u Beogradu, pod mentorstvom dr Sanje Milošević Govedarović, kao i u okviru projekata COST akcija MP1103 – „Nanostructured materials for solid state hydrogen storage“, odnosno potprojekta „Role of the capping layer and substrate in stability of thin films of Mg_2NiH_4 for hydrogen storage and semiconductor device applications“ na Institutu za energiju i tehnologiju, Kjeller, pod rukovodstvom Stefana Delede. Deo disertacije koji se bavi ispitivanjem optičkih karakteristika materijala obavljen je na Univerzitetu u Madridu. Ovom prilikom zahvaljujem se svojim mentorima i saradnicima na idejama, sugestijama i savetima tokom izvođenja eksperimenata i interpretacije rezultata tokom izrade ove disertacije, i naravno znanju koje su mi nesebično preneli u toku proteklih godina. Posebna zahvalnica Sanji Milošević Govedarović na neizmernoj podršci i vođstvu u najtežim momentima izrade disertacije. Takođe se zahvaljujem Ivani Stojković Simatović na pomoći i uloženom dodatnom naporu u poslednjim fazama izrade teze.

Kolegama u okviru grupe sam zahvalna na saradnji. Jasmini Grbović Novaković se zahvaljujem na uloženom vremenu i iskustvu prenetom u toku doktorskih studija i prilikom planiranja projekta.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj porodici na pruženoj podršci.

Ova teza posvećena je Evi Rašković i Anđelki bez čije neizmerne podrške i snage ovo ne bi bilo izvedeno.

Uticaj strukturnih parametara na desorpcione i optičke karakteristike tankih filmova Mg-H i Mg-Ni-H sintetisanih reaktivnim magnetronskim raspršivanjem

Sažetak

Doktorska disertacija se bavi istraživanjem uticaja strukturnih parametara tankih filmova Mg-H i Mg-Ni-H na desorpcione i optičke karakteristike filmova sintetisanih reaktivnim magnetronskim raspršivanjem. Analiza tankih filmova bazirana je na praćenju promene optičkih karakteristika koje se javljaju kao posledica promene količine vodonika i samim tim strukture uzoraka. Mg-H filmovi su strukturno modifikovani metodom jonskog bombardovanja, dok su Mg-Ni-H filmovi sintetisani sa narušenim stehiometrijskim odnosom Mg i Ni. Nakon modifikacije Mg-H uzoraka, urađena je analiza kristalne i morfološke strukture upotrebom transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) i objašnjen je uticaj defektne strukture na desorpcione i optičke osobine ovih uzoraka. Termalne metode su korišćene kod analize desorpcionih osobina uzoraka, koje su ujedno ispitivane optičkim mikroskopom spregnutim sa grejnom komorom. Kinetika otpuštanja vodonika ispitivana je JMA jednačinom. Smanjena je temperatura desorpcije modifikovanog uzorka oko 10 °C, a desorpcija je ubrzana 10 puta u odnosu na nemodifikovani uzorak. Uočene promene u boji uzoraka potvrđuju da se desorpcija odvija putem formiranja substehiometrijskih faza $MgH_{2.8}$. Mg-Ni-H filmovi su ispitivani Raderfordovom analizom povratnih jona, metodama rendgenostrukturne analize pod malim uglom i TEM i određena je kristalna i morfološka struktura. Termohromni i fotohromni efekti su potvrđeni u Mg-Ni-H filmu. Desorpcija je promenjena u odnosu na Mg_2NiH_4 , i započinje na nižoj temperaturi. Zaključeno je da se promena u kristalnoj strukturi odražava na desorpciju neaniliranog i aniliranog uzorka, a takođe je dokazano da su desorpcione i optičke karakteristike analiziranih tankih filmova direktno povezane sa postojanjem granicama zrna i defektima u strukturi.

Ključne reči: Mg-Ni-H, tanki filmovi, Mg-H, vodonik, desorpcija, kinetika, granice zrna, defekti

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK broj:

Influence of structural parameters on desorption and optical properties of thin films Mg-H and Mg-Ni-H synthesized by reactive magnetron sputtering

Abstract

The thesis focuses on investigation of the effect of structural parameters on desorption and optical properties of Mg-H and Mg-Ni-H thin films synthesized by reactive magnetron sputtering. Analysis of thin films was based on changes in optical properties that samples undergo due to a change in amount of hydrogen, followed by structural changes. Mg-H thin films were structurally modified by ion irradiation, while Mg-Ni-H were synthesized aiming a disturbed stoichiometric ratio of Mg and Ni. After modification of Mg-H, analysis of crystallographic and morphological structure was performed using tunneling electron microscope (TEM) and defect structure was related with changes in desorption and optical properties. Thermal analysis was used to investigate desorption properties, which were simultaneously monitored by an optical microscope coupled with a heating stage. Kinetics of hydrogen release was investigated by the JMA equation. Desorption temperature of irradiated Mg-H was reduced by 10 °C and desorption occurs 10 times faster. Observed change in colour confirmed that hydrogen desorption occurs through a formation of sub-stoichiometric forms of $\text{MgH}_{2-\delta}$. The Mg-Ni-H thin films were investigated by Rutherford backscattering spectrometry, grazing incidence X-ray diffraction and TEM, to determine crystal structure and morphology. Thermochromic and photochromic effects were discovered in Mg-Ni-H. The desorption pathway is changed in comparison to Mg_2NiH_4 and hydrogen release starts at a lower temperature. It has been concluded that changes in crystal structure affect desorption temperature of as-deposited and annealed samples, and desorption and optical properties of analyzed thin films were related to the presence of grain boundaries and defect structure.

Key words: Mg-Ni-H, thin films, Mg-H, hydrogen, desorption, kinetics, grain boundaries, defects.

Scientific field: Physical Chemistry

Scientific subfield: Physical Chemistry of materials

UDC number:

SADRŽAJ

PREDGOVOR.....	VI
1. UVOD.....	1
1.1 KARAKTERISTIKE MATERIJALA ZA SKLADIŠTENJE VODONIKA	2
1.1.1 TERMODINAMIČKA SVOJSTVA METALNIH HIDRIDA	2
1.1.2 KINETIČKA SVOJSTVA METALNIH HIDRIDA	3
1.2 HIDRIDI BAZIRANI NA MAGNEZIJUMU	5
1.2.1 MAGNEZIJUM HIDRID	5
1.2.2 KINETIČKI PARAMETRI	7
1.2.3. MAGNEZIJUM-NIKL-HIDRID	10
1.3 OPTIČKE OSOBINE TANKIH FILMOVA BAZIRANIH NA MAGNEZIJUMU	13
2. CILJ RADA.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DEO	18
3.1 SINTEZA TANKIH FILMOVA BAZIRANIH NA MAGNEZIJUMU – MG-H I MG-Ni-H SISTEMA .	18
3.1.1 REAKTIVNO MAGNETRONSKO RASPRŠIVANJE	18
3.1.2 MODIFIKACIJA MG-H UZORKA JONSKIM SNOPOM	19
3.1.3 SRIM PRORAČUNI (<i>STOPPING AND RANGE OF IONS IN MATTER</i>) ZASNOVANI NA MONTE KARLO SIMULACIJI.....	20
3.2 METODE KARAKTERIZACIJE UZORAKA.....	20
3.2.1 RENDGENOSTRUKTURNA ANALIZA	20
3.2.2 ODREĐIVANJE DEBLJINE UZORAKA	22
3.2.3 TRANSMISIONA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA	22
3.2.4 METODA ODREĐIVANJA HEMIJSKOG SASTAVA – RADERFORDOVA SPEKTROMETRIJA POVRATNO RASEJANIH JONA	22
3.2.5 OPTIČKA MIKROSKOPIJA	23
3.2.6 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA SA FURIJEOVOM TRANSFORMACIJOM (FT-IC).....	23
3.3 METODE ISPITIVANJE TERMIČKIH SVOJSTAVA MATERIJALA	23
3.3.1 ISPITIVANJE DESORPCIONIH SVOJSTAVA POMOĆU DESORPCIONE SKENIRAJUĆE KALORIMETRIJE	23
3.3.2 ISPITIVANJE DESORPCIONIH OSOBINA POMOĆU TEMPERATURSKO PROGRAMIRANE DESORPCIJE SPREGNUTE SA <i>IN SITU</i> OPTIČKOM MIKROSKOPIJOM	23
3.3.3 REAKCIONI MODELI BRZINA HEMIJSKIH REAKCIJA U ČVRSTOM STANJU.....	24

<u>4.</u>	<u>REZULTATI I DISKUSIJA</u>	<u>26</u>
4.1	ISPITIVANJE TERMIČKIH I OPTIČKIH SVOJSTAVA MAGNEZIJUM-DIHIDRIDNIH MG-H FILMOVA	26
4.1.1	SINTEZA MAGNEZIJUM-DIHIDRIDNIH FILMOVA MG-H.....	26
4.1.2	KARAKTERIZACIJA MG-H FILMOVA	29
4.1.3	TERMIČKA SVOJSTVA MG _{H2} FILMOVA	30
4.1.3.1	IZOTERMALNO ISPITIVANJE DESORPCIONE REAKCIJE	31
4.1.4	NEIZOTERMALNO ISPITIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA DESORPCIONE REAKCIJE	40
4.1.5	OPTIČKA SVOJSTVA MG-H FILMOVA	41
4.2	ISPITIVANJE TERMIČKIH I OPTIČKIH SVOJSTAVA MG-NI-H FILMOVA.....	44
4.2.1	SINTEZA MG-NI-H FILMOVA	44
4.2.2	ISPITIVANJE KOMPOZICIJE MG-NI-H FILMOVA	44
4.2.3	MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA MG-NI-H FILMA.....	45
4.3	OPTIČKA SVOJSTVA SINTETISANIH MG-NI-H FILMOVA	50
4.4	TERMIČKA SVOJSTVA MG-NI-H FILMOVA	56
<u>5.</u>	<u>OPŠTA DISKUSIJA I UPOREDNI PRIKAZ REZULTATA.....</u>	<u>66</u>
<u>6.</u>	<u>ZAKLJUČAK</u>	<u>71</u>
<u>7.</u>	<u>LITERATURA.....</u>	<u>73</u>
<u>8.</u>	<u>BIOGRAFIJA AUTORKE</u>	<u>I</u>
8.1	SPISAK OBJAVLJENI NAUČNIH RADOVA U VEZI SA DOKTORSKOM DISERTACIJOM.....	II
8.2	KOPIJE PRVIH STRANA OBJAVLJENIH RADOVA PROIZAŠLIH IZ DOKTORSKE DISERTACIJE	IV
<u>9.</u>	<u>DODATAK DISERTACIJI</u>	<u>VII</u>

PREDGOVOR

Vodonik, treći najzastupljeniji element u prirodi, se pokazao kao bitan nosilac strategija budućeg razvoja energije, kao i materijala za izradu baterija i prozora sa izmenjivim režimom rada koji takođe imaju vodonik kao osnovnu postavku.

Vodonična energija predstavlja jedan od vidova obnovljivih izvora energije i u pogledu održivosti, energetske snabdevenosti i odsustva zagađenja životne okoline se nameće kao gorivo budućnosti i alternativa fosilnom gorivu [1]. Odabir adekvatnog materijala, odnosno sistema za skladištenje i bezbedan transport vodonika, bazira se na pronalasku materijala koji bi ujedno posedovao veliki volumetrijski i gravimetrijski kapacitet, nisku temperaturu odvijanja reakcija sorpcije vodonika, kao i brze i reverzibilne procese punjenja i pražnjenja sistema i to su samo neki od propisanih uslova od strane Američkog odseka za energiju (DOE). Navedeni uslovi, koji moraju biti zadovoljeni kako bi komercijalna proizvodnja i upotreba vodonika bila moguća i dalje predstavljaju izazov. Pregled različitih jedinjenja ispitivanih kao materijal za skladištenje vodonika u čvrstom obliku dat je na slici 1 sa procenom stepena ispunjenosti uslova propisanih od strane DOE za 2020. godinu [2].

Poslednjih nekoliko decenija najviše pažnje bilo je usmereno ka ispitivanju hidridnih jedinjenja. Magnezijum-dihidrid je, zbog svog velikog kapaciteta uskladištenog vodonika, pristupačne cene i zastupljenosti u prirodi, jedan od sistema koji je najviše izučavan. Međutim, sa termodinamičkog i kinetičkog aspekta ovaj sistem nije zadovoljavajući [3] i neophodno je sniziti temperaturu desorpcije i poboljšati kinetiku sorpcionih reakcija vodonika. Neki od metoda kojim je to postignuto su destabilizacija mikrostrukture, smanjenje veličine čestice i/ili legiranje sa elementima koji mogu umanjiti stabilnost hidrida. Magnezijum-nikl-hidrid je takođe privukao pažnju usled niže termodinamičke stabilnosti, ali gravimetrijski kapacitet je manji u odnosu na magnezijum hidrid (tabela 1). U tabeli 1. prikazana je lista hidrida na bazi magnezijuma koji su privukli pažnju naučne zajednice radi daljeg istraživanja i mogućnosti poboljšanja kinetičkih i termodinamičkih osobina materijala.

Ubrzavanje i poboljšanje kinetike sorpcionih reakcija vodonika je moguće ukoliko je poznat mehanizam procesa, odnosno najsporiji stupanj datog mehanizma. Procesi vezivanja vodonika, odnosno hidriranja metala u cilju formiranja hidrida, kao i dehidriranja hidrida, sastoje se iz nekoliko stupnjeva, gde difuzija vodonika ka metalu ili od metala igra bitnu ulogu u određivanju kinetike sorpcionih procesa. Dakle, uticaj na stupnjeve sorpcionih reakcija u pogledu promena kinetičkih parametara stupnja koji se odražavaju na brzinu reakcije, dovode do poboljšanja kinetike.

Dva navedena ograničenja (temperatura i kinetika desorpcije) bila su osnov za postavljanje hipoteze i sprovođenje istraživanja koje je predstavljeno u ovoj doktorskoj disertaciji. Pokazano je u prethodnim publikacijama da mehaničkim mlevenjem čvrstog uzorka hidrida dolazi do destabilizacija mikrostrukture sistema kao i do smanjenja veličine čestica [2]. Ova vrsta promene dovodi do smanjenja entalpije formiranja, odnosno do sniženja temperature oslobađanja vodonika iz sistema. Takođe, uvođenje defekata ili dodatak katalizatora ima isti uticaj na stabilnost sistema. Zaključak koji se može izvući i iskoristiti kao osnova ovog rada je neophodnost sinteze materijala u nanometrijskim dimenzijama i dodatno unošenje defekata u sistem. Poželjno je da zbog svega gore navedenog, materijal bude zasnovan na magnezijumu i da su defekti trajni i stabilni u određenom vremenskom periodu ispitivanja.

Naziv jedinjenja	Gravimetrijski kapacitet	Volumetrijski kapacitet	Minimalna i maksimalna radna temperatura	Brzina sorpcionih reakcija	Toksičnost/Zastupljenost
Metalni hidridi (AB_2, AB_5)	■	■	■	■	■
Magnezijum hidrid i legure	■	■	■	■	■
Kompleksni hidridi (borohidridi, alanati)	■	■	■	■	■
Hemijski hidridi (amidi, aminoborati)	■	■	■	■	■
Adsorpcioni materijali (nano ugljenik, metalo-organska jedinjenja)	■	■	■	■	■

Slika 1. Kvalitativna analiza stepena ispunjenosti uslova za komercijalnu mobilnu upotrebu materijala za skladištenje vodonika propisanih od strane Američkog odseka za energiju (DOE) za 2020. godinu

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a. „Reprinted from [2], Copyright (2019) with permission from Elsevier“

Tabela 1. Karakteristike hidrida baziranih na magnezijumu

Naziv	Hemijska formula	Gravimetrijski kapacitet (mas. %)	Temperature desorpcije vodonika (°C)
Magnezijum-dihidrid [4]–[6]	MgH_2	7,6	300-450
Magnezijum-nikl-hidrid [7]	Mg_2NiH_4	3,6	~227
Magnezijum-boro-hidrid [8]	$Mg(BH_4)_2$	14,9	~300
Magnezijum-gvožđe(II)-hidrid (neprečišćen) [9]	Mg_2FeH_6	5,4	~450

Tanki filmovi su zbog svojih specifičnih karakteristika bili predmet istraživanja u različitim sferama nauke. Kao materijali za skladištenje vodonika privukli su pažnju tek poslednje decenije usled razvoja tehnologije. Promene optičkih osobina nastalih kao rezultat variranja koncentracije vodonika u materijalu predstavljaju dodatni povod za korišćenje ovih materijala, paralelno uz brzinu sinteze i stabilnosti materijala u normalnim uslovima.

Stoga, rezultati ispitivanja karakteristika tankih filmova baziranih na magnezijumu biće prikazani u ovoj disertaciji. U uvodnom delu je razmatrana problematika skladištenja kao i potencijalna rešenja. Na osnovu pregleda literature i publikacija navedenih u uvodnom delu,

uokvirena je hipoteza koja je bila dalje ispitivana i obrazložena kroz rezultate i diskusiju. U završnom poglavlju disertacije biće sagledane prednosti i mane sintetisanih materijala i koristi sprovedenog istraživanja.

1. UVOD

Komercijalizacija vodonične energije i dalje nije ostvarena u željenom obimu usled problema skladištenja vodonika, a time i ekonomskog aspekta vodonične energetike. U zavisnosti od agregatnog stanja vodonika, tipovi skladištenja vodonika mogu biti u gasovitom, tečnom ili vezivanjem vodonika za matricu, odnosno skladištenje u čvrstom stanju. Skladištenje vodonika u čvrstom stanju se može odvijati na dva načina:

- fizičkim vezivanjem vodonika za površinu čvrste faze, bazirano na adsorpciji vodonika za matricu (npr. u ugljeničnim nano-tubama), ili
- hemijskim vezivanjem vodonika u matricu čvrste faze, koje se zasniva na apsorpciji, pri čemu se gradi novo hemijsko jedinjenje – hidrid.

Različiti materijali se mogu koristiti kao matrica, u zavisnosti od prirode interakcije vodonika sa materijalom. Porozni materijali kao što su zeoliti, ugljenik ili organo-metalna jedinjenja ostvaruju vezu između svoje površine i vodonika putem slabih Van der Valsovih sila i bivaju fizički adsorbovani za površinu materijala. Sa druge strane, metali i prelazni metali pripadaju grupi elemenata koja hemijski vezuje vodonik gradeći jedinjenja koja se nazivaju metalni hidridi. Ostvarena hemijska veza može biti jonskog ili kovalentnog karaktera [1].

Formiranje hidrida predstavlja zapravo najbezbedniji i jedan od efikasnijih načina skladištenja. Ovaj metod omogućava visok volumetrijski kapacitet i mogućnost rada u ambijentalnim uslovima, što je veoma važno sa aspekta kombinovanja hidrida sa gorivim ćelijama, usled ograničenja njihovog radnog pritiska i temperature (ispod 100 °C) [10]–[12].

Rezultati istraživanja sistema metalnih hidrida objavljeni su u nekoliko knjiga i revijalnih radova i praškasti sistemi su najzastupljeniji ispitivani sistemi [2], [8], [10], [11], [13]. Parametri kao što su visoki gravimetrijski i volumetrijski udeo vodonika, niska cena, stabilnost, brze sorpcione reakcije, kao i niska temperatura cikliranja su upoređivani sa ciljem odabira hidridnog sistema koji će zadovoljavati većinu pomenutih parametara. Hidridi bazirani na magnezijumu predstavljaju jedinjenja koja zadovoljavaju većinu prethodno navedenih uslova. Međutim, ovi sistemi, na primer magnezijum-dihidrid MgH_2 , mogu biti okarakterisani velikom stabilnošću i sporom kinetikom sorpcionih reakcija, gde je modifikacija termodinamičkih i kinetičkih osobina neophodna. Ipak, pozitivne karakteristike, kao što su niska cena i veliki gravimetrijski udeo vodonika, bile su dovoljne da se naučna zajednica fokusira na poboljšanje ograničavajućih parametara zarad komercijalne upotrebe. Promena veličine čestica, tzv. nanostrukturiranje se pokazala kao uspešna metoda za bržu kinetiku otpuštanja vodonika [14]. Prevazilaženje problema se potencijalno ogleda u upotrebi materijala sa nanometarskom veličinom čestica kao što su tanki filmovi. Naime, poslednjih godina ispitivanja su usmerena na sintezu i ispitivanje tankih filmova kao materijala za skladištenje vodonika.

Fokus ove disertacije je ispitivanje desorpcionih i optičkih osobina tankih filmova na bazi magnezijuma, koji su strukturno modifikovani ili izmenjenog stehiometrijskog odnosa. Procesi modifikacije i promene sastava inicijalnih materijala bile su sprovedene sa ciljem smanjenja temperature desorpcije. Dva tipa ovih jedinjenja su predstavljena u disertaciji – Mg-H i Mg-Ni-H sistemi, sa osvrtom na sintezu, analizu, modifikaciju i karakterizaciju dobijenih materijala, kao i na ispitivanje uticaja parametara strukture na desorpcione i optičke osobine ovih sistema.

1.1 Karakteristike materijala za skladištenje vodonika

Termodinamika i kinetika metalnog hidrida namenjenog za skladištenje vodonika se smatraju važnim parametrima koji su razmatrani pri proceni da li je određeni hidrid pogodan za komercijalnu upotrebu. Ispitivana svojstva od značaja su veliki kapacitet uskladištenog vodonika, zastupljenost u prirodi i niska cena, niska temperatura otpuštanja vodonika i brzo odvijanje reakcija desorpcije i apsorpcije. S obzirom na izazov koji predstavlja pronalazak materijala koji može zadovoljiti sve prethodno pomenuto, odabir sistema zasniva se i na mogućnosti modifikacije nekih od svojstava hidrida. Ukoliko je poznat mehanizam oslobađanja vodonika iz sistema, promenom najsporije reakcije u mehanizmu usled modifikacije sistema, može se uticati na energiju aktivacije i samim tim dovesti do pada temperature desorpcije. Ubrzavanjem najsporije reakcije u mehanizmu dolazi do bržeg oslobađanja vodonika jer ta reakcija ujedno određuje brzinu celokupnog procesa [15]–[18].

1.1.1 Termodinamička svojstva metalnih hidrida

Izlaganjem metala ili legura vodoniku u gasovitom stanju dolazi do formiranja metal - hidridnog jedinjenja, zahvaljujući njihovoj sposobnosti da apsorbuju znatnu količinu vodonika na osnovu sledeće reakcije:



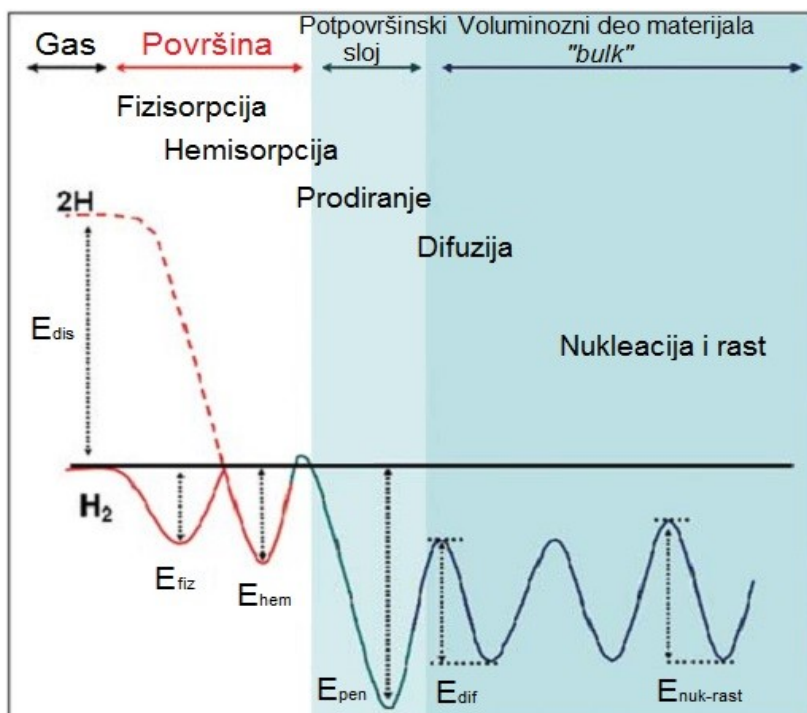
gde M predstavlja metalnu fazu, leguru ili prelazni metal; MH_x predstavlja nagrađeni metalni hidrid, dok x predstavlja odnos metala i vodonika u sistemu. Q predstavlja energiju oslobođenu prilikom formiranja hidrida. U većini slučajeva ova reakcija je reverzibilna i razlaganje hidrida predstavlja endotermnu reakciju. Dakle, vodonik ne može biti oslobođen ukoliko prethodno nije uloženi određeni iznos energije dovoljan da raskine vezu između metala i vodonika u hidridu.

Reakcija vodonika sa metalom je apsorpcioni proces koji se može opisati jednodimenzionom Lenard-Džonsonovom krivom potencijala. Shematski prikaz dat je na slici 2 [19]. Prilikom približavanja površini metala, molekul vodonika u početku biva privučen slabom Van der Valsovom silom. Potom se odvija proces fizisorpcije na udaljenosti približno jednakoj radijusu molekula vodonika ($r \approx 0,2$ nm) [20]. Daljim približavanjem površini metala, neophodno je da molekul vodonika prevaziđe tzv. aktivacionu barijeru kako bi došlo do disocijacije molekula i formiranja veze vodonik - metal. Visina ove barijere zavisi od površine i vrste metala. Atomski vodonik biva vezan za površinu metala - odnosno hemisorbovan i poseduje minimalnu potencijalnu energiju. Ovako vezan atom može imati veliku sposobnost površinske pokretljivosti. Dalji korak u ovom procesu je prodiranje atoma u potpovršinske slojeve i difuzija ka intersticijalnim mestima u rešetki metala. Formiranje hidridne faze počće kada vodonični atomi (joni) zauzmu pogodan položaj u rešetki metala.

Ukoliko je veza H-metal jača u odnosu na vezu H-H onda će se reakcija dalje odvijati uz oslobađanje energije i obrnuto [11], [19], [21].

Takođe, pri odabiru vrste metalne faze uslovi su da temperature i pritisci na kojima se odvijaju sorpcione reakcije, apsorpcije i desorpcije vodonika, budu povoljne. Uzimajući u obzir termodinamiku reakcije i razmatrajući druge uslove, kao na primer da se disocijacija metalnog hidrida odvija na pritiscima od 1 do 10 bar i na temperaturama 0-100 °C, dolazimo do zaključka da vrednost

entalpije formiranja treba da bude u opsegu od 15-24 kJ H₂. Ovaj opseg vrednosti entalpije naziva se termodinamički prozor [22]. Većina metalnih hidrida koji imaju veliki udeo odnosno kapacitet za skladištenje vodonika, ne zadovoljavaju ovaj uslov. Oni se smatraju nedovoljno ili previše termodinamički stabilnim. Na primer, MgH₂/Mg sistem koji ima 7,6 mas.% vodonika se zbog svoje stabilnosti smatra nepraktičnim sistemom za skladištenje vodonika za mobilnu primenu [23]. Temperatura na kojoj se odvija disocijacija ovog metalnog hidrida, pri pritisku od 1 bara, iznosi oko 300 °C. Visoka temperatura otpuštanja vodonika posledica je veoma velike entalpije disocijacije od 75 kJ/ mol H₂ [24].



Slika 2. Lenard-Džonsonova potencionalna kriva sa prikazom sukcesivnih stupnjeva u okviru sorpcionih procesa i energijama neophodnih za prevazilaženje barijere: E_{fiz} - energija fizisorpcije vodonika, E_{hem} - energija potrebna za hemisorpciju vodonika, E_{pen} - energija penetracije u potpovršinske slojeve, E_{dif} - energija potrebna za difuziju vodonika u zapremini materijala i E_{n-rast} - energija nukleacije i rasta nove faze [19]

Dozvola za korišćenje i prevodenje slike dobijena od Royal Society of Chemistry. "Republished with permission of Royal Society of Chemistry, from [19]. Copyright (2010); permission conveyed through CCC, Inc."

1.1.2 Kinetička svojstva metalnih hidrida

Na osnovu izračunavanja termodinamičkih parametara moguće je dobiti informaciju o vučnoj sili neophodnoj da bi došlo do transformacije. Međutim, nije poznato kojom brzinom će se transformacija odigrati. Kinetiku promene faza hidrid – metal možemo odrediti na osnovu izračunavanja kinetičkih parametara formiranja i razlaganja hidrida.

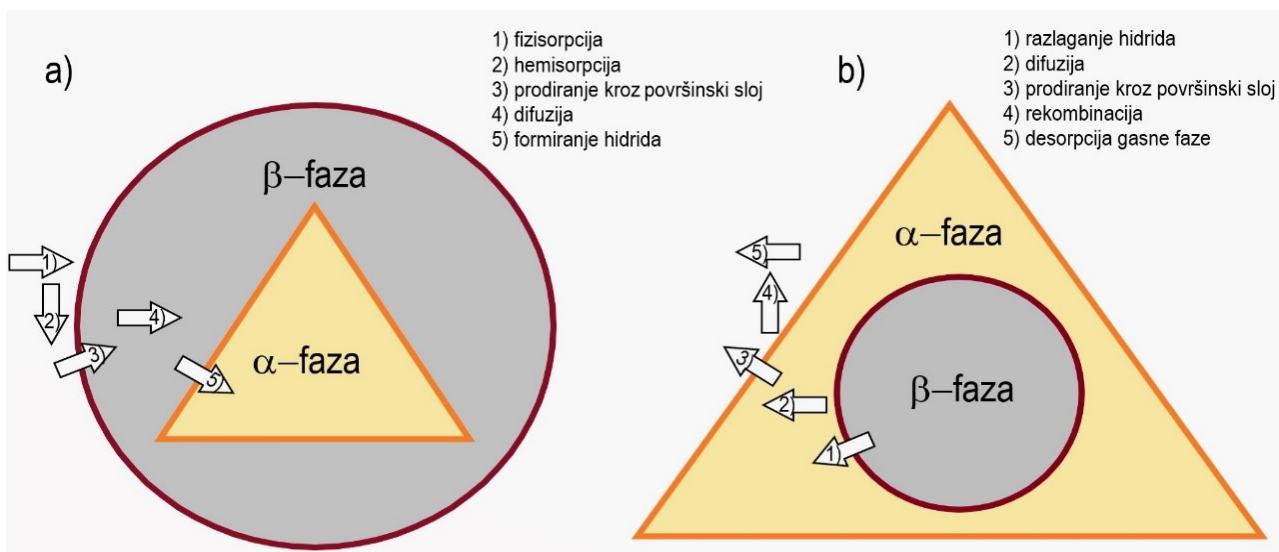
Kada se govori o kinetici reakcije formiranja i/ ili disocijacije hidrida treba imati u vidu da je reakcija (1.1) data u pojednostavljenom obliku. Kao što je već pokazano energetskim dijagramom na

slici 2, jasna je kompleksnost reakcija koje se sastoje iz više koraka. Dakle, kinetika ukupnog procesa je ograničena brzinom najsporijeg elementarnog stupnja.

Na slici 3 a i b dat je shematski prikaz elementarnih reakcionih stupnjeva koji opisuju reakciju formiranja, odnosno razlaganja hidrida:

- a1-a2) Disocijacija molekula vodonika i adsorpcija atoma vodonika na površini metala;
- a3) Prodiranje vodonika kroz površinske i potpovršinske slojeve;
- a4) Difuzija ka dubini materijala, odnosno difuziono kretanje vodonikovog atoma kroz celu zapreminu;
- a5) Formiranje hidrida odnosno formiranje nukleusa hidrida koji rastu na račun drugih manjih nukleusa, zahvatajući ih svojim rastom.

Prilikom desorpcije vodonika iz hidridne faze, atomi difunduju ka potpovršinskim i površinskim slojevima gde bivaju rekombinovani i kao gasna faza napuštaju materijal, slika 3 b. Elementarni stupnjevi desorpcione reakcije odvijaju se reverzibilno u odnosu na reakciju apsorpcije. Dakle, mehanizam razlaganja dat je kao reverzibilan mehanizam formiranja hidrida. Početak reakcije svakog stupnja mehanizma zavisi od brzine reakcije prethodnog stupnja i samim tim su međusobno zavisni. Sveukupna brzina apsorpcije i desorpcije su funkcija brzine svakog od pomenutih pojedinačnih elementarnih stupnjeva. Brzina celokupnog mehanizma otpuštanja vodonika je određena brzinom najsporijeg stupnja odnosno ograničavajućeg stupnja celokupnog mehanizma [25].



Slika 3. Shematski prikaz reakcionog mehanizma a) formiranja, b) razlaganje hidrida [26]

Pregledom publikacija koje se bave i obrađuju temu sorpcione kinetike metalnih hidrida može se zaključiti da određivanje mehanizma razlaganja odnosno desorpcije hidrida nije jednostavan postupak [8], [26], [27]. Definisane ograničavajućeg stupnja predstavlja izazov.

1.2 Hidridi bazirani na magnezijumu

1.2.1 Magnezijum hidrid

Magnezijum hidrid je decenijama ispitivan kao potencijalni kandidat za skladištenje vodonika usled zadovoljavajućeg gravimetrijskog (7,6 mas%) i volumetrijskog kapaciteta (110 g/l), kao i velike zastupljenosti vodonika i magnezijuma u prirodi koja doprinosi niskoj ceni metala [22], [28]–[30]. Kao limitirajući faktori ističu se spora kinetika sorpcionih reakcija i visoka termodinamička stabilnost. Mnogobrojni pokušaji su sprovedeni kako bi se kinetika sorpcionih reakcija promenila i ubrzala, kao što su modifikacija površine i veličine čestica [4], [28], [31]–[33]. Pokazano je da magnezijum u formi praha mnogo brže apsorbuje vodonik nego kada je kao metal dat u drugim oblicima (npr. metalna folija, šipka itd.) [4], [34], [35]. Uspešno smanjenje temperature ostvareno je putem destabilizacije strukture hidrida. Metode kao što su mehaničko mlevenje magnezijuma ili njegovog hidrida [36]–[39], intenzivna plastična deformacija [40], deformacija hladnim valjanjem [41] kao i mehanička modifikacija mlevenjem hidrida sa intermetalnim, oksidnim ili neoksidnim jedinjenjima [42]–[50], doprinose smanjenju stabilnosti [51] putem uvođenja defekata, promeni faza hidrida (beta i gama faze MgH₂) kao i promeni u stepenu kristalichnosti [52]–[55]. Ove metode zasnovane su na modifikaciji strukture, promeni specifične površine i veličine čestica. Eksperimentalno [19], [37], [56], [57] i teorijski [58]–[62] je pokazano da nanostrukturirani metalni hidridi pokazuju bolja svojstva u pogledu skladištenja vodonika.

Tabela 2. Poređenje temperatura desorpcije kao posledica različitih veličina kristalita i vremena mlevenja

Lit.	Proizvođač, čistoća MgH ₂ , veličina čestica	DSK pre modifikacije T _{max} / brzina snimanja	Vreme mlevenja (h)/ veličina kristalita	DSK posle modifikacije T _{max} / brzina snimanja
[6]	Alfa Aesar, 98 %, >100 nm	458, 7 °C/ 10 °C/min	0,3 / 11 nm	371,3 °C/ 10 °C/min
[37]	TegoMagnan, ~95 %, 36 μm	415 °C/ 4 °C/min	10 / 14 nm 100 / 3 nm	362, 381 °C/ 4 °C/min 365, 380 °C/ 4 °C/min

Tabela 3. Poređenje temperatura desorpcije kao posledica različitih veličina čestice i vremena mlevenja

Lit.	Proizvođač, čistoća MgH ₂ , veličina čestica	DSK pre modifikacije, T _{max} brzina snimanja	Vreme mlevenja (h)/ veličina čestice	DSK posle modifikacije T _{max} / brzina snimanja
[37]	TegoMagnan, ~95%, 36 μm	415 °C, 4°C/min	10 / 470 nm 100 / 600 nm	362, 381 °C/ 4 °C/min 365, 380 °C / 4 °C/min
[42]	Goldschmidt AG, ~95%, 20-60 μm*	414 °C/ 5 °C/min	200 / 500-1000 nm 700 / 250-500 nm	323, 354 °C/ 5 °C/min 274 °C/ 5 °C/min

*početna veličina čestice nije data u ovoj publikaciji, ali je dostupna u [63]

Snižena temperatura desorpcije prouzrokovana smanjenjem veličine čestica na nanometarsku dimenziju za komercijalno dostupne prahove MgH_2 prikazana je u tabeli 2. Uticaj nanostrukturiranja je objašnjen povećanjem specifične površine čestica [25]. Produženo mlevenje ne dovodi do daljeg, značajnog smanjenja veličine kristalita (sa 14 na 3 nm). Međutim, veličina čestica se povećava sa dužim vremenom tretiranja koja se može pripisati pojavi aglomeracije [37], [56] (tabela 3).

Tabela 4. Pregled vrednosti entalpije desorpcije prahova MgH_2 u zavisnosti od veličine čestice

Lit.	Vrsta materijala	Veličina čestica	Sintetisan / komercijalno dostupan materijal	Entalpija desorpcije, kJ/mol H_2
[68]	Prah MgH_2	?	Komercijalan/ mleven?	74
[68]	Prah MgH_2	15-40 nm	Sintetisan/ mleven	75
[69]	Ultra fini prah MgH_2 (UFP)	~300 nm	Sintetisan	75
[56]	Prah MgH_2	~338 nm	Sintetisan	57
[56]	Prah MgH_2	~36 μm	Komercijalan/ nemleven	74

Iako je pokazano da Mg u formi praha ili ingota (eng. *bulk*) ima veoma spore reakcije apsorpcije i desorpcije sa višecasnim reakcijama potpunog otpuštanja i vezivanja vodonika, ostalo je nerazjašnjeno koji korak onemogućava ubrzavanje reakcija [70], [71]. Neki od mogućih stupnjeva predstavljeni u literaturi su [19], [72]–[74]:

1. formirani oksidni sloj koji prekriva površinu čestica magnezijuma [75], [76]
2. spora difuzija vodonika iz magnezijuma i magnezijum hidrida [77]–[80]
3. spora disocijacija molekula vodonika na površini magnezijuma [81], [82].

Desorpcija vodonika iz magnezijum hidrida, odnosno fazna transformacija je heterogene prirode što znači da se formiranje nove faze – nukleacija magnezijuma odvija kao zavisna reakcija između otpuštanja vodonika i difuzije vodonika iz hidridne faze u metalnu. Razlog relativno malih brzina desorpcije i apsorpcije vodonika iz materijala predstavlja spora difuzija vodonika u rutilnoj kristalnoj rešeci magnezijum hidrida, MgH_2 . Slično je primećeno i u slučaju apsorpcije gde difuzija vodonika ne predstavlja limitirajući korak u početku apsorpcione reakcije, već nakon prisustva delimično formirane hidridne faze. Promena u ograničavajućem stupnju se menja sa odvijanjem procesa i pripisuje se razlici difuzionih koeficijenata vodonika u magnezijum i magnezijum hidrida [72], [78], [80].

Nurberg i saradnici [83] su pokazali, sintetišući nanokristale Mg iz rastvora, da su brzine sorpcionih reakcija za čestice od 25 nm veličine nekoliko puta brže u odnosu na čestice veličine 38 nm. Iz ovih rezultata je zaključeno da pored povećanja specifične površine, bitnu ulogu igraju nastali defekti kao i gustina istih. Takođe, smanjenje veličine čestice dovodi do poboljšanja brzina desorpcione reakcije [56], [39] koje je objašnjeno smanjenjem difuzionog puta vodonika. Stoga, uticaj na kinetičke osobine i brzinu sorpcionih reakcija okarakterisan je kao posledica unetih defekata i vakancija [84], [85], kao i formiranje metastabilnih substehiometrijskih jedinjenja $MgH_{2-\delta}$ [86], [87].

Jedan od načina unošenja defekata kao što su dislokacije, vakancije i mikropromene je metoda jonskog bombardovanja. Jonsko bombardovanje predstavlja metodu modifikacije pri čemu se formiraju materijali sa trajnom promenom mikrostrukture početnog materijala [88]. Ovom metodom mogu se planski implementirati nečistoće u različite slojeve materijala. Pokazano je da su površinski i potpovršinski slojevi ključni u kinetici oslobađanja vodonika iz MgH_2 [89]–[91].

1.2.2 Kinetički parametri

U radu Varina i saradnika [92] kao i u prethodnom pregledu literature uočava se variranje rezultata kao i teškoće u poređenju temperatura desorpcije i brzine otpuštanja vodonika usled razlika u uslovima eksperimentalno dobijenih rezultata. Parametri desorpcionih reakcija izvedenih pod različitim pritiscima i u vakuumu smatraju se izuzetno nepraktičnim iz ugla primene vodonika u mobilne svrhe - u automobilskoj industriji gde je sa tehničke strane skoro nemoguće simulirati uslove. Slično se uočava i kod ispitivanja kinetičkih parametara, što se odražava u različitim vrednostima prividne energije aktivacije, E_a^{des} desorpcije vodonika iz magnezijum hidrida u zavisnosti od metode analize. Ovaj trend se može uvideti kod ispitivanja parametara kako u izotermalnim tako i u neizotermalnim eksperimentalnim uslovima. Kavmen i saradnici daju detaljan pregled kinetičkih modela u svom radu [93], dok je problematika izotermalno i linearno neizotermalno prikupljenih kinetičkih parametara u reakcijama čvrste faze detaljno obrađena su u radovima Void i Ritenberg [94], [95]. Autori obrazlažu uslove kada se parametri dobijeni korišćenjem jedne ili druge analize, pogotovo u slučaju Džonson-Mel-Avrani-Kolmogorov jednačine (*Johnson-Mehl-Avrani-Kolmogorov* – JMAK) mogu porediti. Pregled i detaljno objašnjenje modela dati su u poglavlju 3.4.

Nukleacija i rast nove faze je jedan od najčešće predlaganih modela za opisivanje sorpcionih reakcija i fazne transformacije metal – hidrid. Ovaj model koristi JMAK jednačinu kako bi se izračunali kinetički parametri [96]–[98]. Nukleacija MgH_2 odigrava se na površini čestica prahova [99]. Takođe, predloženo je da formirana zrna hidridne faze međusobno srastaju dok transformacija Mg nije u potpunosti završena. Drugi model kojim se objašnjava transformacija iz metalne u hidridnu fazu je trodimenzionalni (3D) difuziono kontrolisan kontrahujući model gde je kontinuirani sloj hidridne faze formiran na površini čestice [74]. Samim tim kinetika formiranja hidrida je uslovljena difuzijom vodonika kroz ovaj sloj. Sa porastom debljine sloja usporava se rast faze i dolazi do zasićenja.

Fazna transformacija iz hidridne faze u metalnu je, pored modela nukleacije i rasta [4], opisana i preko modela kontrahujuće zapremine u analizi kinetike sorpcionog procesa MgH_2 katalizovanog pomoću Nb_2O_5 i V [39], [100], [101]. U radu Barkordariana je zaključeno da usled dodatka katalizatora, difuzija vodonika kroz hidridnu fazu i granice između zrna ne predstavlja limitirajući korak [39], dok u radu Uo i saradnika se navodi da je nukleacija praćena površinski kontrolisanim trodimenzionalnim rastom [4]. Sličan zaključak donela je grupa Leardinija i saradnika koji ukazuju da je kinetika određena trodimenzionalnim rastom metalne faze [17].

U slučaju ispitivanja i analize kinetičkih parametara desorpcije MgH_2 , vrednosti prividne energije aktivacije date su u tabelama 5 i 6 u zavisnosti da li su rezultati dobijeni u izotermalnim ili neizotermalnim uslovima. Neophodno je istaći da energija aktivacije, u slučaju na primer desorpcije vodonika iz čvrste faze, predstavlja ukupnu energiju celokupne reakcije u koju su uračunate odgovarajuće energije aktivacije svih individualnih reakcija koje se ne mogu razdvojiti i samim tim zasebno meriti. Stoga, energija aktivacije za reakciju desorpcije podrazumeva energiju koja se dobija izračunavanjem korišćenjem parametara prikupljenih iz eksperimentalnih desorpcionih krivih.

Tabela 5. Vrednosti prividne E_a^{des} dobijene obradom krivih prikupljenih u neizotermalnim uslovima

Lit.	Uzorak	E_a^{des} (kJ/mol)	Metod i uslovi snimanja
[102]	MgH ₂	206	- DSK; brzine zagrevanja: 1, 5, 10, i 20 °C/min - Kisindžer - Ar protočna atmosfera
[103]	Mleveni MgH ₂ CV2	133±20	- TGA; brzine zagrevanja: 10, 20,30,40 °C/min - Kisindžer, - Ar protočna atmosfera
[104]	MgH ₂ +Ni _{nano}	94±3	- TDMS-TG; brzina zagrevanja: 5 °C/min - JMA, - He protočna atmosfera
[105]	Komercijalni Mg sa 2 mas% Ni hidrirani	270	- DSK; brzine zagrevanja:2, 3,5, 5 i 10 °C/min - Kisindžer - He protočna atmosfera

Tabela 6. Vrednosti prividne E_a^{des} dobijene obradom krivih prikupljenih u izotermalnim uslovima

Lit.	Uzorak	E_a^{des} (kJ/mol)	Metoda i uslovi snimanja
[106]	mleveni MgH ₂	101	- TPD; 325, 337, 350, 362 °C - Džonson-Mel-Avrani + Arenijusova j-na - 1 atm
[105]	Komercijalni Mg hidrirani	250	- <i>in situ</i> PXD ;360,380, 390 i 400 °C - Džonson-Mel-Avrani + Arenijusova j-na - Ar protočna atmosfera
[107]	MgH ₂ +5mas.% nano-Ni	94	- Sivetrov tip aparata; 300, 325, 350, 375 °C - Džonson-Mel-Avrani i Arenijusova jednačina - 0.1 MPa

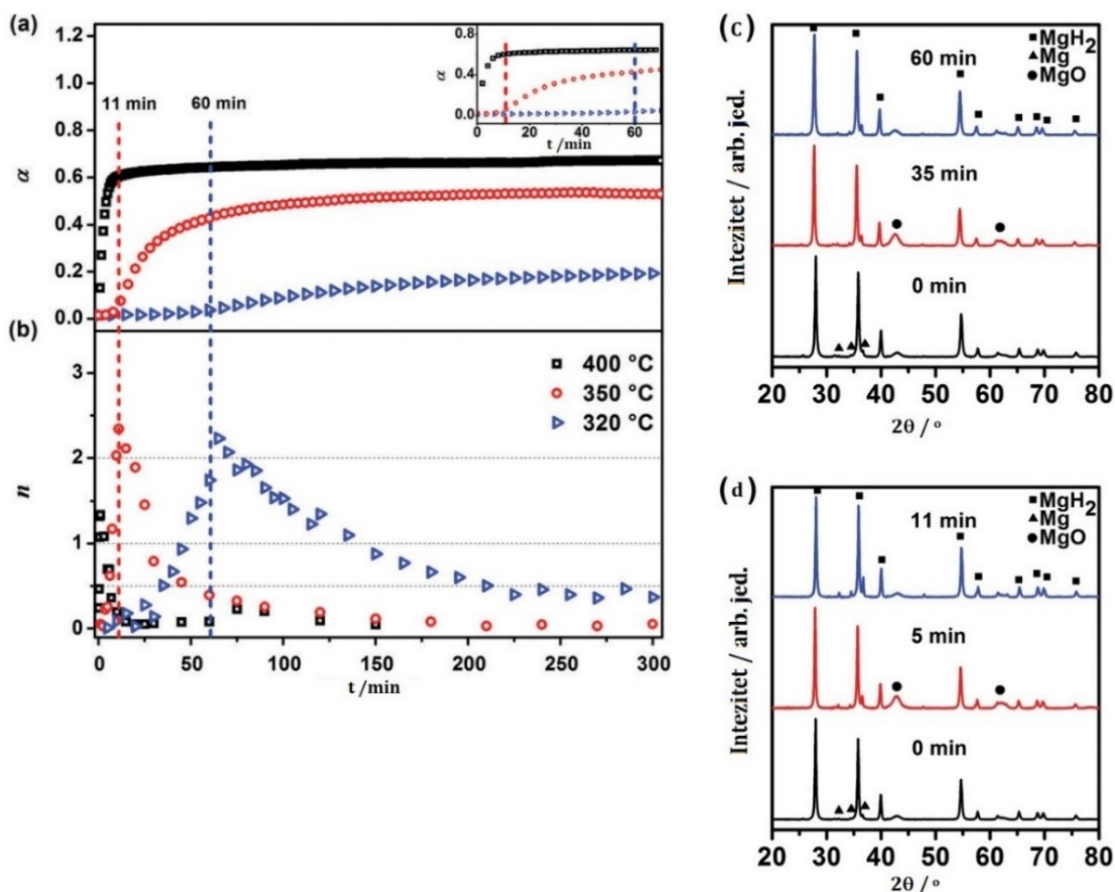
Konverzija MgH₂ – Mg i oslobađanje vodonika su brži na višim temperaturama izotermalnog zagrevanja. Međutim, na nižim temperaturama uočen je period kada oslobađanje vodonika počinje postepeno da se odvija posle izvesnog vremena, tzv. inkubacioni period. Takeiči ukazuje da je inkubacioni period kraći sa porastom temperature usled veće Gibsove energije [108].

U radu Gangrade i saradnika [80] istaknut je uticaj inkubacionog perioda i strukturne promene koje se odigravaju u MgH₂. Zaključak donet na osnovu rezultata ukazuje da MgH₂ prolazi kroz modifikaciju rešetke usled migracije vodonika kroz rešetku, ali ne i nukleaciju nove faze. Novonastale vakancije i difuzija dovode do naprezanja rešetke i promene u dužini veza u toku

inkubacionog perioda, dok je frakciona zapremina (α) skoro konstantna. Slično je objavljeno u radu Kai i saradnika gde je navedeno da su nastale vakancije dovele do pomeranja vrednosti talasne dužine vibracionih modova u ramanskom spektru, dovodeći do tzv. crvenog pomeraja. Slika 4 pokazuje promenu dimenzionalnosti (n) Mg sa vremenom [80]. Može se primetiti kako se dimenzionalnost menja u inkubacionom periodu i po završetku istog dostiže vrednost od 2,23 odnosno 2,34 u zavisnosti koja temperatura je primenjena na sistem. Paralelno sa ovim rezultatom difraktogrami snimljeni za isti period ne pokazuju porast intenziteta difrakcionog maksimuma koji odgovara Mg.

Matović i saradnici porede vrednosti prividne energije aktivacije komercijalnog praha MgH_2 i praha koji je modifikovan jonskim bombardovanjem jonima Ar^{8+} i B^{3+} . Uočene razlike u energijama objašnjene su kao posledica penetracione sposobnosti i nastalih defekata usled bombardovanja. Takođe, defekti utiču i na dimenzionalnost, koja nije ista u ispitivanim uzorcima [89].

Kao što se može zaključiti iz prethodno pomenutog pregleda literature termodinamičkih i kinetičkih parametara sorpcionih reakcija MgH_2 , nanomaterijali pokazuju mnogo bolje rezultate nego praškasti (eng. *bulk*) materijali za skladištenje vodonika. Problematika upotrebe nanomaterijala ogleda se u ograničenim mogućnostima sintetisanja materijala mehaničkim mlevenjem u većim količinama, na primer u industrijskim postrojenjima, kako bi se obezbedila komercijalizacija hidrida kao materijala za skladištenje vodonika.



Slika 4. Prikaz (a) promene frakcione zapremine (α) i (b) dimenzionalnosti (n) na različitim temperaturama. Promene u kristalnoj strukturi na $T=320$ °C (c) i $T=350$ °C (d) tokom inkubacionog perioda [80]

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Royal Society of Chemistry. "Republished with permission of Royal Society of Chemistry, from 19. Copyright (2017); permission conveyed through CCC, Inc."

Sinteza nanomaterijala za skladištenje vodonika moguća je upotrebom metoda koje služe za sintezu prevlaka i čvrstih materijala, kao što su raspršivanje, hemijsko i fizičko napanjanje i raspršivanje u vakuumu i druge. Magnetronsko raspršivanje predstavlja jedan od načina sinteze nanostrukturnih hidridnih sistema. Upotreba Mg tankih filmova se pokazala adekvatnom za potrebe ispitivanja uticaja debljine, površine, dodirne površine i mikrostrukture na sorpcione H-procese [109]. Detaljniji prikaz dat je u poglavlju 3.3.3.

1.2.3. Magnezijum-nikl-hidrid

Nikl je prepoznat kao katalizator sorpcionih reakcija kod MgH_2 [45], [105], [110], [111]. Poređenjem rezultata u radu Jensena i saradnika može se zaključiti da je 2 mas.% Ni dovoljno da dovede do smanjenja vrednosti prividne energije aktivacije, tabela 4. Prilikom mehaničke destabilizacije hidrida na bazi Mg dolazi do potencijalnog formiranja Mg_2NiH_4 koji smanjuje totalni maseni kapaciteta MgH_2 . Ujedno, Mg_2NiH_4 je predstavljen kao potencijalni kandidat za skladištenje vodonika. Ovaj hidrid sadrži manji kapacitet (3,6 mas.%) za skladištenje vodonika u odnosu na MgH_2 , ali je okarakterisan sa znatno povoljnijom termodinamikom i kinetičkim svojstvima [112], [113]. Međutim entalpija razlaganja Mg_2NiH_4 je i dalje visoka (65 kJ/mol H_2). Visoka energija aktivacije i spora difuzija atoma vodonika unutar hidrida [78] su parametri koji dovode do visoke temperature desorpcije (250 °C) kao i sporije kinetike [7]. Kao i u prethodnom slučaju sa MgH_2 , naponi uloženi u destabilizaciju Mg_2NiH_4 su dodatak aditiva/katalizatora, legiranje [114] i nanostrukturiranje [115]–[117]. Nanokristalni Mg_2NiH_4 takođe bolje desorbuje kada se nalazi u nanoskali i temperatura desorpcije je smanjena za 40 °C [29], [116].

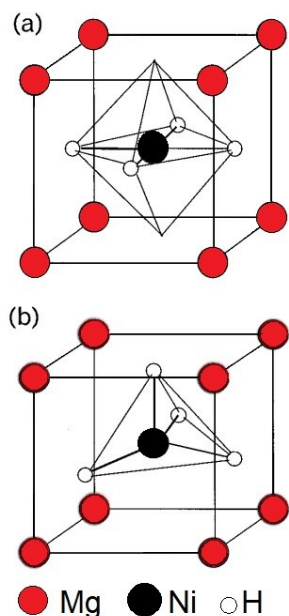
Kako bi se prevazišli pomenuti izazovi, Mg_2NiH_4 je korišćen kao dodatak MgH_2 . Na taj način bile bi iskorišćene katalitičke sposobnosti nikla pri čemu ne bi dolazilo do formiranja Mg_2NiH_4 i smanjenja totalnog masenog kapaciteta MgH_2 . Montone i saradnici ispitivali su uticaj Mg_2NiH_4 na kinetiku apsorpcije i desorpcije, kao i uticaj na termodinamiku MgH_2 [118] i pokazali su da sistem sačinjen iz 65 % MgH_2 i 35 % Mg_2NiH_4 , pokazuje dva glavna maksimuma na DSK krivoj koji odgovaraju nezavisnim hidridima. Takođe, uočen je i maksimum sa položajem između visko- i niskog- temperaturnog maksimuma koji se smatra da potiče od katalizovane desorpcije MgH_2 i nalazi se na 347 °C. S obzirom da je neophodna energija aktivacije za desorpciju vodonika iz Mg_2NiH_4 manja nego za desorpciju iz MgH_2 , posle otpuštanja vodonika javlja se tendencija ka uspostavljanju hemijske ravnoteže na kontaktima dveju faza. Samim tim Mg_2NiH_4 će imati karakteristike difuzionog kanala koji povezuje MgH_2 i spoljašnjost, ukoliko ne postoje druge prepreke u mikrostrukтури koje bi uticale na kinetiku na drugačiji način.

Mg_2Ni prilikom hidriranja prolazi kroz dvostepenu reakciju pre nego što se nagradi jedinjenje Mg_2NiH_4 date reakcijama:



Mg_2NiH_4 poseduje niskotemperaturnu (NT) fazu koja se zagrevanjem i hlađenjem reverzibilno vraća u visokotemperaturnu (VT) i proces transformacije se odvija između 210 i 245 °C [119]. Metalni atomi u VT fazi zauzimaju položaj kubne (*fcc*) kristalne strukture -magnezijum joni nalaze se u ćoškovima kocke oko kompleksa $[Ni^0H_4]$ formirajući antifuoridnu strukturu. NT je okarakterisana kao monoklinična struktura sa blago napregnutom antifuoridnom rešetkom [119],

[120]. Ova faza ujedno se može naći u dve modifikacije: neuvrnutu (NT1) i mikro-uvrnutu (NT2) niskotemperaturna faza.



Slika 5. Prikaz orijentacije [Ni⁰H₄] kompleksa
a) kvadratno planarno, b) tetraedarsko [121]

*Dozvola za korišćenje i prevođenje slike
dobijena od American Chemical Society.
"Reprinted (adapted) with permission from
[121]. Copyright (2002) American Chemical
Society."*

Odnos ovih modifikacija zavisi od termomehaničke pripreme samog uzorka i u određenom nivou utiče na boju i provodljivost. Identifikacija NT2 modifikacije vrši se preko difraktogramskog maksimuma vidljivog na 23.7° [122], [123]. Zoliker i saradnici [120] su izučavali položaj vodonikovih atoma i zaključili da su locirani u uglovima oktaedra centriranog oko nikla. Dalje istraživanje položaja vodonika ukazuje da je [Ni⁰H₄] kompleks kvadratno planarno pozicioniran, sa vodoničnim atomima koji se izmenjuju oko atoma nikla. Prikaz položaja atoma nikla i vodonika u odnosu na atome magnezijuma za obe orijentacije dat je na slici 5 a i b. Hajaši je u svom radu pokazao da kompleks u NT fazi ima tetraedarsku strukturu sa napregnutom kvadratno-planarnom konfiguracijom oko nikla, što je ujedno saglasno sa rezultatima dobijenim *ab initio* proračunima od strane Garsije i saradnika za kubnu VT fazu [121], [124]. Određivanje položaja vodonika i strukture kompleksa je bitno sa aspekta distribucije vodonika u rešeci i samim tim kontrole sorpcionih procesa hidrida.

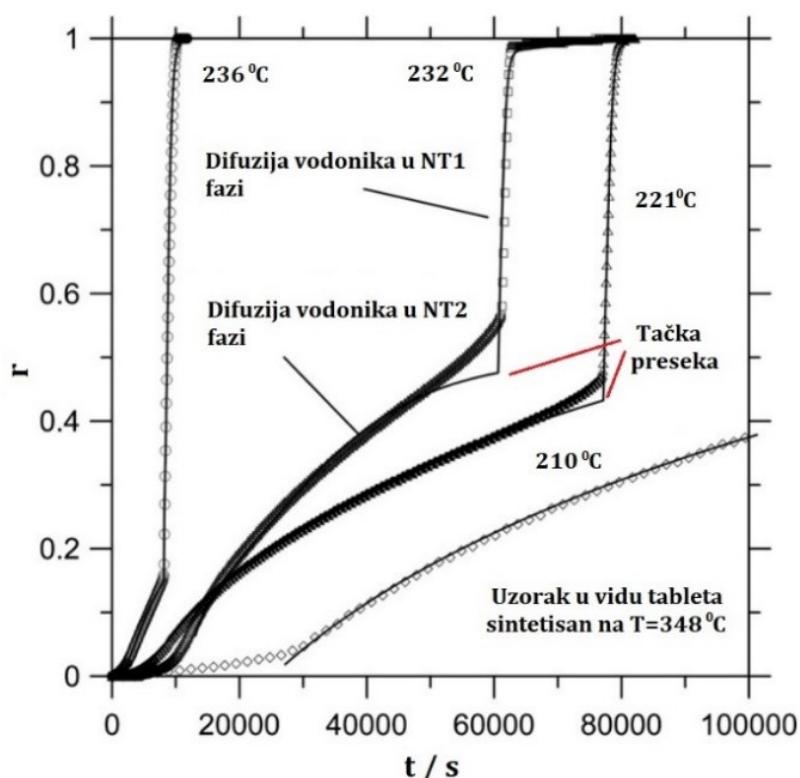
Orimo i saradnici [115], [116], [125] su opisali formiranje nanostrukturiranog Mg₂NiH₄ postojanjem dva odnosno tri regiona, u zavisnosti od odnosa Mg i Ni:

- unutar-zrnasti gde je zastupljena Mg₂NiH_{0.3} faza koja nije u potpunosti hidrirana,
- među-zrnasti odnosno Mg₂NiH₄ neorijentisana faza, koja na 200 °C prelazi u kristalnu fazu,
- i amorfna faza koja je uočena u sistemima sa viškom Ni. Pretpostavlja se da ova faza sadrži oko 2,2% ukupnog kapaciteta vodonika, dok prva dva sadrže oko 1,6-1,7 %.

Usled postojanja nisko (NT) i visokotemperaturna (VT) transformacije, na DSK krivoj prilikom cikliranja uočena su dva maksimuma. Prvi maksimum se javlja na oko 231 °C i odgovara prelazu VT u NT fazu Mg₂NiH₄, imajući u vidu da je hidrid pre toga formiran na 410 °C. Drugi maksimum se javlja na 242 °C i odgovara prelasku VT u NT fazu. Takođe registrovani maksimum na T=456,7 °C koji odgovara desorpciji i formiranju Mg₂Ni faze [126].

Amorfna faza Mg₂Ni-H ima nižu temperaturu desorpcije i sporiju kinetiku nego nanostrukturirani sistem [115]. Međutim, Polanski je pokazao da fazna transformacija zavisi od parametara sinteze i sprovođenja DSK analize. Primećeno je odsustvo transformacije NT u VT u atmosferi He, kao i formiranje kubne strukture (VT) bez uočljivog formiranja prvo monoklinične (NT), međutim transformacija je registrovana kada je DSK analiza sprovedena u atmosferi vodonika. Početak desorpcije zabeležen je na 175 °C sa maksimum na oko 250 °C [127]. Martinez-Koronado je sintetisao Mg₂NiH₄ mehaničkim mlevenjem MgH₂ sa Ni pri čemu je formirani materijal pokazao kubnu strukturu sa desorpcijom u opsegu T=275-450 °C. Ističe se veliki raspon u publikovanim temperaturama desorpcije od 267 do 297 °C, u zavisnosti od parametara i brzine zagrevanja [128]. Ispitivanje kinetike ovog kompleksnog jedinjenja nije bilo zastupljeno po radovima kao što je slučaj

sa MgH_2 . Dodatna komplikacija leži u tome što kinetičke krive dobijene na temperaturama blizu fazne transformacije menjaju karakter. Na temperaturama višim od fazne transformacije kriva izgleda kao standardna sigmoidalna „S“ kriva sa jednim nagibom, dok na temperaturama ispod T fazne transformacije, kriva ima dva nagiba, slika 6. Drugi nagib je pripisan prisustvu NT2, dok brža reakcija desorpcije pripada NT1 fazi. Prelazna tačka tj. presek dva nagiba okarakterisan je kao nukleacija $Mg_2NiH_{0.3}$ faze. Praćenjem difuzionog koeficijenta uočena je razlika između VT i NT difuzionog koeficijenta. Kriva sa jednom nagibom omogućava izračunavanje totalnog efektivnog koeficijenta koji predstavlja difuziju vodonika u VT fazi. Samim tim, kriva sa dva nagiba omogućava izračunavanje difuzionog koeficijenta u NT1 koji predstavlja difuziju na makroskopskom nivou, dok je koeficijent NT2 uračunat u isti i moguće je odrediti ga iz niskotemperaturnog sporijeg procesa, slika 6 [78].



Slika 6. Desorpcione krive dobijene na različitim temperaturama, $T=210-236$ °C, na materijalu sintetisanom na 348 °C [78]

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a. "Reprinted from [78] Copyright (2008), with permission from Elsevier."

Kinetika Mg_2NiH_4 ispitivana je izotermalno i neizotermalno u radu Čena i saradnika. Prividna energija aktivacije kod izotermalnog ispitivanja je procenjena na 106 do 116 kJ/mol u zavisnosti od načina pripreme uzoraka. Ispitivanje je izvršeno sa pretpostavkom da je difuzija kontrolišući korak, kao i da su čestice sferičnog oblika, dok je desorpcija na $T=280, 300$ i 350 °C bila završena u periodu od 350s. Neizotermalno ispitivanje je sprovedeno sa brzinama zagrevanja od 2, 5 i 10 °C/min u atmosferi vodonika. Početak desorpcije je zabeležen na temperaturi nižoj od 200 °C sa maksimumom od oko 245 °C kod uzorka zagrevanog brzinom od 5 °C/min. Dobijene vrednosti prividne energije desorpcije su iznosile od 137 do 157 kJ/mol u zavisnosti od sinteze [129].

Raspored vodonikovih atoma oko nikla utiče na energetski procep jedinjenja, pogotovo u blizini Fermijevog nivoa. Tetraedarska struktura sa napregnutom kvadratno-planarnom orijentacijom

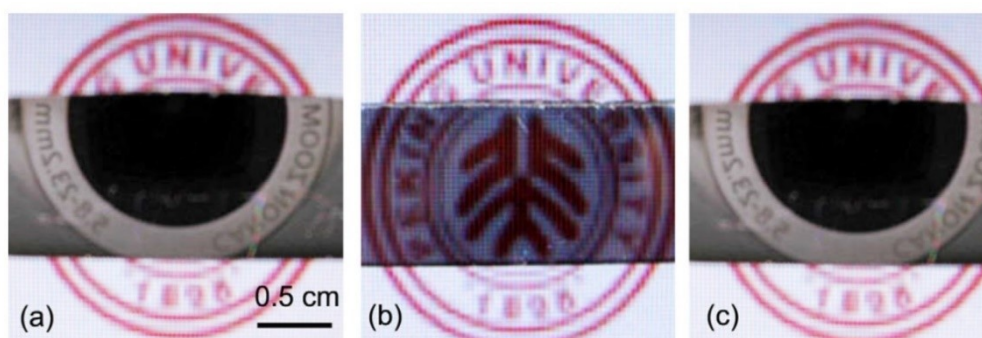
kompleksa pokazuje postojanje pseudo energetske rascepa koji se nalazi u blizini Fermijeveg nivoa, ali sa veoma malom gustinom populacije, i rezultuje u vrednosti od 1,17 eV [124].

Primena Mg_2NiH_4 je dosta zastupljena u polju prozora sa izmenjivim režimom rada (*switchable mirrors*) usled poluprovodničkih svojstava i malog energetskeg procepa koji omogućava povoljnu zamenu silicijuma u solarnim panelima. Mnogobrojne vrednosti energetskeg procepa su objavljene i odnose se na jedinjenja sa izmenjenim stehiometrijskim odnosom, sa manjim ili većim odnosom Mg:Ni [130]. Variranjem odnosa može se neposredno kontrolisati i energetskeg procep. Zajedno sa ovom karakteristikom, primećena je i promena optičkih svojstava koja prati hidriranje i formiranje Mg_2NiH_4 , i može biti iskorišćena za izradu i ispitivanje prozora sa izmenjivim režimom rada [131]–[134].

U vidu tankih filmova, metalni hidridi, kao i hidridi kompleksnih metalnih jedinjenja mogu biti sintetisani u nanometarskoj skali brže i lakše nego što je to slučaj sa nanostrukturiranjem prahova metala. Ujedno, sinteza tankih filmova na sobnoj temperaturi i kontrolisanog sastava je prilično jednostavan proces. U odnosu na mehaničko mlevenje gde je nanoveličina čestica rezultat ponavljanih sudara kuglica sa materijalom, kod fizičkog napanjanja i raspršivanja debljina materijala je kontrolisani proces. Takođe, moguće je formirati gradijent odnosa metala u hemijskim jedinjenjima sa dva ili više elementa koji učestvuju u sastavu. Naime, sinteza i karakterizacija tankih filmova baziraju se na metodama ispitivanja i praćenja promena drugih karakteristika i prilično se razlikuju od ispitivanja prahova. U mnogome se ove metode zasnivaju na ispitivanju i uticaju dodirnih površina kao i optičkih osobina. Pogotovo su interesantni sorpcioni procesi gde promena u koncentraciji vodonika dovodi do promene u optičkim osobina (poglavlje 1.3. Optičke osobine tankih filmova).

1.3 Optičke osobine tankih filmova baziranih na magnezijumu

Hjuberč je još 1996. godine demonstrirao pojavu promene u optičkim osobinama posle hidriranja metala [135]. Promena od metalno-sjajnog stanja metala ka transparentnom hidridu predstavlja osnovu za primenu materijala kao prozora izmenjive prirode (*switchable mirrors*), kao što se može videti na slici 7 [136].



Slika 7. Fotografije Mg tankih filmova a) čistog Mg pre apsorpcije b) formirani MgH_2 sintetisan na 0,1 MPa H_2 na $T=180\text{ }^\circ\text{C}$ i c) posle desorpcije na $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ posle 5 sati na 1 atm [136]

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a. "Reprinted from [136], Copyright (2009), with permission from Elsevier."

Podešavanje i kontrolisanje karakteristika materijala usled promenjive koncentracije vodonika iskorišćeno je kao osnova u izradi vodoničnih senzora [137], solarnih prevlaka [131], [138] i kod dizajniranja termohromnih i elektrohromnih uređaja [139].

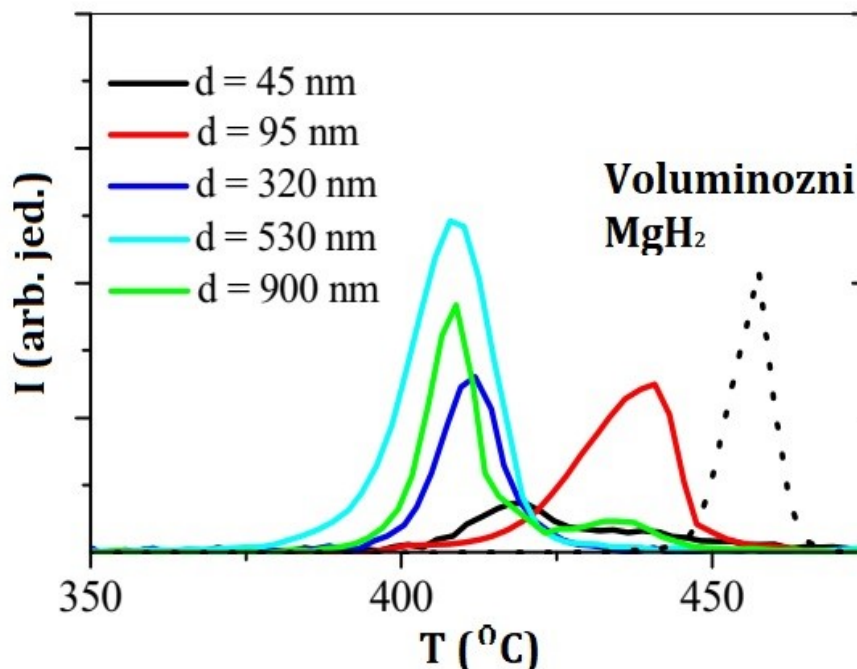
Jedna od metoda pomoću koje se može pratiti fazna promena iz metalnog hidrida u metal i obrnuto, je Sivertova metoda bazirana na promeni pritiska. Takođe je moguće meriti promenu mase uzorka pre i posle sorpcionih reakcija. Navedene metode nisu praktične u slučaju tankih filmova usled veoma male promene mase ili zapremine uzoraka. Jedna od zastupljenih metoda karakterizacije fazne promene pri ispitivanju tankih filmova i prevlaka je hidrogenografija - metoda zasnovana na promeni optičkih osobina materijala usled promene količine vodonika. Gremaud i saradnici su razvili ovu metodu tako što je merene optičke promene u transmisiji tankih filmova kao funkcija temperature i pritiska [140]. Ovaj postupak je u potpunosti neinvazivan i široko upotrebljivan pri ispitivanju difuzije i difuzionih koeficijenata vodonika kroz materijal, uključujući i određivanje promene u difuzionom koeficijentu vodonika kroz različite dodirne površine (eng. *interface*). Dakle, umesto korišćenja zavisnosti pritiska - sastav materijala i temperature (eng. *pressure-composition-isotherms*) zastupljena je tehnika merenja transmisije u zavisnosti od sastava i temperature.

Ispitivanje tankih filmova na bazi magnezijuma je vršeno na više različitih sistema uključujući čist Mg film i višekomponentne sisteme kao što su Mg/Pd [141], Mg/Ta/Pd [142], Pd/Mg/Pd [143], Mg/Ni [144], Mg/M/Pd [145], i na Mg/Ti i Mg/Al [146]. U slučaju čistog Mg filma, Leon i saradnici su analizirali filmove debljine od nekoliko mikrometara i parametri hidriranja su slični hidriranju praškastog (eng. *bulk*) Mg [147]. Pojedini autori su publikovali rezultate ističući nemogućnost hidriranja tankih filmova debljine od nekoliko stotina do desetina nanometara, ukazujući na problematiku difuzije vodonika kroz film i formirani hidrid [148], [149]. Imajući u vidu veliku reaktivnost magnezijuma sa vazduhom i stvaranjem oksidnog sloja koji ometa difuziju vodonika, prevlačenje tankih filmova MgH₂ paladijumom (Pd) pokazalo se kao potencijalno rešenje usled katalitičkih karakteristika Pd u procesima hidriranja metalnih jedinjenja. Međutim, upotreba Pd bi drastično uticala na porast cene materijala za skladištenje. Takođe, korišćenjem prevlaka nameće se drugačija kinetika sorpcionih procesa kao posledica uloge dodirnih površina.

Mg film koji se sastoji od nanokristalne i amorfne faze pokazuje relativno bolje karakteristike usled veće difuzione brzine i kraćeg difuzionog puta, pa samim tim dolazi do ubrzanja apsorpcije i desorpcije [150]. Kju je sintetisao Pd-Mg-Pd sistem od 500 nm koji je potom hidriran. Praćenjem promene u transmisiji određena je ukupna prividna energija aktivacije desorpcije od 48 kJ/mol H₂ upotrebom JMA jednačine. Iznos je oko 80 kJ/mol manji nego u sistemu Mg/Pd koji su prethodno ispitivali. Ovo smanjenje pripisano je postojanju dodatnog Pd sloja i višeslojne strukture. Pokazano je takođe da se desorpcija odnosno fazna transformacija odigrava kao reakcija prvog reda, $n=1$ na $T=25$ °C [151]. Vrednost je ujedno manja nego u slučaju prethodno ispitivanog Ni katalizovanog MgH₂ sistema, gde je energija iznosila 94 kJ/mol [104]. S obzirom da rezultati ukazuju da sorpciona kinetika zavisi od debljine Mg sloja, pretpostavlja se da brzina difuzije znatno utiče na sorpcione procese vodonika. Ujedno je pokazano da filmovi koji su prevučeni paladijumom desorbuju na nižim temperaturama i proces je kontrolisan dvodimenzionalnim kontaktnim mehanizmom. Međutim, u slučaju filmova sintetisanih od strane Aresa i saradnika, početak desorpcije je pomećen ka nižim temperaturama sa porastom debljine filmova [141]. Kod filmova koji su dopirani sa Fe, difuzija se odigrava duž granica zrna i predstavlja kontrolišući parametar mehanizma [152]. Ujedno Moidž (eng. Mooij) [153] je sintetisao višeslojni sistem Mg/Fe i desorpcioni pritisci su viši nego u radu Tana [152], što samo potvrđuje senzitivnost filmova na drugačije kontaktne površine i promene u sintezi. Ista grupa je takođe ispitivala prvenstveno nukleaciju MgH₂ iz Mg/Pd sistema, gde je posle formiranja hidridne faze zabeleženo odsustvo nukleacije metalne faze usled desorpcije [154].

Nekatalizovani filmovi, kao prioritet u ispitivanju razlika između nanoprahova i tankih filmova, nisu intenzivno istraživani iz prethodno pomenutih razloga. Detaljan prikaz uticaja debljine nekatalizovanih MgH₂ filmova na desorpcione karakteristike je dat u radu Baravi i saradnika, gde je pokazano da filmovi od 320-900 nm imaju bolju temperaturu desorpcije u odnosu na praškasti MgH₂, slika 8 [109]. Usled razvoja tehnologije, reaktivna sinteza filmova koja uključuje korišćenje vodonika

u toku izrade filmova, omogućava formiranje hidridnih filmova u jednom procesu. Samim tim upotreba prevlaka i efekat dodirne površine na kinetičke i termodinamičke karakteristike jedinjenja mogu biti eliminisani zarad detaljnijeg ispitivanja uticaja parametara sinteze i karakteristika samih filmova, kao što su veličina kristalita i stepen kristalichnosti.



Slika 8. Uticaj debljine filma na temperaturu desorpcije sa poređenjem u odnosu na voluminozni praškasti materijal [109]

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a. "Reprinted from [109], Copyright (2014), with permission from Elsevier."

Struktura i morfologija filmova zavise od načina i parametara sinteze. Količina kiseonika je izraženija sa porastom debljine filma i rezultuje sporijim otpuštanjem vodonika [147], [155]. Iako nanometarske veličine, pregledom literature može se uočiti da temperatura desorpcije nekatalizovanih tankih filmova na bazi Mg, ima podjednako veliku vrednost kao što je slučaj kod praškastih materijala. Ujedno je pokazano da veliki uticaj imaju granice zrna, njihova gustina kao i veličina kristalita [156], [157]. Slobodan put vodonika ka spoljašnjem sloju zavisice od dužine puta kao i atom-granica odnosa koji utiče na gustinu difuzionih kanala. Uticaj morfologije filmova ima značajnu ulogu, i određena morfologija se može smatrati i kao promoter pri oslobađanju vodonika [150].

Promene u transmisiji koje se odigravaju sa apsorpcijom i desorpcijom vodonika otvorile su mogućnost za korišćenje tankih filmova kao senzora, prozora sa izmenjivim režimom rada i kao zamena za solarne panele, a ne samo kao materijali za skladištenje vodonika [134], [158], [159]. Iako bi MgH_2 tanki filmovi trebalo da budu transparentni i neutralne boje (providni), zabeleženo je da filmovi u stanju potpune hidriranosti imaju braon boju usled viška Mg dok je energetski procep između 5,16 i 5,6 eV [160]. Da bi se razumela promena u boji ili transmisiji neophodno je ispitivati energetski procep, E_g , kako za valentnu tako i za provodnu zonu materijala. Ovim se proširuje spektar upotreba filmova a samim tim i zahtevi za ispitivanje drugih karakteristika.

Mg-Ni-H tanki filmovi su intenzivnije istraživani zbog optičkih svojstava koje filmovi poseduju. Sa apsorpcijom vodonika Mg_2Ni prelazi iz reflektujuće-metalno-sjajne faze u

transparentnu koja označava da se Mg_2NiH_4 nagradio. Prelaz iz metalne u poluprovodnu fazu posle nekoliko minuta na $80\text{ }^\circ\text{C}$ praćen je promenom u transmisiji gde je takođe zabeležena promena u boji - od braon do crvene u transparentnom stanju na $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ [161]. Usled variranja stehiometrijskog odnosa Mg i Ni, uočena je svetlo žuta boja koja je karakteristična za delove filma koji su bogatiji Mg, dok se tamno crvena boja javlja u regionima sa viškom Ni [162]. U slučaju sistema koji ima viši stehiometrijski odnos nego $Mg:Ni=2:1$ dolazi do formiranja MgH_2 i Mg_2NiH_4 koji imaju različite energetske procepe i može se uočiti formiranje obe faze. Energetski procep praškastog Mg_2NiH_4 iznosi od 2,4 do 2,8 eV, dok je vrednost zabeležena za tanke filmove između 1,6 i 2,2 eV [158], [163]–[165]. Porast vrednosti energetskog procepa je objašnjen prisustvom druge faze, odnosno MgH_2 [162], [164], [166].

Prilikom hidriranja Mg_2Ni faze pretpostavlja se postojanje tri sloja: 1) spoljašnji površinski oksidni sloj, 2) međusloj čvrstog rastvora Mg_2Ni i 3) hidridna faza na samom supstratu [161]. Međutim, eksperimentalno nije moguće utvrditi gde se tačno nalazi Mg_2Ni kao i da li je u obliku α - $Mg_2NiH_{0,3}$. Rast filma je objašnjen preko granica zrna i porasta zapremine na mestima gde postoje defekti kao energetski povoljnije tačke. U toku hidriranja atomi se kreću od slobodne površine ka granicama zrna usled nižeg hemijskog potencijala granica u odnosu na slobodnu površinu [146], [161].

Vestervol i saradnici su poredili filmove sintetisane *in situ* i *ex situ* koji su bili prekriveni Pd. Uočena je razlika u morfologiji, kao i da desorpcija iz *ex situ* formiranih Mg_2NiH_4 filmova ima visoku energiju aktivacije i kinetički je blokirana. Filmovi hidrirani nakon sinteze imaju manju gustinu granice zrna u odnosu na filmove koju su sintetisani *in situ* kao hidridi. Takođe filmovi koji su sintetisani reaktivnim naparavanjem tj. *in situ*, ne poseduju preferentnu nukleaciju hidridne faze, i karakterišu se odsustvom crnog stanja ($Mg_2NiH_{0,3}$), što se objašnjava razlikom u strukturi između ova dva uzorka [167].

Problematika sistema baziranih na Mg je reaktivnost Mg na kiseonik i vlagu iz vazduha. Filmovi pokazuju relativno manju reaktivnost u odnosu na prahove. Međutim, gotovo je nemoguće izbeći formiranje oksidnog sloja na površini tankih filmova [146], [161], [168]. Virt i saradnici su sorpcione reakcije vodonika objasnili pomoću modela u kom vodonik prolazi kroz kiseoničnu barijeru usled pogodnih difuzionih sposobnosti vodonika, kao i mogućnosti da kiseonični sloj poseduje otvore i defekte koji poboljšavaju desorpciju usled manje energije aktivacije [168]. Razlika u vrednostima entalpija apsorpcije i desorpcije Mg_2NiH_4 filmova ukazuje da reakcija desorpcije iziskuje više energije aktivacije i da ona iznosi oko 76,3 kJ/mol. Pored pomenute zavisnosti termodinamičkih svojstava od stehiometrijskog odnosa jedinjenja, faza i vrste supstrata, pokazano je da promena između dve preferentne orijentacije u kristalnoj fazi Mg_2NiH_4 utiče na entalpiju desorpcije kao i na stres kroz koji film prolazi usled desorpcije [142], [169]. Preferentna orijentacija ujedno označava veću gustinu zrna orijentisanih u jednom pravcu. U slučaju Mg_2NiH_4 uglavnom dolazi do promene iz monoklinične u kubnu, i kasnije u heksagonalnu strukturu. Pivak i saradnici pretpostavljaju da usled ove spontane promene, nukleacija nove faze zauzima nasumičnu orijentaciju. Oni nukleusi koji su orijentisani normalno na supstrat mogu nesmetano da rastu, dok oni koji su orijentisani u x-y ravni imaju otežani rast zbog prisutne pričvršćenosti jedne strane za supstrat [169]. Dakle, ovim je objašnjena dodatna energija desorpcije koja je utrošena za reorganizaciju nukleusa.

2. CILJ RADA

Na osnovu Poglavlja 1, može se zaključiti da su tanki filmovi na bazi magnezijuma pogodni sistemi za ispitivanje i razumevanje kinetike sorpcije vodonika u svrhu skladištenja istog. Pokazano je da su katalizatori/aditivi neophodni da bi se sorpcione reakcije poboljšale, a takođe i da su se bolje pokazali *in situ* sintetisani tanki filmovi, tj tanki filmovi hidrida Mg_2Ni u odnosu na naknadno hidrirane sisteme.

Mehanička destabilizacija predstavlja izuzetno pogodan metod za uvođenje defekata u prahove i snižavanje temperature desorpcije. Sa osvrtom na efekat koji prevlake imaju na karakteristiku filmova, destabilizacija izazvana jonskim bombardovanjem je odabrana metoda koja je korišćena za mikrostrukturnu destabilizaciju magnezijum-dihidridnih filmova. Zajedno sa nanostrukturiranjem, očekivan je pozitivan uticaj na smanjenje temperature desorpcije. Imajući u vidu ovu hipotezu, ispitivanje Mg-H tankih filmova koji su modifikovani jonskim snopom Ar^{+4} jona predstavlja prvi -ispitivani sistem u ovoj tezi.

Mg_2NiH_4 filmovi poseduju izuzetna optička svojstva i pokazala se potreba za ispitivanjem brojnih karakteristika kako bi se oformio zaključak o funkciji vodonika u materijalu. Ono što je posebno od značaja je da se sintezom magnetronskim raspršivanjem mogu sintetisati uzorci sa različitim stehiometrijskim odnosom. Ovo omogućuje indirektnu promenu kapaciteta vodonika u materijalu koja se može odraziti i na optičke osobine filma.

Promena u količini vodonika može se ispitivati praćenjem optičkih osobina. Ispitivanje sorpcionih svojstava pomoću *in situ* merenja transmisije uzorka je napredan način ispitivanja reakcionih mehanizama koji će biti izložen u disertaciji.

Cilj ovog istraživanja je ispitivanje uticaja parametara strukture izmenjenih usled destabilizacije i narušenog stehiometrijskog odnosa, na desorpciona i kinetička svojstva filmova na bazi Mg, kao i ispitivanje promena u optičkim osobinama kao odgovor na otpuštanje vodonika iz sistemima.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Sinteza tankih filmova baziranih na magnezijumu – Mg-H i Mg-Ni-H sistema

3.1.1 Reaktivno magnetronsko raspršivanje

Tanki filmovi na bazi magnezijuma – Mg-H i Mg-Ni-H, pripremljeni su magnetronskim raspršivanjem metalnih meta: magnezijuma za sintezu Mg-H filmove i koraspršivanjem ili uporednim raspršivanjem magnezijum i nikl meta u slučaju Mg-Ni-H filmova u atmosferi argon/vodonik. Magnetronsko raspršivanje je fizičko deponovanje jona na površini supstrata i veoma je rasprostranjeno u sintezi tankih filmova sa različitim namenom. Ovaj metod je pogodan za sintetisanje velikih površina i može se integrisati u industrijska postrojenja.

Sinteza je vršena u protoku argona pod pritiskom između 0,1 – 10 Pa. Argon je korišćen kao noseći gas koji ujedno u električnom polju određene jačine prelazi u jonizovano stanje i stvara se plazma. Joni Ar bivaju ubrzani u polju i sudarom sa metalnim metama dovode do raspršivanja metalnih jona iz mete. Metalni joni tada bivaju deponovani na supstratu koji se nalazi na suprotnoj strani mete. Celokupan proces sproveden je u atmosferi vodonika i ovaj metod se naziva reaktivno raspršivanje. Reaktivno raspršivanje predstavlja direktan metod sinteze metalnih hidrida. Prilikom kontinuiranih reakcija apsorpcije i desorpcije, razilaženje, nepodudaranje i naprezanje kristalnih rešetaka doprinosi spektru faktora koji utiču na sorpcione reakcije i samim tim na mehanizam vezivanja i otpuštanja vodonika iz sistema.

Efekat adhezije i prijanjanja tankog filma na površini supstrata igra veoma bitnu ulogu. Ukoliko su adhezione sile jače od sila relaksacije indukovanog stresa rešetke nastalog usled promene zapremine rešetke, tanki film se neće odvajati od supstrata. Broj ciklusa kontinuirane desorpcije i apsorpcije vodonika zavisi od eksperimentalnih parametara, vrste supstrata kao i vrste metala i sinteze filmova [142], [148], [169]–[171]. O svim pomenutim parametrima je neophodno voditi računa prilikom sinteze metodom reaktivnog magnetronskog raspršivanja.

Mikroskopska stakla na bazi silicijum dioksida, SiO₂ korišćena su kao supstrati. Odabir supstrata vršen je na osnovu metode kojom će se vršiti karakterizacija uzoraka. U ovom slučaju karakterizacija je bazirana na ispitivanju optičkih svojstava materijala, stoga su uzorci pripremljeni na transparentnim supstratima, ukoliko nije napomenuto drugačije. Supstrati su bili postavljeni na pokretnom nosaču koji se pomerio po x osi napred - nazad. Ovim postupkom je izbegnuto gradijentno i nehomogeno zadržavanje jona na supstratu i promovisana je podjednaka debljina u toku sinteze. Pre nego što su postavljeni na nosač, supstrati su očišćeni u ultrazvučnom kupatilu sa izopropanolom i potom osušeni produvanjem azota po površini koja će biti u kontaktu sa plazmom, odnosno na kojoj će se formirati tanki film. Priprema supstrata je bitan činilac u celokupnoj sintezi jer nečistoća može biti predstavljena kao inicijator rasta filma, ili zadržalac jona koji difunduju po površini supstrata usled relaksacije i gubitka preostale kinetičke energije.

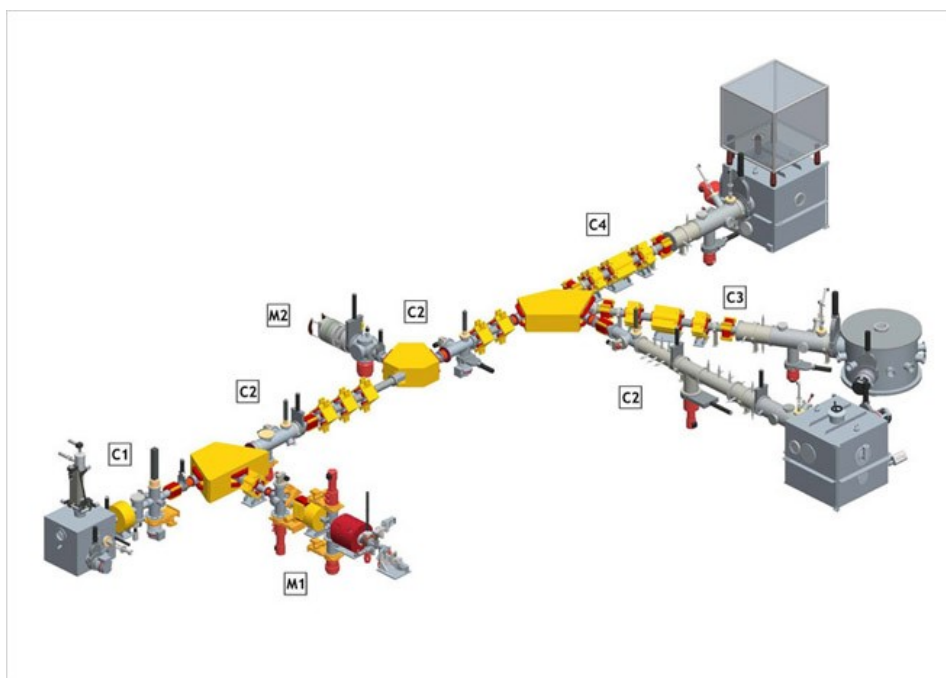
Mg-H filmovi sintetisani su radiofrekventnim (RF) rasejavanjem Mg mete 99,95 % čistoće u atmosferi Ar 5 N i H₂ 6 N gasova u odnosu 80:20 (Ar:H₂). Osnovni pritisak komore iznosio je $1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar dok je sam proces sinteze sproveden na pritisku od $4,0 \cdot 10^{-3}$ mbar. Snaga RF magnetrona bila je 600 W. Nakon sinteze, Mg-H filmovi su bili termički tretirani u vakuumu na 300 °C u periodu od 1,5 h kako bi se pospešila njihova stabilnost i umanjio afinitet ka oksidaciji u vazduhu [159].

Mg-Ni-H filmovi bili su sintetisani korišćenjem dve mete koje su radile simultano, ali u dva različita moda – Mg meta u RF modu sa snagom od 900 W dok je Ni meta bila postavljena na DC

režim (režim jednosmerne struje) sa snagom rasejavanja od 600 W. Korišćena Ni meta bila je čistoće 99,8 %. Mete su bile postavljene pod uglom i udaljenost između centara meta iznosila je 210 mm. Osnovni pritisak komore bio je oko $\sim 10^{-6}$ mbar dok je pritisak u toku procesa iznosio $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Noseći i reaktivni gasovi su podešeni kako bi postignuti odnos Mg:Ni bio 2,5:1. Stabilnost ovih filmova dostignuta je zagrevanjem u vazduhu iz dva koraka: na $T=220$ °C i 290 °C u periodu od 3 min za svaki korak. Detaljniji opis termičkog tretmana dat je u poglavlju 4. Rezultati i diskusija.

3.1.2 Modifikacija Mg-H uzorka jonskim snopom

Modifikacija Mg-H filmova izvršena je pomoću jonskog snopa "FAMA" smeštenog u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" u Beogradu. FAMA (*Facility for Modification and Analysis of materials with ion beams*) predstavlja niskoenergetski deo Tesla akceleratorne instalacije (TAI) koji se sastoji iz: izvora plazme višestruko naelektrisanih teških jona (M1) i izvora plazme pozitivnih ili negativnih lakih jona (M2), kanala za analizu jonskog snopa (C1) i kanala za površinsku modifikaciju uzorka (C2), slika 9.



Slika 9. Shema uređaja za bombardovanje jonima: M1 je izvor plazme višestruko naelektrisanih jona, DB1 i DB2 su kutije za dijagnostiku, QT1 i QT2 su elektrostatički kvadrupolni tripleti, MA je maseni analizator, SC je skener i IC je reakciona komora

Plazma se dobija upotrebom mikrotalasa na elektron-ciklotronskoj rezonanciji. Višestruko naelektrisani joni se dobijaju sudarima jona sa elektronima visoke energije, koji takođe nastaju pomoću efekta elektron-ciklotronske rezonancije. Frekvencija mikrotalasnog zračenja je 14,5 GHz. U našem slučaju korišćeni su joni Ar^{+4} sa fluksom od 10^{15} jon/cm². Pritisak u interakcionoj komori u toku izmene materijala iznosio je $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Filmovi Mg-Ni-H nisu tretirani jonskim snopom.

3.1.3 SRIM proračuni (*Stopping and Range of Ions in Matter*) zasnovani na Monte Karlo simulaciji

Efekti modifikacije nastali usled jonskog bombardovanja Mg-H filmova bili su procenjeni korišćenjem Monte Karlo simulacije na kojoj je zasnovan SRIM program. SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) predstavlja grupu softverskih paketa kojima je moguće upotrebom statističkih algoritama izračunati parametre interakcije jona i čvrste mete. Kvantitativna evaluacija se odnosi na način na koji upadni joni gube energiju i njihovu konačnu raspodelu nakon što se zaustave u materijalu. SRIM-om je moguće dobiti podatke o efektima u atomima mete - njihove elektronske ekscitacije, izmeštanje atoma iz ravnotežnih položaja u visokoenergetskim sudarima, i nastajanje plazmona ili fonona u podlozi. Moguće je izračunati: broj stvorenih parova, putanje projektila i izbijenih atoma mete, dubina raspodela pomeranja atoma mete, konačne položaje upadnih čestica, gubitak energije upadnih čestica jonizacijom, podatke o rasejavanju atoma sa površine i odbijanju upadnih čestica sa površine ili propuštanju kroz materijal. Na osnovu dobijenih podataka može se videti profil mete po dubini uzorka [172]. Proračun ne daje podatke o termalnim efektima u čvrstoj supstanci i pretpostavlja da je meta amorfna pa zanemaruje efekte orijentacije kristala. U ovoj doktorskoj disertaciji je korišćen SRIM 2003 dostupan na internet stranici www.srim.org.

3.2 Metode karakterizacije uzoraka

3.2.1 Rendgenostrukturalna analiza

Rendgenostrukturalna analiza (RSA) predstavlja najzastupljeniju nedestruktivnu metodu karakterizacije kristalnih materijala, kao i za ispitivanje procesa transformacije iz amorfne u kristalnu strukturu (proces aniliranja). Difraktometar se zasniva na Bragovom zakonu, odnosno na uslovu za konstruktivnu interferenciju koja je data jednačinom

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

gde je d rastojanje između paralelnih ravni, θ je ugao između upadnog snopa i ravni kristala, a n je ceo broj. Upotrebom metode difrakcije rendgenskog zračenja kod materijala sa kristalnom strukturom (*X-ray diffraction* – XRD) dobijaju se podaci o međuatomskom rastojanju, veličini kristalita, mikronapreznja, koordinata atoma u jediničnoj ćeliji itd. Takođe, ukoliko se radi o višekomponentnom sistemu moguće je odrediti zastupljenost pojedinih faza. Ovi podaci dobijaju se analizom difraktograma koji se sastoje od niza maksimuma sa različitim položajem (u slučaju polikristalnih uzoraka) i intenzitetom. Intenzitet maksimuma zavisi od brojnih faktora i uslovljeni su uslovima merenja. Stoga za poređenje promene u intenzitetu moguće je koristiti relativni intenzitet. Ovim postupkom dobijaju se jedinstvene vrednosti koje su, pored međuravanskih rastojanja d , karakteristične za svaku kristalnu fazu.

Veličina kristalita je proporcionalna širini ispitivanog maksimuma i moguće je odrediti je iz difraktograma na osnovu sledeće jednačine:

$$t \propto \frac{1}{B_{1/2}} \quad (3.2)$$

gde $B_{1/2}$ predstavlja širinu maksimuma na polovini njegove visine (*Full Width High Maximum - FWHM*). Pomoću Šererove jednačine može se izračunati veličina kristalita preko širine maksimuma na polovini visine.

$$t = \frac{K\lambda}{B_{1/2}\cos\theta_B} \quad (3.3)$$

gde vrednost t predstavlja dijametar kristalita normalnog na ravan, koja odgovara maksimumu na difraktogramu, θ_B je pozicija najvećeg intenziteta maksimuma data kao $2\theta_B$ u stepenima. K je konstanta ($0,89 < K < 1$) koja zavisi od metode kojom se dobija $B_{1/2}$. Vrednosti parametra K mogu biti: 0,90 za čestice koje imaju nedefinisan oblik, 0,89 za kompletno sferne čestice i 0,94 za kubne čestice [173]. Širenje difrakcionih maksimuma nastaje kao posledica dva efekta: veličine kristalita i mikronapreznja kristalne rešetke usled prisustva mnogobrojnih defekata. Ukoliko se pretpostavi da svaki od navedenih efekata ima svojstven efekat na širenje maksimuma, moguće je razdvojiti i izračunati doprinos svakog od efekata. Najčešći metod razdvajanja je aproksimacijom pomoću matematičkih funkcija kao što su Koši i Gausijan funkcije. Mikronapreznje se može odrediti Gausovom, a uticaj veličine kristalita opisano je Košijevom funkcijom [174]. Zavisnost je data jednačinom:

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2\theta} = \frac{K\lambda}{t} \left(\frac{\delta 2\theta}{\tan\theta \sin\theta} \right) + 16e^2 \quad (3.4)$$

gde izraz $\frac{K\lambda}{t}$ predstavlja nagib krive, t predstavlja srednju veličinu kristalita, dok e predstavlja napreznje i dobija se iz odsečka. $\delta 2\theta$ je pozicija maksimuma u radjanima, dok je x-osa difraktograma data kao 2θ i data je u stepenima.

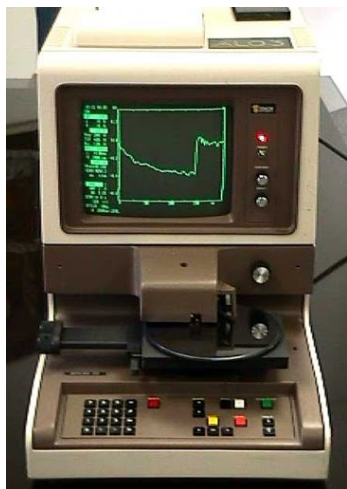
Struktura tankih filmova Mg-Ni-H određena je Bruker D8 Discover difraktometrom sa Cu-K α izvorom zračenja $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, koji koristi geometriju malog upadnog ugla (*grazing incident X-ray diffractometer- GI-XRD*) od $0,5^\circ$ (slika 10). Sa ovim uglom dubina prodiranja rendgenskih zraka normalno na površinu tankog filma pokriva debljinu od nekoliko desetina nanometara. Difraktogram je prikupljen u rasponu uglova $2\theta = 15-85^\circ$. Srednja vrednost veličine kristalita izračunata je pomoću Šererove jednačine pri čemu je mikronapreznje zanemareno. Identifikacija faza izvršena je pomoću programa "EVA" sa integrisanom bibliotekom referentnih difraktograma.



Slika 10. Bruker D8 difraktometar sa malim upadnim uglom

Drugi instrument korišćen kod ispitivanja mikrostrukture uzoraka koji su termički tretirani je Bruker D8 difraktometar opremljen sa Bruker MTC – visokotemperaturskom komorom. Uzorci su bili smešteni na Pt:Rh grejnu foliju. Temperatura je praćena pomoću termometra S – tipa koji se nalazio na donjoj strani grejne folije. Uzorci su bili zagrevani od sobne temperature do 150°C brzinom od $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Posle dostizanja $T=150^\circ\text{C}$ uzorci su bili ostavljeni na konstantnoj temperaturi 20 min kako bi postigli ravnotežu. Nakon ovog period, uzorci su dalje zagrevani korakom od $5^\circ\text{C}/\text{min}$ do $T=500^\circ\text{C}$. Posle svake promene temperature nakon perioda od 5min prikupljen je novi difraktogram. Svaki difraktogram je sniman u proseku 25 min.

3.2.2 Određivanje debljine uzoraka



Slika 11. KLA Tencor Alpha-Step 200 profilometar

Debljina sintetisanih tankih filmova određena je pomoću profilometra KLA Tencor Alpha-Step 200. Princip merenja je zasnovan na dvodimenzionalnom merenju debljine sa 5 Å vertikalnom rezolucijom. Preciznost određivanja putem ove metode je ± 20 nm. Greška u određivanju debljine ne igra veliku ulogu jer su filmovi bili debljine od nekoliko stotina nanometara. Na slici 11 se može videti prikaz instrumenta. Debljina se određuje oduzimanjem nižeg nivoa od višeg. Merenje je ponovljeno sa sve četiri strane kako bi se procenilo da li je prisutan gradijent debljine.

3.2.3 Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija izvršena je na Institutu „Jožef Stefan“ u Ljubljani. Uzorci Mg-H ispitivani su JEM-2010F TEM/STEM mikroskopom na 200 keV operativnom energijom. Instrument je spregnut sa energetske disperzivnim spektrometrom X zračenja (ISIS300, Oxford Instruments) i sa HAADF-STEM detektorom ($C_s=0,48$ mm, aberacija 8 nm).

Uzorci Mg-Ni-H ispitivani su JEOL 200 TEM/HRTEM uređajem sa energijom od 200 keV. Merenja su sprovedena na Univerzitetu u Oslu. Poprečni presek dva zalepljena uzorka film na film bila su obrađena i stanjena upotrebom jonskog snopa. Sferični (C_S) i hromatični (C_H) aberacioni koeficijenti na sočivu objektiva iznosili su 0,5 i 1,1 mm.

3.2.4 Metoda određivanja hemijskog sastava – Raderfordova spektrometrija povratno rasejanih jona

Raderfordova spektrometrija povratno rasejanih jona je analitička metoda koja se zasniva na merenju broja i raspodele energije brzih (1-3 MeV) lakih jona koji bivaju povratno rasejani nakon interakcije sa metom. Ovaj metod se najčešće koristi u ispitivanju kompozicije tankih filmova, analizi i identifikaciji nečistoća po dubini, posebno teških jona u matrici lakih jona. Instrument korišćen za potrebe izrade ove disertacije je sistem koji sadrži jonski snop od 1 MeV NEC Tandem akcelerator, a upotrebljeni su H joni kao jonski snop. Analiza dobijenih rezultata vršena je programom SIMNRA [175]. SIMNRA se koristi kao simulacioni program za određivanje kompozicije jedinjenja i odnosa jona u slučajevima Raderfordove spektrometrije povratno rasejanih jona, nuklearne reakcione analize i drugih metoda.

Za ovu analizu materijal je pripremljen na poliranim ugljeničnim supstratima debljine 1 cm, a termička priprema je sprovedena na isti način kao i za ostale metode. Ovi supstrati ne utiču na spektar na energijama iznad 0,5 MeV, tako da je moguće detektovati veoma male količine elemenata u uzorku (nečistoće). Takođe, moguće je detektovati kiseonik i njegovu raspodelu u materijalu, što je iskorišćeno za detekciju adsorbovanog kiseonika na površini supstrata, u filmu i na površini filma.

3.2.5 Optička mikroskopija

Optička transmisija i refleksija Mg-Ni-H filmova bile su prikupljene sa Ocean Optic QE65000 difrakcionim spektrometrom u vidljivom delu spektra. Halogena lampa je bila izvor svetlosti. Merenja refleksije su obavljena posle kalibracije sa Mg filmom sintetisanog na mikroskopskom staklu i optičkom spektru Mg. Transmisiona merenja su vršena posle kalibracije sa 100 % transparentijom u vazduhu. Registrovani spektri nastali su prolaskom svetlosti iz izvora normalno ka uzorku koji je okrenut filmom ka izvoru. *Optical* programski paket je korišćen za analizu spektara i određivanje energetskog procepa.

3.2.6 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IC)

Tehnika infracrvene spektroskopije sa Furijeovom (*Fourier*) transformacijom (FT-IC) koristi upadno zračenje široke spektralne oblasti (polihromatsko zračenje). Smanjenje intenziteta se javlja kao posledica apsorpcije na određenim talasnim dužinama karakterističnim za kompoziciju uzorka. Apsorpcioni spektar se dobija oduzimanjem spektra reflektovanog zraka od spektra referentnog zraka. Prednost ove tehnike nad klasičnom tehnikom skenirajuće infracrvene spektroskopije je što vreme snimanja kraće i kreće se u intervalu 0,05 do 1 s. Stoga se snimanje može višestruko ponoviti i akumulacijom signala se znatno smanjuje odnos signala i šuma.

Filmovi Mg-Ni-H ispitivani su prigušenom totalnom refleksijom i određivanje prisustva funkcionalnih grupa vršeno je Bruker Alpha-Platinum IC spektrometrom sa dijamantskim kristalom. Spektri su prikupljeni u opsegu $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ sa rezolucijom od 2 cm^{-1} .

3.3 Metode ispitivanje termičkih svojstava materijala

3.3.1 Ispitivanje desorpcionih svojstava pomoću desorpcione skenirajuće kalorimetrije

Ispitivanje desorpcionih procesa bilo je izvedeno pomoću diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSK) spregnute sa masenim spektrometrom [176]. Oba sistema na bazi Mg ispitivana su izotermalno i neizotermalno u atmosferi Ar sa protokom od 56 sccm/min do vakuum komore. Kvadrupolni maseni spektrometar (QMS 200 Balezers) je korišćen za kvalitativno određivanje H_2 desorbovanog iz uzorka. Kalibracija instrumenta vršena je na osnovu komercijalnog praha MgH_2 (Alfa Aesar, 95 %) poznate mase [177].

3.3.2 Ispitivanje desorpcionih osobina pomoću temperatursko programirane desorpcije spregnute sa *in situ* optičkom mikroskopijom

Dehidriranje filmova (Mg-H i Mg-Ni-H sistema) je ispitivano simultano temperatursko-programiranom desorpcijom (TPD) spregnutom sa *in situ* optičkom mikroskopijom. Optički mikroskop omogućuje praćenje uzorka u refleksionom ili transmisionom modu u toku zagrevanja.

Programirano zagrevanje izvršeno je pomoću grejne ploče u komori, koja ujedno omogućava inertnu atmosferu u protoku argona. Eksperimenti su obavljeni u protoku Ar na 1 atm. Prikupljanje transmisionih spektara praćeno je video kamerom kao i promena intenziteta svetlosti u toku zagrevanja uzoraka.

3.3.3 Reakcioni modeli brzina hemijskih reakcija u čvrstom stanju

Brzina reakcije u čvrstoj fazi opisuje dekompoziciju kao jednostepena reakciju:

$$\frac{d\theta}{dt} = k(T)f(\theta) \quad (3.5)$$

gde je T temperatura, t je vreme a θ predstavlja frakciju konverzije, dok je $f(\theta)$ reakcioni model. Reakcioni modeli mogu imati različite forme i neki su dati u tabeli 7. Ako se k izrazi preko temperaturske zavisnosti pomoću Arenijusove jednačine, dobija se [178]:

$$\frac{d\theta}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\theta) \quad (3.6)$$

gde A predstavlja pred-eksponencijalni faktor koji zavisi od pritiska eksperimenta, R je gasna konstanta dok E_a predstavlja energiju aktivacije procesa, odnosno energiju neophodnu da bi se promena izvršila. Ono što je bitno istaći je da u slučaju čvrstog stanja ovaj parametar uključuje sve energije koje su neophodne za svaki stupanj u toku procesa. Stoga, E_a se naziva prividna energija aktivacije. A i E_a se često nazivaju Arenijusovi parametri i zajedno sa reakcionim modelom čine kinetički triplet. U slučaju neizotermalnog zagrevanja kada je uzorak zagrevan konstantnom brzinom, jednačina se može izraziti kao

$$\frac{d\theta}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-E_a/RT} f(\theta) \quad (3.7)$$

gde je $\beta = dT/dt$ brzina zagrevanja.

Učestalo korišćena jednačina u analizi kinetike sorpcionih reakcija formiranja i rasta hidridne i/ili metalne faze je Džonson-Mel-Avrami-Kolmogorova (*Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov*), odnosno JMAK jednačina [93], [154]. Ova jednačina se zasniva na procesu nukleacije, tako da je formiranje nove metalne faze pogodno opisan JMAK jednačinom.

$$\theta = 1 - e^{-kt^n} \quad (3.8)$$

θ predstavlja frakciju konverzije odnosno promene faze, n predstavlja red reakcije, odnosno daje informaciju o dimenzionalnosti rasta nukleusa reakcije. Ima vrednosti od 1-4, što odgovara jedno-, dvo-, tro-dimenzionalna ili ograničena međufaznom granicom ili difuzijom. Faktor k sadrži parametre rasta i nukleacije koji opisuju kinetiku reakcije. Vrednost celokupnog eksponenta u jednačini zavisi od mehanizama koji kontrolišu rast (difuzija vodonika, transformacija dodirne površine i drugo), od brzine nukleacije (kontaktna nukleacija, brza nukleacija...) i od morfologije rasta

(jednodimenzionalni, dvodimenzionalni ili trodimenzionalni rast) [177]. Prikazivanjem $\theta=f(t)$ dobija se sigmoidalna kriva koja kod reakcija u čvrstoj fazi pokazuje da je reakcija kontrolisana nukleacijom.

Iako je pokazano da su filmovi veoma senzitivni na način sinteze, parametre i supstrate, ispitivanje kinetičkih parametara u ovoj tezi je bilo vršeno izotermalno i neizotermalno. DSK merenja su sprovedena kao neizotermalno merenje sa brzinom zagrevanja od 5 °C/min, i zajedno sa rezultatima dobijenim iz TPD i optičkog *in situ* merenja promene transmisije obrađeni su kinetičkim modelima datim u tabeli 7.

Tabela 7. Reakcioni modeli za brzinu hemijske reakcije u čvrstom stanju [93]

Reakcioni model		Diferencijalni oblik $f(\theta) = 1/k \cdot d\theta/dt$	Integralni oblik $g(\theta) = kt$	
Nukleacioni	Avrami-Erofejev	A2	$2(1 - \theta)[- \ln(1 - \theta)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \theta)]^{1/2}$
		A3	$3(1 - \theta)[- \ln(1 - \theta)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \theta)]^{2/3}$
		A4	$4(1 - \theta)[- \ln(1 - \theta)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \theta)]^{3/4}$
	Eksponecijalni	P2	$2\theta^{1/2}$	$\theta^{1/2}$
		P3	$3\theta^{2/3}$	$\theta^{1/3}$
		P4	$4\theta^{3/4}$	$\theta^{1/4}$
Difuzioni	Jednodimenzionalna difuzija	D1	$\frac{1}{2}\theta^{-1}$	θ^2
	Dvodimenzionalna difuzija	D2	$-[1/\ln(1 - \theta)]$	$\frac{((1 - \theta)\ln(1 - \theta))}{+ \theta}$
	Difuziono kontrolisani (Janders)	D3	$2(1 - \theta)^{2/3} \left[\frac{1 - (1 - \theta)^{1/3}}{-1} \right]$	$[1 - (1 - \theta)^{1/3}]^2$
	Difuziono kontrolisani (Krank)	D4	$(3/2)[(1 - \theta)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$\frac{1 - 2/3\theta}{- (1 - \theta)^{2/3}}$
Red reakcije	Prvog reda (Mampel)	F1	$(1 - \theta)$	$- \ln(1 - \theta)$
	Drugog reda	F2	$(1 - \theta)^2$	$(1 - \theta)^{-1} - 1$
Kontraktioni geometrijski modeli	Kontakciona površina	R2	$2(1 - \theta)^{1/2}$	$1 - (1 - \theta)^{1/2}$
	Kontraktiona zapremina (cilindar)	R3	$3(1 - \theta)^{2/3}$	$1 - (1 - \theta)^{1/3}$

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Ispitivanje termičkih i optičkih svojstava magnezijum-dihidridnih Mg-H filmova

4.1.1 Sinteza magnezijum-dihidridnih filmova Mg-H

Debljina filmova na bazi Mg, sintetisanih reaktivnim magnetronskim raspršivanjem iznosi 365 i 345 nm. Razlika u debljini je manje od 10 % i nije razmatrana kao potencijalni uzork u variranju posmatranih makroskopskih svojstava filmova kao što su temperatura i brzina desorpcije. Termički tretman odnosno aniliranje sprovedeno posle sinteze, vršeno je u vakuumu na 300 °C u periodu od 1,5 h i očekivano je odsustvo kiseonika.

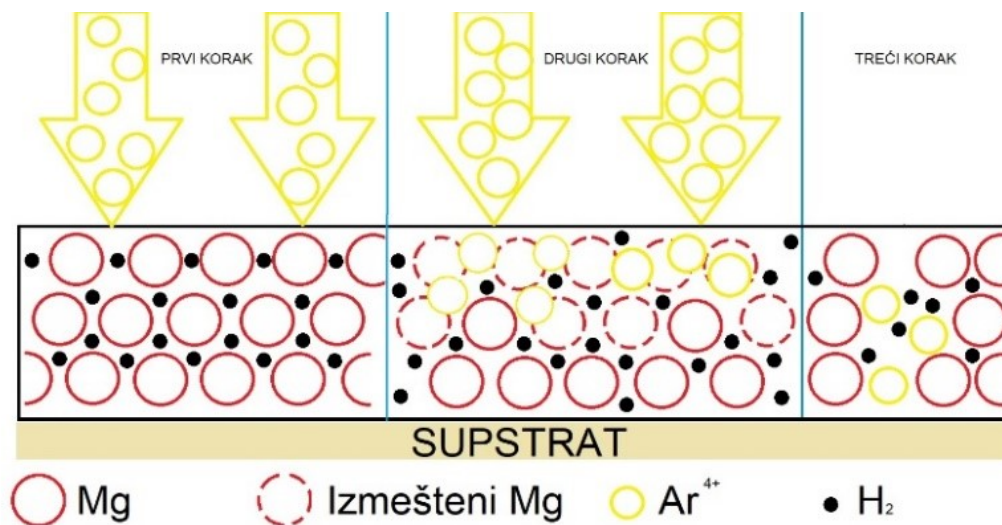
Ispitivanje termičkih i optičkih svojstava Mg-H filmova obavljeno je na dve vrste uzoraka gde je jedan deo uzoraka bio modifikovan jonskim snopom, dok je ostatak korišćen u svojoj prvobitnoj formi stečenoj posle aniliranja. Pre nego što je sproveden proces jonskog bombardovanja, određeni su parametri tog procesa na osnovu SRIM proračuna na MgH₂ jedinjenju, prikazani u tabeli 8. Maksimalni domet najveće koncentracije Ar jona po z osi je iznosio 86 nm na osnovu tabele 8.

Tabela 8. Rezultati SRIM proračuna za MgH₂ uzorke ozračene sa 60 keV Ar jona

Vrsta jona	Maksimalna penetracija distribuisanih jona / nm	Poluširina distribucionog maksimuma na najvećoj visini	Broj vakancija/sudarnih jona	Gubitak energije / %		
				Jonizacija	Vakancije	Fononi
Ar	86	68	753	28,24	0,56	1,39
Izmešteni joni Mg, H	60	94	/	30,09	3,22	36,50

Neravnotežni proces ubacivanja nečistoća i defekata u čvrste materijale putem bombardovanja visokoenergetskim jonima rezultuje promenama površinskog sloja i u zapremini materijala. Prodiranjem jona u materijal dolazi do mnogobrojnih sudara sa stacionarnim atomima materijala koji vrše skretanje upadnog jona sa prvobitnog pravca kretanja. Takođe, jon se sudara i sa elektronima gubeći pri tome svoju energiju. Interakcija između jona i mete može biti pojednostavljena i prikazana kao binarni sudar između naelektrisane čestice i atoma mete. Ukupno oštećenje i distribucija promena u dubini materijala zavisi od jonske vrste, temperature procesa, energije, totalne doze kao i efekata kanalisanja [88]. Kao upadni jon odabran je Ar⁴⁺ koji je u literaturi pokazan kao efikasniji u deponovanju defekata i mikro promena u MgH₂ materijalu, u odnosu na druge jone date na raspolaganju u FAMA postrojenju [89], [90], [179]. Na osnovu prethodno objavljenih rezultata o uticaju defekata na desorpcione osobine materijala, zaključeno je da se najbolji efekat i smanjenje temperature desorpcije dobija ukoliko su defekti u potpovršinskom sloju [91]. Dakle, za potrebe ove disertacije i u slučaju tankih filmova Mg-H, defekti su bili prouzrokovani upotrebom 60 keV snopa Ar⁴⁺ jona sa fluencijom od 10¹⁵ jona/cm² u visokom vakuumu (2·10⁻⁶ mbar). Grafički prikaz procesa,

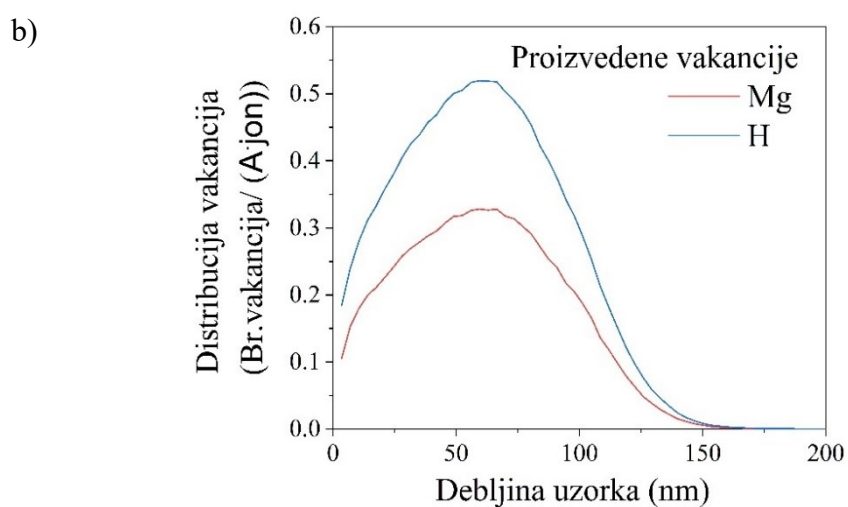
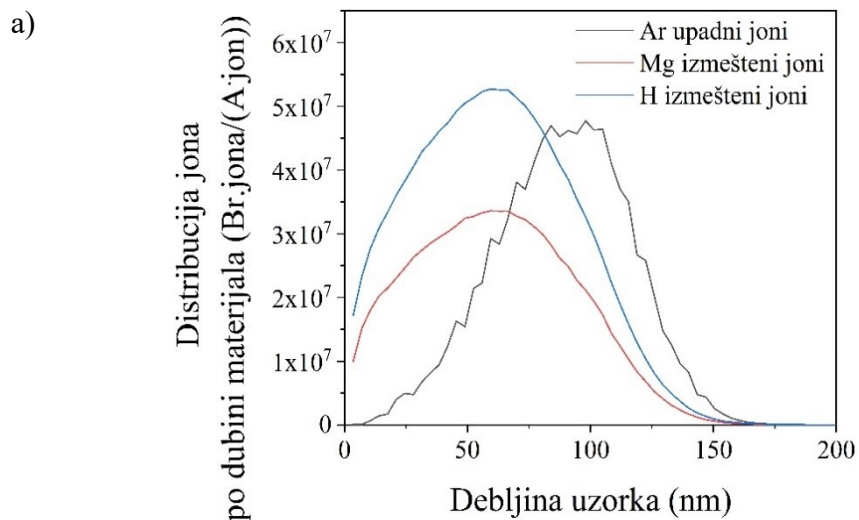
dat na slici 12, pojednostavljeno objašnjava izmeštanje Mg i H jona u materijalu i implementiranje defekata, kao i formiranje vakancija.



Slika 12. Grafički prikaz interakcije Ar^{4+} jona sa Mg i H jonima u MgH_2 filmu deponovanom na staklu kao supstratu

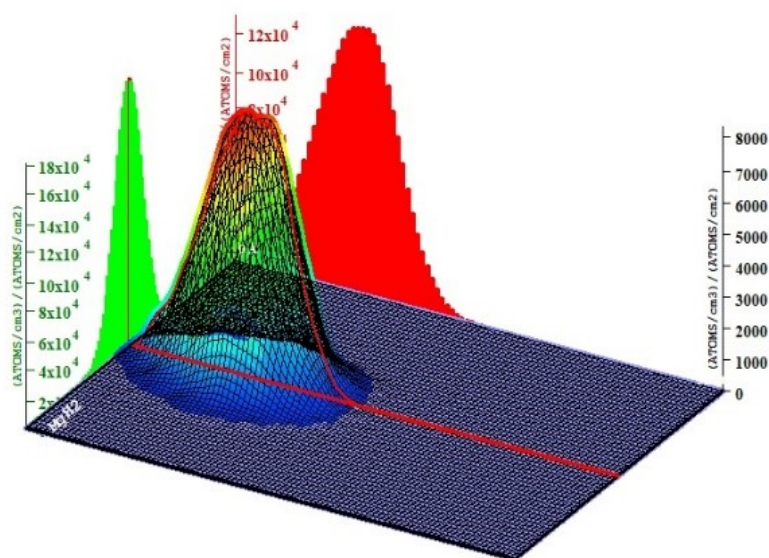
Rezultati SRIM proračuna prikazani su i 3D prikazom (slika 13). Maksimalni domet Ar jona je pokazan na slici 13 a, gde se može uočiti da se implementacija jona odvija do 150 nm filma, dok je izmeštanje Mg i H prisutno u prvoj trećini debljine filma. Parametri su odabrani tako da svaka mikro-promena u filmovima bude koncentrisana u gornjem delu filma, odnosno distribucija treba da bude zastupljena u prvih 100-120 nm debljine filma. Naime, ukoliko nakon stabilizacije Ar-jona i dalje dolazi do formiranja kaskadne defektne strukture, izmeštanje jona vršiće se u samom filmu shodno zadovoljavajućoj debljini, a ne na kontaktu filma i supstrata. Iako je kao supstrat korišćeno staklo, mešanje izmeštenih jona Si i Mg nije bilo poželjno.

Međutim, sam proces potencijalno dovodi i do implementacije Ar-jona koje ne može biti isključeno, iako empirijskih potvrda nema. Ukoliko su joni Ar preostali u materijalu, smatra se da usled inertnosti ne bi trebalo da remete strukturu. Ono što se takođe uzima kao statistički moguća reakcija je rekombinacija jona Ar u materijalu, tako da većina upotrebljenog Ar napušta materijal u vidu gasa. Pregledom tabele 8 može se uočiti da je gubitak energije raspoređen najviše na jonizaciju i gubitak putem oslobađanja toplote. Izmeštanje jona odnosno formiranje vakancija (tačnije para vakancija-intersticija) u materijalu, koja se javlja kao posledica interakcije izmeštanja atoma iz prvobitnog položaja ostavljajući za sobom defektnu strukturu, predstavlja samo oko 3 % gubitka inicijalne energije Ar jona.



c)

Distribucija upadnih jona Ar, $E=60\text{keV}$



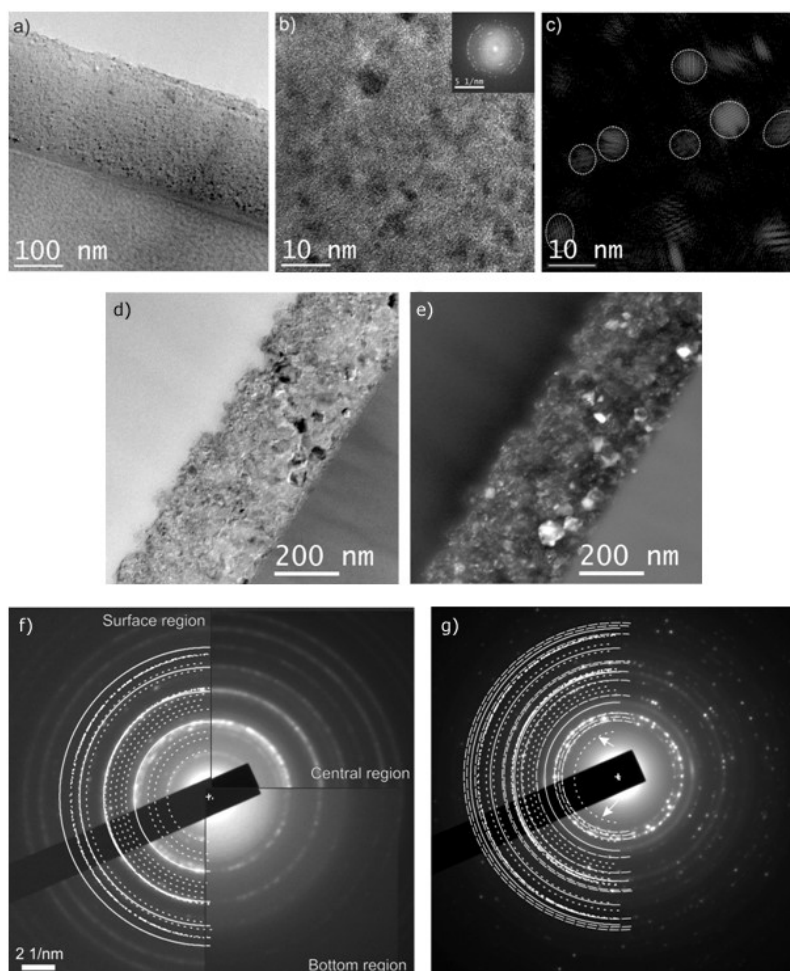
Slika 13. Distribucija a) jona, b) vakancija c) upadnih Ar-jona u MgH_2 materijalu debljine 350 nm, dobijenih SRIM proračunima

4.1.2 Karakterizacija Mg-H filmova

Rengenska strukturna analiza uzoraka (RSA) je urađena na tanjem filmu debljine 285 nm sintetisanom u istim uslovima i nađeno je prisustvo metalne faze čistog magnezijuma kao i prisustvo hidridne faze magnezijuma [159].

Parametri procesa aniliranja uzoraka nisu podrazumevali izbegavanje gubitka vodonika iz sistema, već postizanje stabilnosti i povećanja otpornosti prema kiseoniku. Naime, poreklo metalne faze magnezijuma uzima se sa rezervom: da li nastaje kao posledica desorpcije materijala koja se odvijala prilikom termičkog tretmana ili je metalna faza magnezijuma bila prisutna prilikom sinteze.

Mikrostrukturno ispitivanje tankih filmova urađeno je TEM analizom gde je potvrđen određeni stepen kristaličnosti uzoraka. Ovaj podatak je bio očekivan i slaže se sa prethodno pomenutim rezultatima RSA. Slika 14 a i b pokazuje TEM mikrografije nemodifikovanog i uzorka modifikovanog jonskim snopom, respektivno.



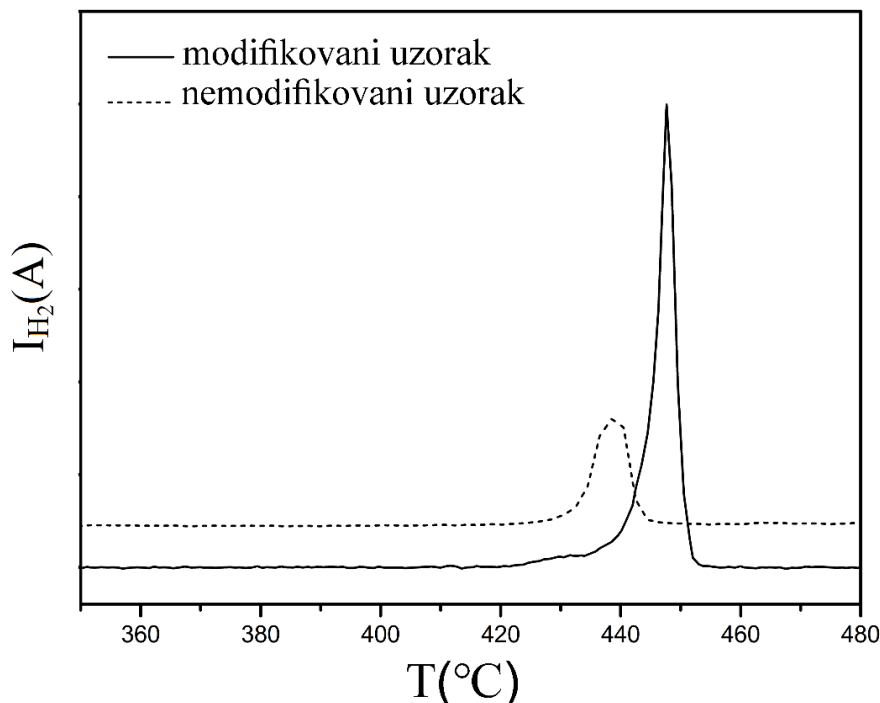
Slika 14. a) TEM mikrografija nemodifikovanog filma, b) VRTEM mikrografija centralnog regiona filma sa odgovarajućom BFT šemom datom u insertu slike, c) Bragova maskirana inverzna BFT VRTEM mikrografija sa istaknutim kristalitima, d) TEM mikrografija modifikovanog filma u svetlom polju i e) odgovarajućem tamnom polju, f) SAED prstenovi dobijeni za nemodifikovani film. Izračunati SAED prstenovi MgO (puna linija) i MgH₂ (isprekidana linije) faza su superponirane, g) SAED prstenovi dobijeni za modifikovani film pokazuju prisutvo MgH₂, MgO i Mg (duže isprekidane linije) [180]

Očigledna je nasumična orijentacija prisutnih kristalita, čija je veličina određena upotrebom brze Furijeove transformacije (BFT) prikazanoj na slici 14 c. Primenom filtera Bragovog maskiranja preko BFT omogućeno je da Bragova refleksija doprinese formiranju inverzne BFT slike. Rezultujuća slika ovog postupka je BFT slika visoke rezolucije, data na slici 14 d. Određena veličina kristalita u nemodifikovanom filmu iznosila je 6-7 nm, što je veoma mala veličina naspram kristalita izmerenih u modifikovanom uroku. Slike dobijene u tamnom polju date su na slici 14 e i veličina kristalita iznosi oko 80 nm što je skoro 10 puta veće od prethodno pomenute. Imajući u vidu modifikaciju jednog dela uzoraka, očekivana je znatna mikrostrukturna promena u površinskim i potpovršinskim slojevima. Promene u rešetki kao i efekti oštećenja usled zračenja nastaju pre nego što dođe do stabilizacije upadnog jona. Pored izmeštanja sudarnih atoma, kasnije kaskadno dolazi do izmeštanja njima susednih atoma i kao ukupni rezultat je visoko izmenjen region oko putanje upadnog jona, pogotovo kod jona sa upadnom energijom od 10 – 100 keV. Sa porastom energije, ovi individualni regioni se mogu preklapati i uzrokovati nastanak metastabilne faze, ili čak amorfizaciju kristalnog sloja. Bitno je istaći da je modifikovani film i dalje zadržao kristaličnost uprkos deponovanju termalne energije. Priložene SAED slike prikupljene za površinski, centralni i donji region nemodifikovanog filma su prikazane na slici 14 f. Prikaz karakterističan za centralni i donji region pokazuje ista svojstva. Kontaktna površina supstrata i naraslog filma poseduje manju kristaličnost u odnosu na ostatak filma i stoga ima manje difrakcionih prstenova. Pored toga, region sadrži MgO fazu dok je ostatak filma sastavljen od MgH₂ faze. Ono što je dodatno pokazano TEM analizom bilo je odsustvo desorpcije vodonika prilikom pripremanja uzoraka, što je nasuprot objavljenim literaturnim podacima i samim tim film je okarakterisan kao visoko stabilan materijal [63], [84], [86]. SAED slike različitih regiona modifikovanog uzorka (slika 14 g ne pokazuju znatne razlike u odnosu na prethodno pomenuti tanki film, već potvrđuju uniformnu distribuciju kristalne faze kao funkciju udaljenosti od površine filma. Međutim, uočena je drugačija distribucija faza (slika 14 g). Pokazano je prisustvo MgO i MgH₂ faza, i dok je raspodela MgO kristalita uniformno prisutna kroz celu debljinu filma, MgH₂ faza je karakteristična samo za mali broj kristalita (označenih sa strelicom), što može biti posledica amorfizacije uzorka [88]. Difrakcioni prstenovi potvrđuju prisustvo velikih kristalita Mg i ovaj fenomen se objašnjava kao posledica sinteze i/ili aniliranja. Metoda jonskog bombardovanja predstavlja mogućnost narušavanja prethodno formiranog kiseoničnog sloja na česticama u slučaju prahova. Sa druge strane, kod filmova je samo jedna strana, odnosno površina filma izložena spoljašnjoj sredini i vazduhu, odnosno vlazi. Prodiranjem jona u unutrašnjost filma omogućava se potencijalno prodiranje kiseonika do dubljih slojeva filma. Stoga, prisutnost MgO usled visoke reaktivnosti kristalita sa kiseonikom mogu imati poreklo nakon bombardovanja. Iako je naučna zajednica podeljenog mišljenja po pitanju uticaja kiseonika, publikacije pokazuju katalitički efekat MgO na oslobađanje vodonika iz materijala [63]. Ovo je pokazano za prahove i veoma je nejasan uticaj na filmove jer je većina filmova prekrivena Pd zbog posebnih katalitičkih efekata tog metala.

4.1.3 Termička svojstva MgH₂ filmova

Termička svojstva ovako pripremljenih uzoraka analizirana su diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom spregnutom sa masenim spektrometrom (DSK-MS ili skraćeno u daljem tekstu DSK). Prikaz poređenja promena svojstava sa zagrevanjem dat je na slici 15. Kao što se može primetiti, nemodifikovani uzorak počinje da desorbuje oko 425 °C i sa daljim porastom temperature količina oslobođenog vodonika raste postepeno formirajući tzv. rep maksimuma. Maksimalna temperatura desorpcije zabeležena je na T_d=447 °C. Dobijena temperatura se nalazi u opsegu temperatura pokazanih za čist MgH₂ koji nije strukturno modifikovan ili tretiran [6], [179]. Desorpcioni maksimum MgH₂ tipično ima simetričan oblik koji uopšteno opisuje proces desorpcije u materijalu [27], [181]. Međutim, to nije slučaj kod desorpcije vodonika iz ovog uzorka tankog filma, gde

desorpcioni maksimum ima asimetričan oblik. Desorpcioni proces zabeležen kod uzorka modifikovanog jonskim bombardovanjem, odražava se simetričnim desorpcionim maksimumom što pokazuje da se rast metalne faze magnezijuma odvija kontinuirano ujednačeno od trenutka kad je faza formirana. Takođe, maksimum je na nižoj temperaturi u odnosu na prethodni slučaj, $T_d=439\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 15. Poređenje desorpcinih krivih za modifikovani i nemodifikovani MgH_2 tanki film dobijenih DSK metodom prilikom zagrevanja uzorka brzinom od $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ [180]

Poređenjem površina ispod maksimuma dobijenih na osnovu integrala krive, površine i debljine filma moguće je izračunati količinu vodonika oslobođenog iz uzorka. Ova metoda određivanja vodonika zasniva se na poređenju vrednosti integrala maksimuma sa poznatom količinom vodonika (komercijalni prah MgH_2 , 7,6 mas%). Količina oslobođenog vodonika iz praha (površina ispod maksimuma) je snimljena istim uređajem i poređenje je vršeno sa integralima maksimumima dobijenim desorpcijom vodonika iz filmova. Stoga, za nemodifikovani uzorak dobijeno je 76 %, dok iz modifikovanog biva oslobođeno manje, odnosno oko 70 % od ukupne količine vodonika koji se dobija iz komercijalnog MgH_2 . Razlika u količini oslobođenog vodonika objašnjava se kao posledica bombardovanja, gde dolazi do porasta termalne energije i porasta temperature uzorka, koja dovodi do destabilizacije pojedinih regiona u uzorku. Kao što je pomenuto ranije, razlika u debljini uzorka nije uzimana u razmatranje, pogotovo u ovom slučaju gde uzorak veće debljine posle ozračivanja pokazuje manju koncentraciju oslobođenog vodonika.

4.1.3.1 Izotermalno ispitivanje desorpcione reakcije

Korišćenjem *in situ* optičke mikroskopije opremljene komorom i pločom za zagrevanje (detaljno opisano u 3.3.2 poglavlju Eksperimentalnog dela), praćene su promene faza u materijalu

kao funkcija promene inteziteta transparentne svetlosti. Prilikom oslobađanja vodonika iz MgH_2 dolazi do zatamnjenja u delu gde nukleus faze Mg raste i dovodi do promene transparentnosti. Ova funkcija je iskorišćena za određivanja brzine rasta i nukleacije metalne Mg faze. Neophodno je uvesti dva termina koja će se odnositi na primenu ove tehnike za slučaj ispitivanja desorpcije iz tankih filmova:

- 1) period inkubacije - predstavlja dati vremenski period koji uzorak provodi na grejnoj ploči i ne dolazi do pojave novoformirane faze Mg. Ovo ne isključuje mogućnost difundovanja vodonika kroz materijal;
- 2) desorpcija se odnosi na reakciju praćenu od momenta formiranja nove faze – tamni nukleus pa do totalnog zatamnjenja ekrana. Stoga, trajanje desorpcije se odnosi na vremenski period od kada je došlo do formiranja Mg i pojave prvih nukleusa na fotografijama sve do potpunog zatamnjenja. Pojava prvih nukleusa praćena je promenom inteziteta transmitovane svetlosti po celoj dubini uzorka.

Brzina desorpcije modifikovanog uzorka se odvija veoma brzo i biva upotpunjena za oko 220 s, dok u slučaju nemodifikovanog uzorka ceo proces zahteva oko 2000 s [180], uključujući veoma dug period inkubacije pre nego što otpočne otpuštanje vodonika. Sam proces desorpcije odvija se u periodu od 1400 s. Prisustvo oksidnog jedinjenja kao što je pomenuto ranije, je u nekim publikacijama pokazano kao povoljno i dovodi do poboljšanja desorpcionih svojstava MgH_2 . Na osnovu dobijenih podataka, može se zaključiti da povećano prisustvo MgO u modifikovanom uzorku nije doprinelo odlaganju nukleacije kao ni blokiranju otpuštanja vodonika iz zrna.

Kako bi se detaljnije ispitala kinetika desorpcionog procesa, korišćena je teorija kinetike čvrstog stanja, gde izračunavanjem Avramijevog koeficijenta i iznosa prividne energije aktivacije E_a , možemo da predočimo koji procesi su dominantni i na koji način dovode do oslobađanja vodonika iz sistema. Imajući u vidu definiciju Avramijevog koeficijenta datog jednačinom 4.1.3.1 ispod, ukupna vrednost koeficijenta određena je doprinosom nekoliko parametara.

$$n = a + b \cdot c \quad 4.1.3.1$$

gde je a dato mehanizmom nukleacije i može imati vrednosti:

- $a=0$ predstavlja trenutnu nukleaciju,
- $0 < a < 1$ dolazi do smanjenja brzine nukleacije,
- $a=1$ brzina nukleacije je konstantna,
- $a > 1$ dolazi do povećavanja brzine nukleacije;

dok je parametar b povezan sa dimenzionalnošću rasta i može imati vrednosti

$$b=1, 2, 3;$$

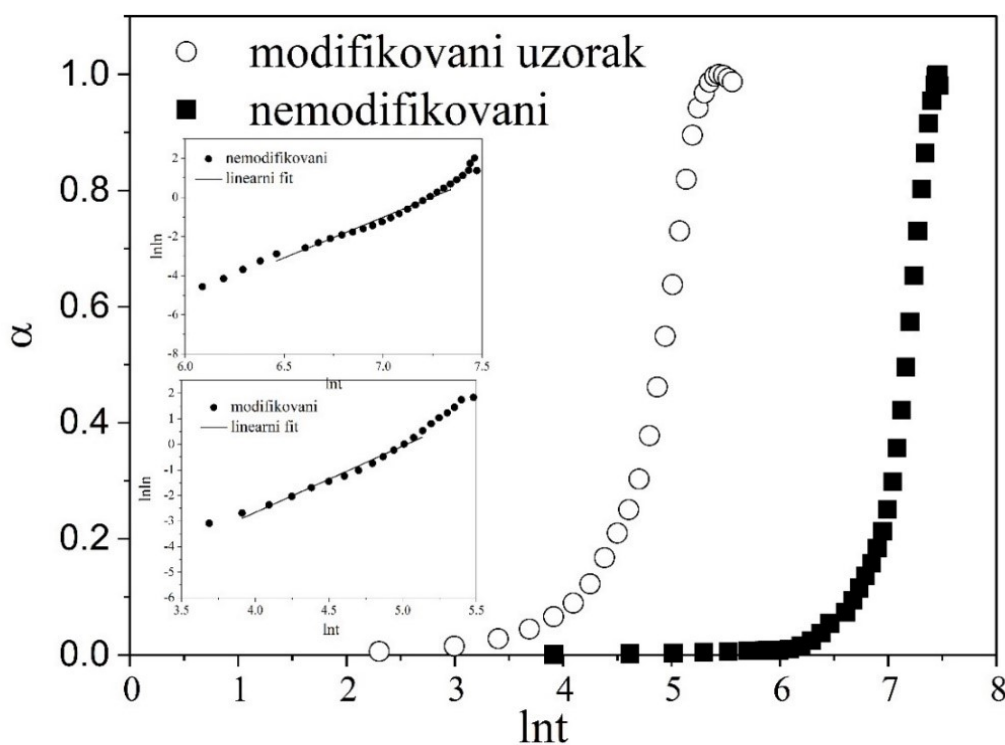
i parametar c je povezan sa dimenzionalnošću, odnosno ukoliko je

- $c=0,5$ rast je kontrolisan difuzijom, ili
- $c=1$ ukazuje na rast kontrolisan granicom faza [182], [183].

Naime, Avramijevi koeficijent n izračunati na osnovu izotermalno dobijenih krivih na $T=400$ °C, slika 16, iznosi $n=2,5$ kod modifikovanog uzorka sa prividnom energijom aktivacije od 137 kJ/mol H_2 , dok kod nemodifikovanog uzorka dobijeni parametar iznosi $n=4$ i $E_a=319$ kJ/mol H_2 .

Promene nastale usled modifikacije dovode do rezultata uporedivih sa podacima objavljenim u literaturi [184]. Informacije dobijene iz gore pomenutih vrednosti omogućavaju da se detaljnije okarakterise proces desorpcije kao primer da li je reakcija kontrolisana rastom, nukleacijom ili difuzijom vodonika kroz sistem.

Posmatrajući krive na slici 16, može se primetiti da kod nemodifikovanog uzorka postoji duži period inkubacije, gde ne dolazi do promene α , odnosno ne dolazi do pojave nukleusa. Samim tim nukleacija je odložena u odnosu na modifikovani uzorak, koji desorbuje prilično brzo dovodeći do formiranja nukleusa metalne Mg faze. Imajući u vidu da Avramijev koeficijent predstavlja ukupnu vrednost tri parametra, u tabeli 9 predložene su njihove vrednosti čijom kombinacijom se postiže krajnja vrednost od 2,5 i 4 za modifikovani i nemodifikovani uzorak, respektivno. U slučaju modifikovanog uzorka MgH_2 , mogu se uzeti u razmatranje prve tri kombinacije date u tabeli 9. Detaljnijim poređenjem sa krivom na slici 16, može se pretpostaviti da vrednost parametra c igra bitnu ulogu u određivanju brzine procesa. Osvrtom na vrednosti α u opsegu do 0,2, kod modifikovanog uzorka odigrava se veoma brzi skok što nagoveštava da je ovde moguća vrednost $c=1$. Time dolazimo do zaključka da je rast onda dvodimenzionalan, a nukleacija trenutna. Vremenom proces može biti kontrolisan difuzijom gde $c=0,5$ zadovoljava zbir parametara, dovodeći do trodimenzionalnog rasta nukleusa. Nukleacija biva konstantna i ne dolazi do pojave novih mesta nukleacije. Dobijeni rezultati pokazuju da je promena parametara u toku jednog procesa moguća, pri čemu dolazi do smene dominantnih stupnjeva u zavisnosti od vremena.



Slika 16. Izotermalne krive dobijene za nemodifikovani i modifikovani uzorak na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, kao funkcija zastupljenosti nukleusa u funkciji vremena [180]

Kod nemodifikovanog uzorka rast se neće odvijati sve dok dovoljno vodonikovih atoma ne napusti kristalnu rešetku MgH_2 ($c=0,5$), na osnovu veoma odložene i spore promene krive. Potom u opsegu od $\alpha=0,2 - 0,8$, rast i nukleacija se odvijaju paralelno. Dakle, zaključak može biti da se nukleacija dešava ubrzano i rast je kontrolisan difuzijom, dok dimenzionalnost može biti ili

dvodimenzionalna ili trodimenzionalna. Bitno je napomenuti da je odbačena mogućnost jednodimenzionalnog rasta na osnovu prikupljenih fotografija. Međutim, ostale kombinacije parametara prikazane u tabeli 9 nisu isključene. Ono što je potvrđeno literaturom je prisustvo inkubacionog perioda [80], za koji može da se tvrdi da odgovara nukleaciji, ali ne nukleaciji potpuno formirane metalne faze Mg već substehiometrijske faze $MgH_{2-\delta}$ [84], [86].

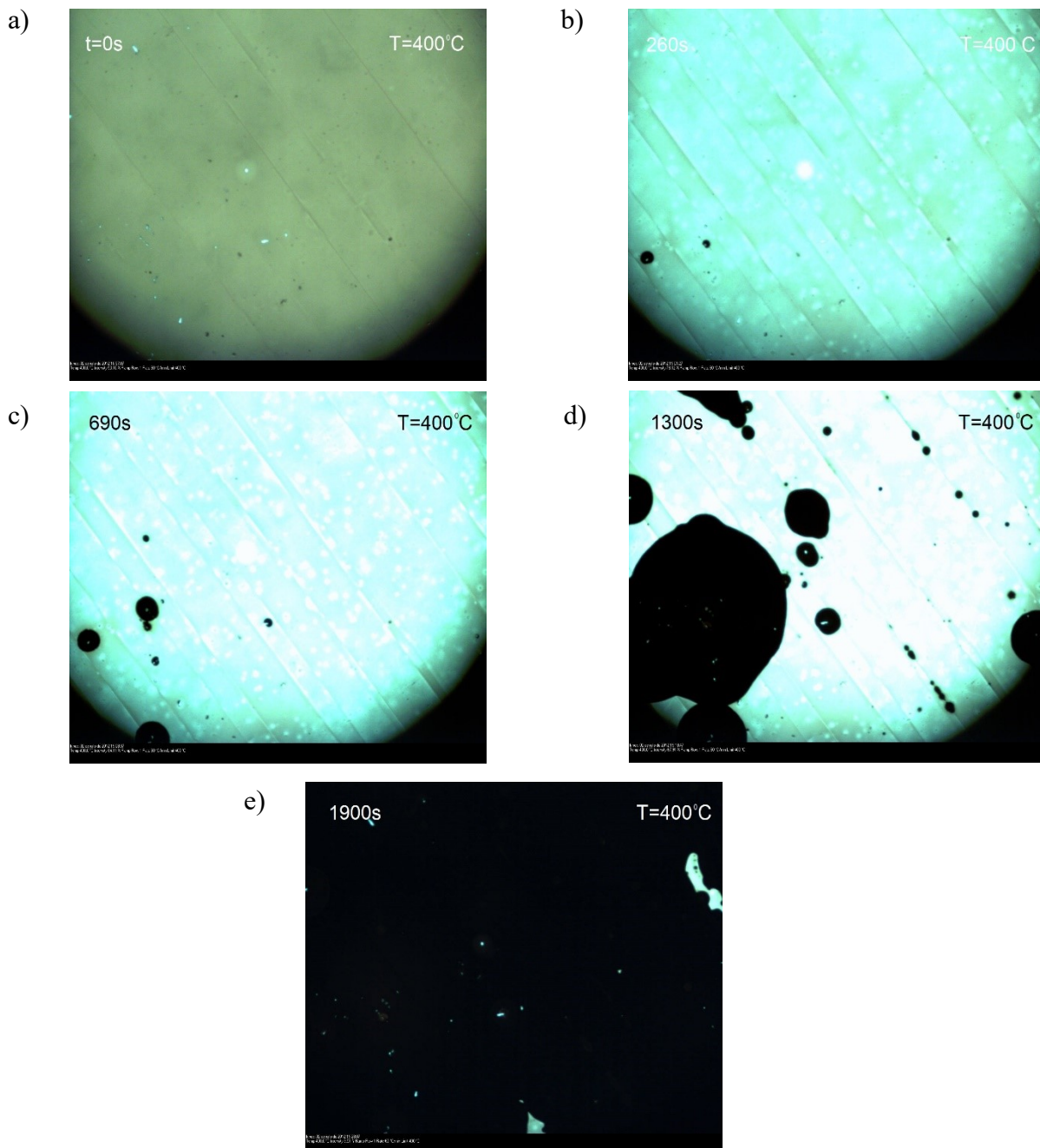
Tabela 9. Prikaz potencijalnih vrednosti parametara a , b i c za uzorke MgH_{2-mod} i $MgH_{2-nemod}$.

N	a	B	c
2,5	0,5	2	1
	1	3	0,5
	1,5	2	0,5
	1,5	1	1
	2	1	0,5
4,1	1,1	3	1
	2,1	2	1
	2,6	3	0,5
	3,1	1	1
	3,1	2	0,5
	3,6	1	0,5

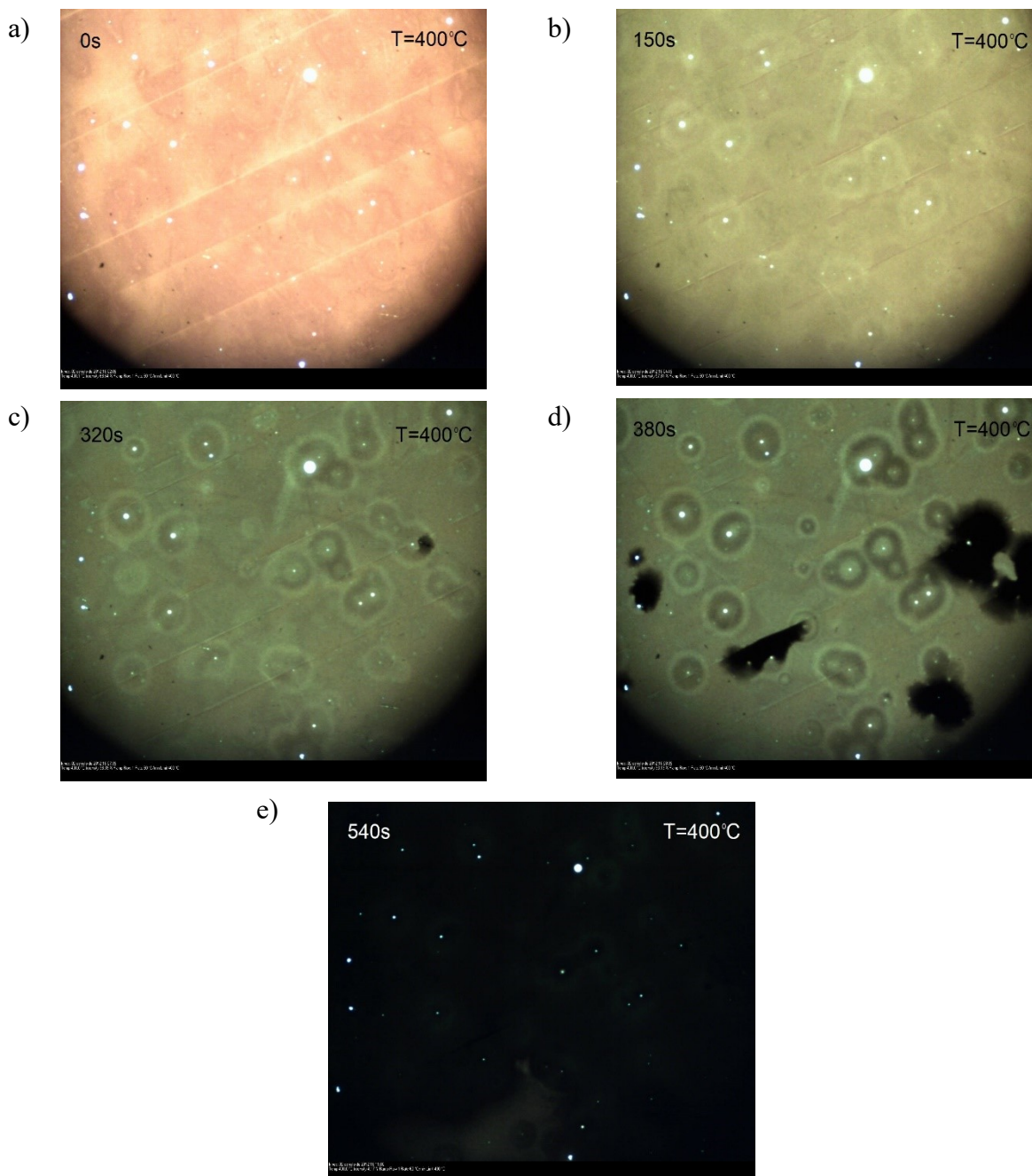
Na osnovu praćenja promene veličine nukleusa moguće je zaključiti da se rast odvija kontinuirano, s obzirom da nukleusi poprimaju savršen oblik kruga i promena veličine je konstantna kod nemodifikovanog uzorka, slika 17. Za razliku od nemodifikovanog uzorka, nukleusi kod modifikovanog uzorka su nepravilnog oblika i veoma brzo je zastupljeno srastanje nukleusa, slika 18. Nepravilan oblik potvrđuje da su defekti u mikrostrukturi nastali jonskim bombardovanjem stabilni i stalni, stoga rast faze u tom pravcu nije moguć.

Još jedna od karakteristika uočena prilikom zagrevanja ovih uzoraka je pojava belih oreola, prisutnih jedino u slučaju modifikovanog uzorka. Poreklo oreola objašnjava se na osnovu novonastalih defekata u mikrostrukturi usled jonskog bombardovanja. Specifično je da oreoli nisu vidljivi od samog početka već se javljaju posle određenog perioda provedenog na zadatoj temperaturi. Pojava se može objasniti pomoću uspostavljanja veze između substehiometrijskih struktura i perioda inkubacije. Pretpostavka je da Mg i substehiometrijske faze MgH_2 usmeravaju difuziju vodonika, iz regiona bogatijeg vodonikom ka regionu koji ima manje vodonika. Svetli region je direktna posledica implementacije defekata i koncentrisan je oko rupa nastalih jonskim bombardovanjem, stoga manjak stehiometrijski upotpunjene MgH_2 kristalne strukture nastaje kao posledica deponovane kinetičke energije upadnog jona. Naime, veličina oreola ne raste sa vremenom provedenim na konstantnoj temperaturi. Oni ne predstavljaju ni centre nukleacije već preferentni pravac rasta novoformiranih

nukleusa. Iz ovih podataka se može potvrditi da je njihov oblik konstantan sa vremenom i da predstavljaju centre sa manjom koncentracijom potpune hidridne faze i velikom količinom defektne strukture.



Slika 17. Promene u optičkim svojstvima u nemoifikovanom uzorku zagrejanom na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, a) odmah po dostizanju temperature, $t=0\text{ s}$, b) gde je početak desorpcije uočen posle 260 s, c) posle 690 s vidljiv pravilan sferni oblik nukleusa, d) sa prisutnim srastanjem nukleusa, e) izazvane totalnom desorpcijom posle skoro 2000 s



Slika 18. Promene optičkih svojstava modifikovanog uzorka nastale usled izotermalnog tretmana na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a) date odmah po dostizanju temperature, $t=0\text{ s}$, b) posle 150 s gde se uočava prva pojava svetlih radijalnih zona – oreola, c) posle 320 s od trenutka dostizanja $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pokazani prvi nukleusi metalne faze, d) nukleusi neregularnog oblika, e) posle 540 s kad dolazi do završetka desorpcionog procesa

Dimenzionalnost nukleusa tankih filmova je komplikovano odrediti na osnovu dvodimenzionalnog prikaza fotografija dobijenih korišćenjem ove tehnike, slika 17 b-d i slika 18 c i d. Pogotovo što se pregledom literature [185], [186] uočava da dimenzionalnost varira između jedno- i dvo-dimenzionalnog rasta faza u filmu usled nanostrukturiranosti jedne ose (debljina filma, često označavana kao z osa,). Takođe, rast nukleusa u nemodifikovanom uzorku nije ujednačen. Prisutni su i mali i veliki nukleusi u isto vreme koji ne rastu istom brzinom. Rast malih nukleusa je odložen u odnosu na veće nukleuse, što se može povezati sa DSK krivom dobijenom za ovaj uzorak i prisustvom asimetričnog desorpcionog maksimuma [180], [187]. Ovaj fenomen može biti pripisan vrsti sinteze

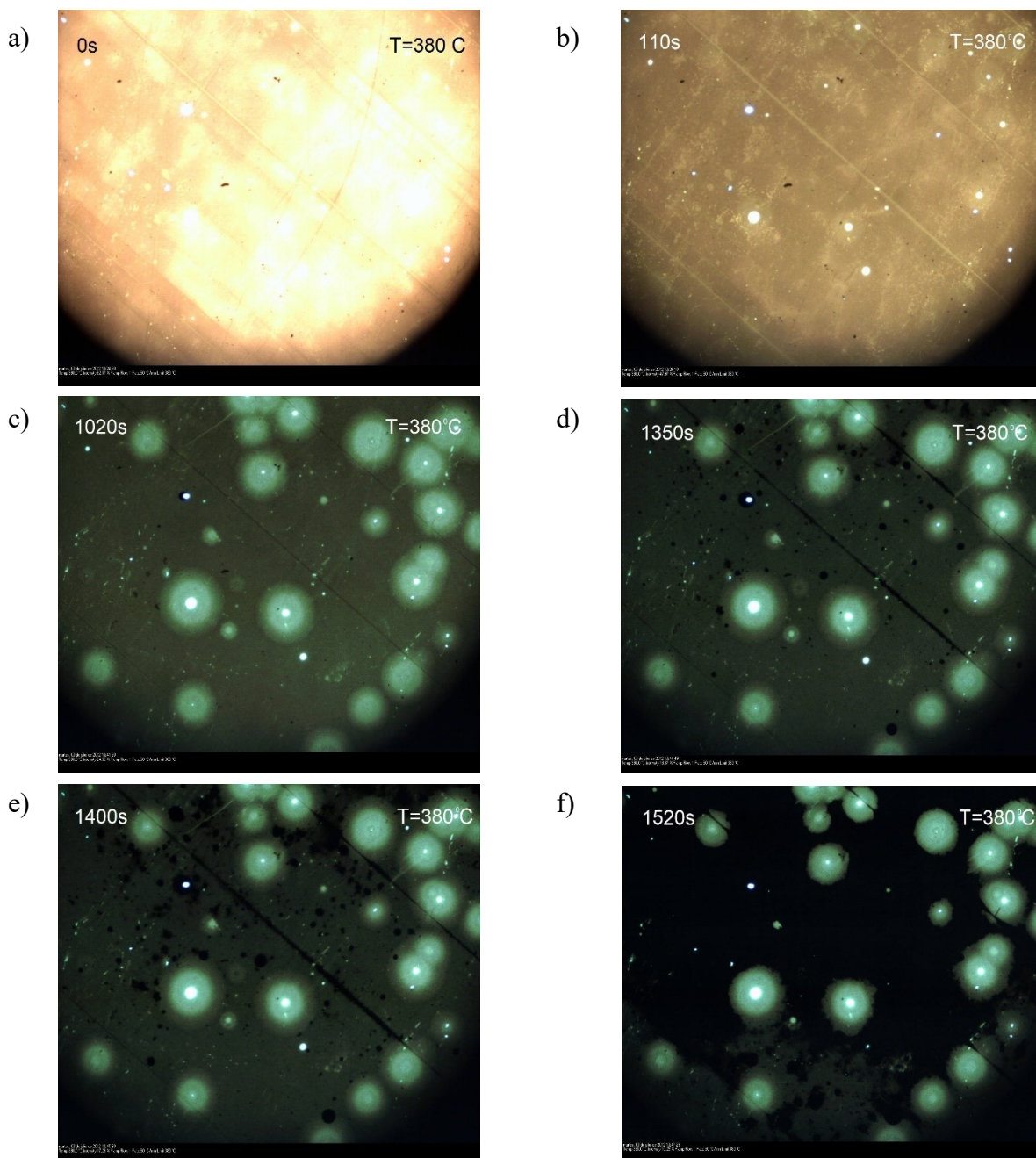
filmova, odnosno parametrima reaktivnog ili nereaktivnog raspršivanja koji u mnogome određuju strukturu i morfologiju filmova i samim tim je očekivano da rast nove faze pri desorpciji bude određen ovim svojstvima materijala.

Filmovi pripremljeni fizičkim reaktivnim deponovanjem okarakterisani su prisustvom pora koje se javljaju kao posledica udara jona velikom kinetičkom brzinom o hladnu površinu supstrata. Potencijalna razlika u temperaturama između jona i supstrata utiče na pokretljivost jona Mg po površini, odnosno što je hladniji supstrat manja je pokretljivost jona dok su nukleacija i rast kristalita brži [188]–[190]. Sa daljim rastom filma, naredni joni koji pristižu na supstrat a koji već sadrži početne klice filma će stoga imati manju pokretljivost i difuziju. Uočene pore mogu biti objašnjene kao posledica nekoliko efekata – brzine kretanja nosača, protoka nosećeg i reaktivnog gasa i snage raspršivanja, odnosno energije udara jona. Interpretacija uticaja pora može se sprovesti na sličan način kao i u slučaju uticaja rasta zrna Mg u obliku stuba na desorpciju vodonika iz filmova na bazi Mg [191], [192]. Naime, ono što je zajedničko za oba morfološka profila je izvesna zastupljenost gustine granica zrna, defekata i/ili nečistoća, tako da u slučaju ovih filmova dolazi do dominiranja tro-dimenzionalnog umesto dvo-dimenzionalnog rasta metalne faze usled oslobađanja vodonika iz hidrida.

Daljim izotermalnim ispitivanjem sorpcionih svojstava materijala, modifikovani film je ispitivan na još dve temperature, $T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prikaz promena optičkih svojstava u modifikovanom tankom filmu MgH_2 zagrejanom na $T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$ dat je na slici 19. Nukleusi metalne faze Mg_2Ni uočeni su posle 1030 s, gde je oblik nukleusa regularnog sferičnog oblika. Takođe, prisutni nukleusi imaju različitu veličinu, i proces srastanja je vidljiv posle 1350 s.

Tabela 10. Podaci dobijeni posmatranjem izotermalno indukovanih promena u modifikovanom filmu na različitim temperaturama

Temperatura / °C	Period od pojave oreola / s	Period inkubacije / s	Period nukleacije i rasta / s	Trajanje desorpcije u odnosu na $t=0$ / s
380	110	1020	600	1620
400	140	270	220	540
420	10	60	120	180

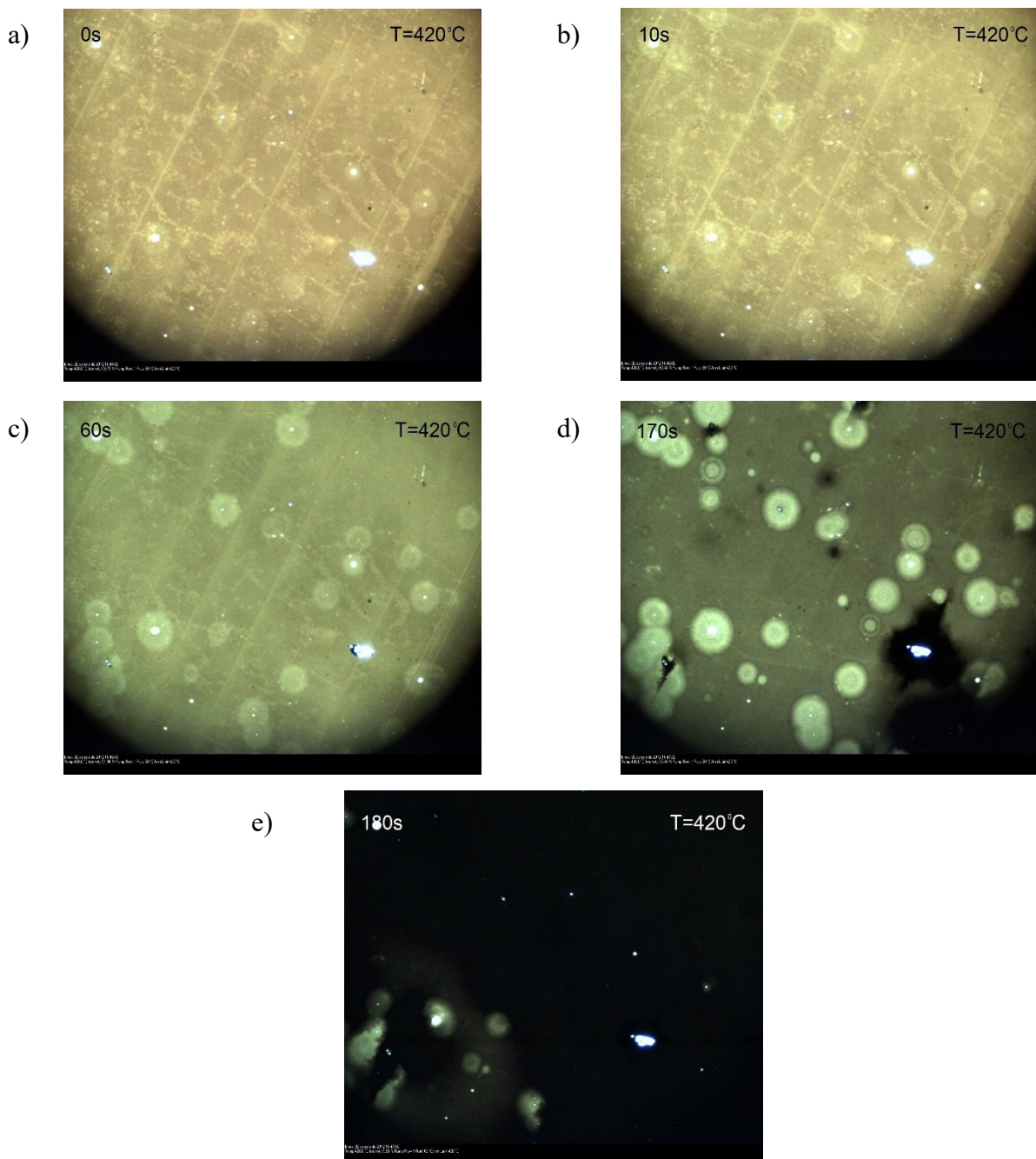


Slika 19. Promene optičkih svojstava u modifikovanom uzorku izazvane zagrevanjem na $T=380$ °C, a) od trenutka dostizanja temperature, označeno sa $t=0$ s, b) posle 110 s c) posle 1020 s kad beli oreoli postaju vidljivi, d) posle 1350 s nukleacija Mg faze se odvija duž linija na površini filma e) izazvano srastanje nukleusa posle 1400 s, f) dolazi do skoro potpune desorpcije posle 1520 s

Prikaz promena optičkih svojstava u materijalu zagrevanom na 420 °C dat je na slici 20. Desorpcija se odvija veoma brzo i potpuni proces završen je u periodu kraćem od 200 s.

Poređenjem prikupljenih rezultata, može se uočiti zavisnost vremena inkubacije od temperature, tabela 10. Uopšteno posmatrano, promena temperature od 20 °C dovodi do promena u trajanju celokupnog procesa – čak 2 do 3 puta, tabela 10. Međutim, očito je da temperatura ima najveći uticaj na trajanje perioda inkubacije, odnosno na vreme koje uzorak provodi do trenutka postizanja određene temperature do pojave prvog nukleusa vidljivog mikroskopom. Promenom

temperature sa 380 °C na 420 °C, vreme inkubacije se smanjuje skoro 20 puta. Ovi rezultati su u skladu sa zaključcima iznetim u radu Takeičija koji je pokazao povezanost Gibsove energije, temperature i inkubacionog vremena [108].



Slika 20. Promene optičkih svojstava u modifikovanom uzorku izazvane zagrevanjem na $T=420$ °C, a) od trenutka dostizanja temperature, označeno sa $t=0$ s, b) posle 60 s i prvi nukleusi Mg su vidljivi, c) posle 170 s kad dolazi do srastanja nukleusa, d) posle 180 s dolazi do skoro potpune desorpcije i zatamnjenja ekrana

Linije vidljive pod optičkim mikroskopom (slika 19 a i b) se javljaju usled pomeranja nosača tokom sinteze. One predstavljaju linearni defekat odnosno smicanje ravni označeno kao nekoliko atomskih slojeva razlike u filmu. Ovi regioni su okarakterisani smanjenom energijom i predstavljaju

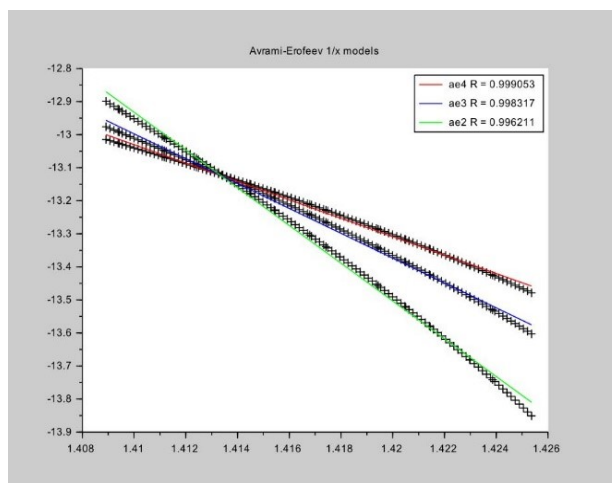
povoljne centre nukleacije nove faze [55]. Takođe, polikristalni tanki filmovi poseduju visoku koncentraciju granica zrna putem kojih se preferentno vrši difuzija vodonika iz čestice-materijala [156], [157], [193]. Niske temperature zagrevanja kao što je u slučaju $T=380\text{ °C}$ i termalna energija koja je predata sistemu omogućavaju difuziju vodonika, ali ne i dovoljno brzu migraciju granica. Dakle, sam proces difuzije i samim tim nukleacija pa i rast metalne faze će se odvijati sa manjom površinskom energijom kao što se vidi iz niza slika 19 d-f. Nukleacija i rast se odvijaju u skladu sa datom povoljnijom površinskom energijom zrna, koja se ostvaruje uz ravni smicanja ili defektne strukture i prvi nukleusi se upravo javljaju u tom regionu [194]. Iako su granice zrna i defekti zastupljeni u mikrostrukturi u oba slučaja, zaključuje se da migracija granica čestica i defekata nisu konkurentni procesi na nižoj temperaturi, dok je brzina migracije granica dosta veća na višoj temperaturi i stoga se nukleacija odvija nasumično paralelno sa difuzijom vodonika.

4.1.4 Neizotermalno ispitivanje kinetičkih parametara desorpcione reakcije

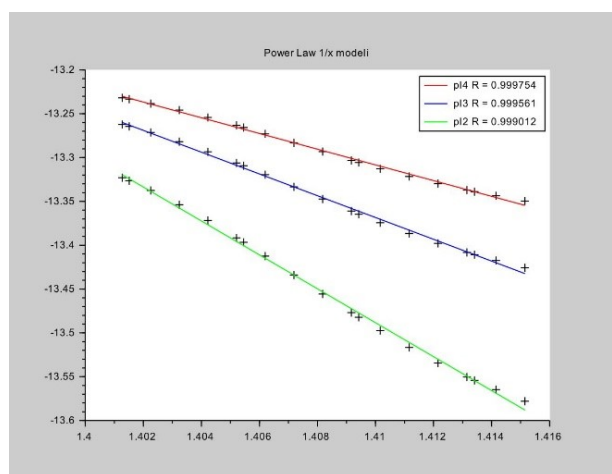
Ispitivanje kinetičkih parametara ovih sistema izvršeno je i na krivama prikupljenih neizotermalnom DSK analizom, slika 15. Za razliku od izotermalne metode primenjene ranije, kod neizotermalne analize određivanje parametara je vršeno na osnovu količine oslobođenog vodonika i DSK metode. Kao što je pokazano, temperatura desorpcije nije bitno promenjena sa strukturnom modifikacijom uzorka jonskim bombardovanjem. Odnosno, energija neophodna za prekid veze između magnezijuma i vodonika bi trebalo da ostane nepromenjena. Međutim, energija aktivacije predstavlja skup svih energija koje karakterišu neophodne korake koji kao krajnji produkt imaju oslobođeni vodonik. Taj proces u kinetici čvrstog stanja se sastoji iz nekoliko koraka i neophodno je odrediti prividnu energiju aktivacije ovog mehanizma. Ispitivanjem krivih i upotrebom programa razvijenog na platformi *SCI Lab* od strane Novaković i saradnika, pronađeno je da se prividna energija aktivacije između ova dva filma razlikuje. Priloženi su fitovi koji zadovoljavaju faktor dobrote sa 0,9990 za Avrami Erofejev fit A4 kod nemodifikovanog i 0,9997 za P4 fit za modifikovani uzorak.

Iznos prividne energije aktivacije za nemodifikovani uzorak iznosi 231,60 kJ/mol H_2 dok za modifikovani ta vrednost iznosi 74,53 kJ/mol H_2 . Dobijena vrednost je uporediva i u opsegu do sada publikovanih vrednosti energije aktivacije kod MgH_2 prahova, strukturno modifikovanih i komercijalnih materijala [184]. Poređenje sa vrednostima prikupljenim za filmove je otežano činjenicama da je vrednost energija aktivacije uslovljena načinom sinteze i naravno, upotrebom Pd prevlake katalitičkih svojstava. Na vrednost E_a dobijenu za film koji je modifikovan jonskim bombardovanjem vidi se očigledan uticaj implementiranih defekata koji su ranije pomenuti u disertaciji (poglavlje 4.1.1). Ovim se potvrđuje efekat koji parametri strukture materijala imaju na desorpcione i kinetičke karakteristike materijala. Takođe, dolazi se do zaključka da pored toga što sinteza tankih filmova (vrsta i parametri sinteze) igra bitnu ulogu u načinu rasta filma, ujedno i način termičke obrade materijala kao i vrsta metode za ispitivanje svojstava igraju važnu ulogu.

a)



b)

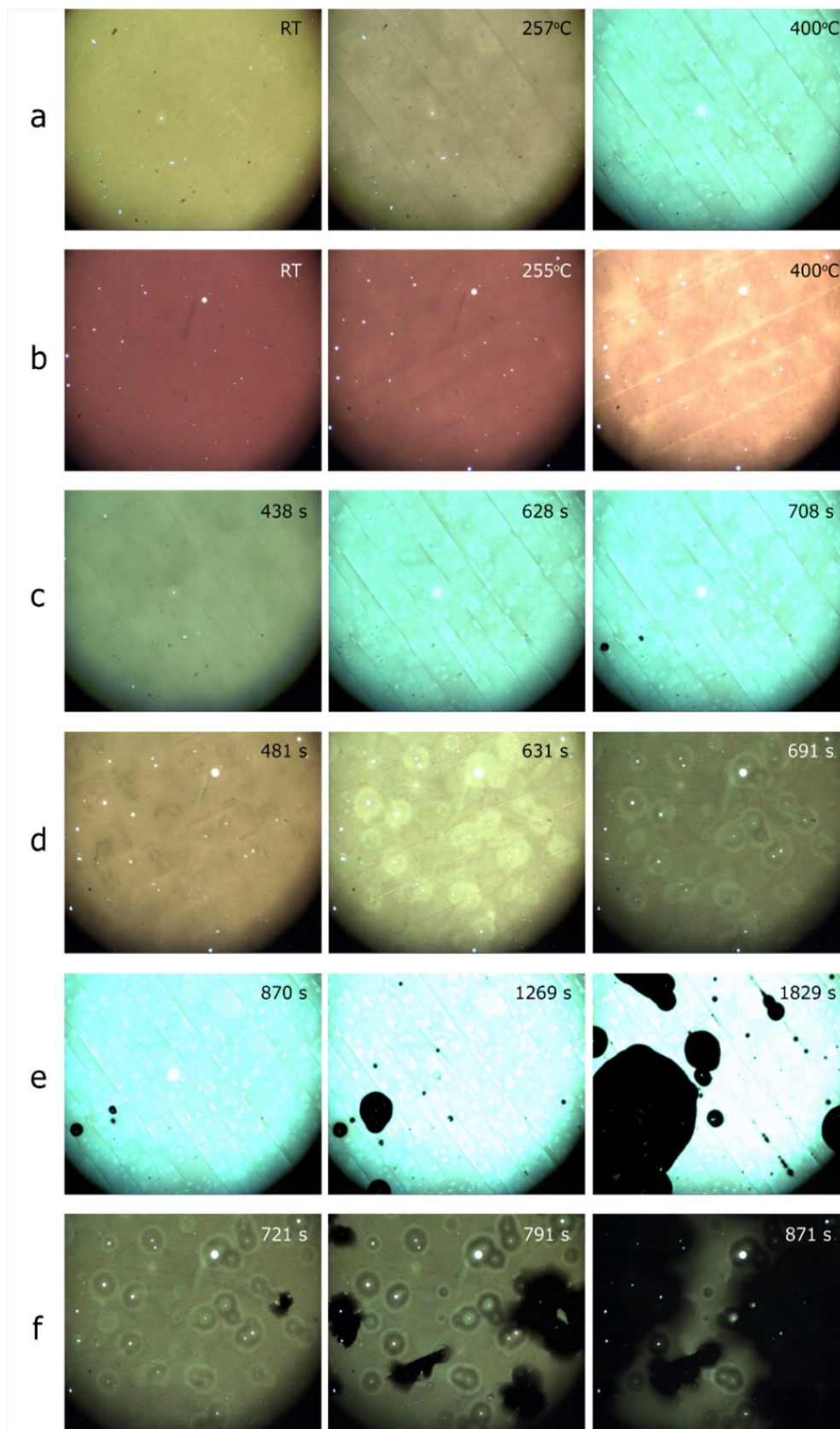


Slika 21. Prikaz fitova dobijenih *SCI Lab* programom obradom neizotermalno prikupljenih krivih a) nemodifikovanog, b) modifikovanog uzorka

4.1.5 Optička svojstva Mg-H filmova

Tanki filmovi poseduju karakteristična optička svojstva koja usled nanokonformacije pokazuju drugačije osobine u vidljivom spektru u odnosu na prahove. U slučaju ispitivanih filmova [180], primetna je razlika u boji filma koji prolazi kroz termički tretman. Praćenjem transmitovane svetlosti pomoću optičkog mikroskopa od sobne temperature i sa daljim povećavanjem temperature, primetna je promena boja uzoraka pokazanih na slici 22.

Optičke osobine se menjaju u oba slučaja: i kod modifikovanog i nemodifikovanog uzorka. Ova pojava nije direktna posledica jonskog bombardovanja korišćenog kod jednog uzorka. Međutim, boja svakog uzorka, u određenom momentu od početka tretmana, je različita, na primer na sobnoj temperaturi nemodifikovani uzorak poseduje svetlo zeleno-braon boju dok je modifikovani uzorak roze boje. Poređenje optičkih svojstava pre nego što je dostignuta konstantna temperatura od 400 °C, je vidljivo na fotografijama, slika 22 a i b. Vremenska skala na setu fotografija c-f odgovara periodu potpunog termičkog tretmana koji je otpočeo zagrevanjem materijala od sobne temperature do potpunog zatamnjenja filma i formiranja Mg faze. Bitno je istaći da od trenutka kada je započela sama desorpcija u oba slučaja, boja uzorka se nije menjala. Ovo se međutim ne može tvrditi i za period inkubacije. Sve promene boje odvijaju se u tom periodu.



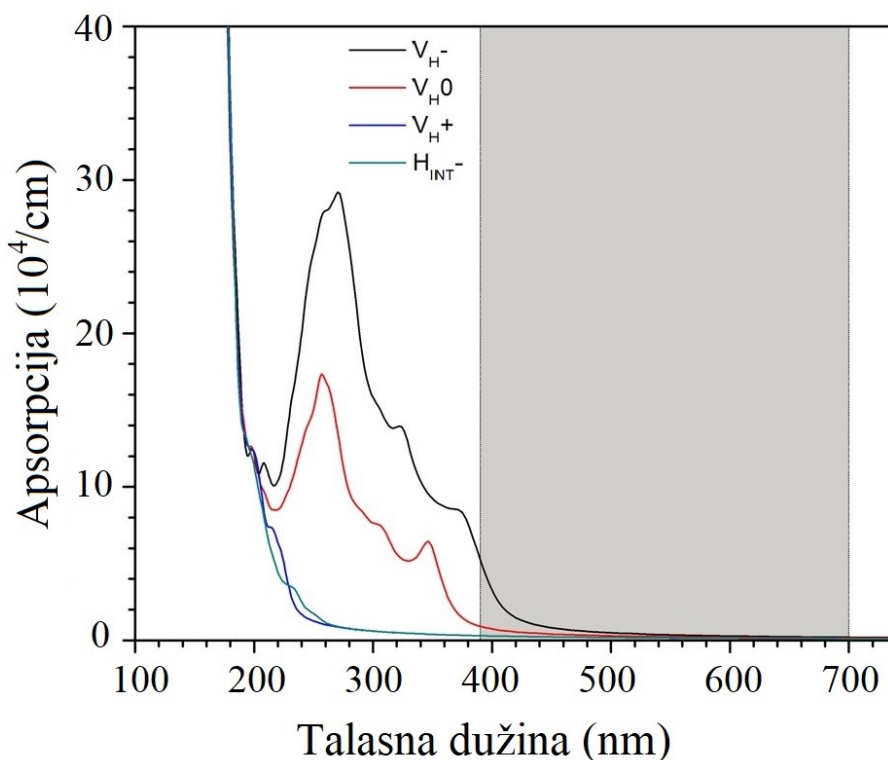
Slika 22. Praćenje promene inteziteta transmitovane svetlosti u toku zagrevanja: a) nemodifikovanog uzorka na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) modifikovanog uzorka na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) nemodifikovanog uzorka u periodu od 400-700 s na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) modifikovanog uzorka u periodu od 400-700 s na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nukleacija Mg faze u toku desorpcije H_2 iz: e) nemodifikovanog uzorka na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$; prisutan je pravilan oblik kruga, f) modifikovanog uzorka na $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$; prisutan je nepravilan oblik nukleusa

[180]

U radu Rašković-Lovre i saradnika pokazano je da promena boje nastaje kao posledica difuzije vodonika i ovo je potvrđeno računskim proračunima [180]. Naime, stvaranje substehiometrijskih faza MgH_2 ($MgH_{2-\delta}$) predstavlja promenu u elektronskoj strukturi i daje drugačiji energetski procep i ovo je ujedno pokazatelj makroskopske promene optičkih svojstava filmova.

Desorpcijom vodonika veličina kristalne rešetke se smanjuje za oko 30 % i nastale vodonične vakancije će se odraziti na energetski procep, što je pokazano preko zavisnosti apsorpcione talasne dužine MgH_2 od pomenutih defekata izazvanih vodonikom (slika 23).



Slika 23. Zavisnost talasne dužine od apsorpcije MgH_2 sa različitom vrstom vodoničnih defekata [180]

Teorijskim proračunima sprovedenim na MgH_2 jedinjenju potvrđeno je da koncentracija od čak 3,125 % vodoničnih vakancija ima znatan uticaj na optički spektar, odnosno na vidljivi deo spektra. To znači da se promena boje i delimičan gubitak transparentije tokom desorpcije vodonika može objasniti prisustvom, stukturom, položajem i širinom vodoničnih vakantnih nivoa (i/ili intersticija) unutar energetskog procepa u ovom materijalu, i njihov uticaj na dielektričnu funkciju. Datim rezultatima dokazana je hipoteza uticaja strukturnih parametara na optičke karakteristike Mg-H filmova.

4.2 Ispitivanje termičkih i optičkih svojstava Mg-Ni-H filmova

4.2.1 Sinteza Mg-Ni-H filmova

Tanki Mg-Ni-H filmovi debljine 550 nm, sintetisani upotrebom RF magnetronskog raspršivanja, su bili zagrevani u vazduhu kako bi se povećala njihova stabilnost. Termički tretman, aniliranje, ovih uzoraka omogućilo je postizanje kristalne mikrostrukture uzoraka. Proces aniliranja sproveden je iz dva koraka:

- 1) zadržavanjem uzorka oko 180s na prethodno zagrejanom ploči na $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- 2) nakon hlađenja, uzorak je dodatno zadržan na 180s na prethodno zagrejanom ploči ali ovaj put na $T=290\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.2 Ispitivanje kompozicije Mg-Ni-H filmova

Parametri sinteze filmova bili su podešeni u smeru formiranja tankih filmova koji imaju zastupljeni višak Mg faze. Višak Mg je bio neophodan iz dva razloga:

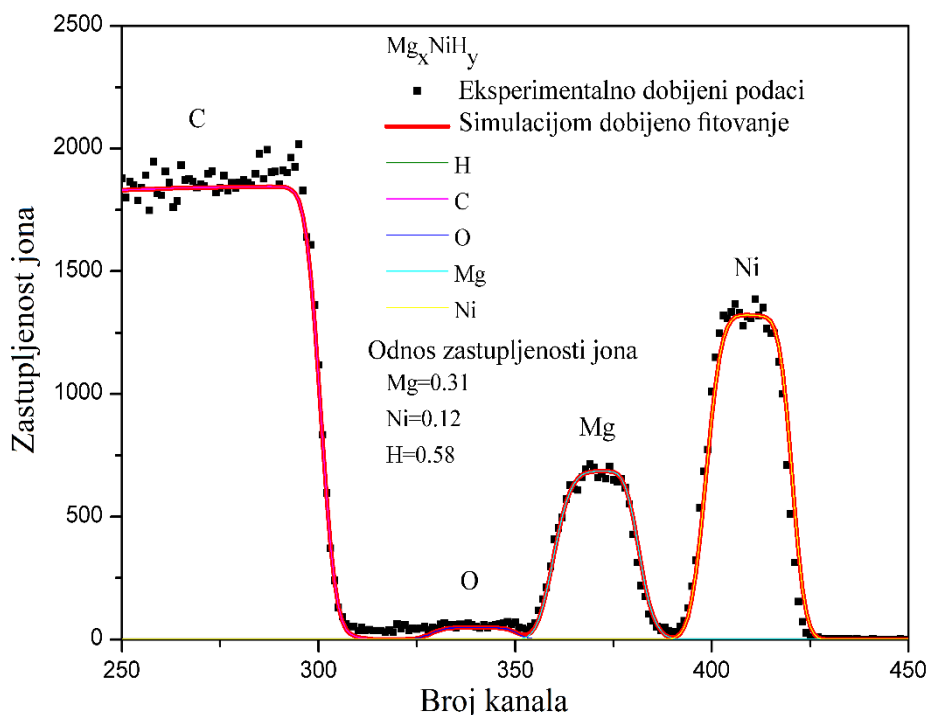
- 1) potencijalno formiranje MgH_2 zajedno sa Mg_2NiH_4 u cilju povećanja količine vodonika u sistemu,
- 2) postizanja specifične vrednosti energetskog procepa koji bi omogućio upotrebu ovih jedinjenja kao prozora sa izmenjivim režimom i/ili fotovoltaika.

Prisustvo MgH_2 i Mg_2NiH_4 u binarnom faznom sistemu je smatrano kao obostrani doprinos i uticaj faza na kinetiku i temperaturu desorpcije vodonika. Nikl je dodavan kao katalizator u slučaju prahova i potvrđen je pozitivan doprinos na kinetička i termodinamička svojstva MgH_2 . Takođe Mg_2NiH_4 ima niži maseni kapacitet za skladištenje vodonika u odnosu na MgH_2 , tako da je prisustvo MgH_2 faze posmatrano kao potencijalno povećanje kapaciteta skladištenja vodonika u ovom sistemu.

Određivanje sastava Mg-Ni-H sistema obavljeno je metodom Raderfordovih povratno rasejanih (RPR) jona. Analiza dobijenog spektra izvršena je pomoću SIMNRA softvera i simulacija odnosa jona kao i poređenje sa eksperimentalni podacima data je na slici 24. U svrhu RPR analize, tanki film je deponovan na polirane ugljenične supstrate kako ne bi dolazilo do interferencije odgovora dobijenih od kiseoničnih jona, što bi bio slučaj da je film bio sintetisan na mikroskopskim staklima, SiO_2 . Kanal koji pripada ugljeniku (do 300, slika 24) nalazi se na nižoj vrednosti nego kiseonik (opseg kanala od 326 do 353). Stoga je razdvojenost maksimuma ova dva jona vidljiva i maksimum kiseonika se može posmatrati bez ometanja. Zastupljenost kiseonika u sva tri uzorka je veoma mali, približno pozadinskoj vrednosti kiseonika. Takođe, zastupljenost je konstantna i pretpostavka je da ovaj rezultat nastaje usled prisutnosti kiseoničnog sloja zadržanog na površini filma. Poređenjem spektara dobijenih za uzorak pre aniliranja (A), posle prvog koraka (O) i posle drugog koraka aniliranja (C) uočeno je da pokazuju isti nivo kiseonika, na osnovu čega je zaključeno da proces aniliranja ne dovodi do penetracije kiseonika u materijal.

Odnos Mg:Ni iznosi 2,5 dok se pretpostavlja da je odnos Ni:H između 4 i 5. Količina jona H u jedinjenju se uzima sa određenom rezervom, jer sama RPR metoda nije namenjena izračunavanju zastupljenosti H usled jako male vrednosti atomskog broja. Osetljivost instrumenta na male vrednosti atomskog broja je veoma mala i ujedno, za ispitivanje stehimometrijskog odnosa korišćen je snop H jona što sveukupno otežava preciznu idenifikaciju količine vodonika u sistemu. Sa druge strane, zastupljenost vodonika se mora uzeti u obzir prilikom podešavanja parametara simulacije u SIMNRA

programu, jer vodonik uzima deo masenog broja jedinjenja i greška bila bi uneta da se sistem posmatra kao legura. Zaključak dobijen analizom rezultata je potpuno formiranje Mg_2NiH_4 jedinjenje, kao i da višak Mg može da bude dat u formi metalne faze čistog Mg i/ili hidridne faze MgH_2 .



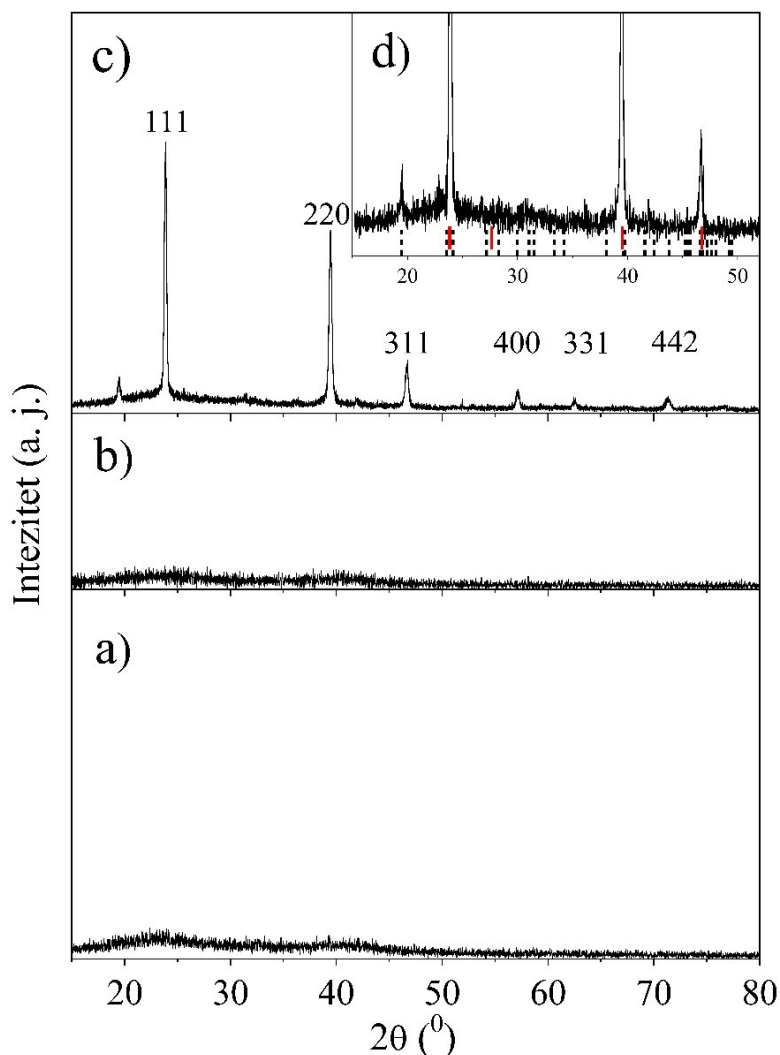
Slika 24. Spektri dobijeni Raderforovom metodom povratno rasejanih jona. Određivanje sastava tankih filmova vršeno je fitovanjem krivih H (zeleno), C (roze), O (plavo), Mg (cijano) i Ni (žuto) sa ekperimentalno dobijenom krivom (prikazana tačkastim elementima)

4.2.3 Mikrostrukturalna karakterizacija Mg-Ni-H filma

Mikrostrukturalna analiza filmova sprovedena je upotrebom rendgensko strukturalne analize (RSA) pod malim uglom kao i *in situ* RSA. Naime, uzorak pre aniliranja (uzorak A) je pokazao odsustvo periodičnog atomskog poretka koji je karakterističan za kristalno čvrste sisteme, odnosno javlja se uređenost kratkog dometa i uzorak je okarakterisan kao amorfan, slika 25 a. Aniliranjem na $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (uzorak O) očekivana je uređenost kristalita dugog dometa, međutim kao što se vidi na slici 25 b difraktogram potvrđuje odsustvo te uređenosti. Tek posle drugog koraka aniliranja, (uzorak C), vidljivi su maksimumi na difraktogramu koji potvrđuju polikristalnu strukturu sistema, slika 25 c.

Difrakcioni maksimumi odgovaraju *fcc* kubnoj strukturi sa parametrom rešetke $a=6,469\text{ \AA}$. Dva maksimuma sa najvećim intenzitetom detektovana su na $2\theta=23,32^{\circ}$ (111) i $39,43^{\circ}$ (220) što se slaže sa položajem maksimuma datih za kubnu, odnosno visokotemperaturnu (VT) strukturu Mg_2NiH_4 [119]. Maximum sa položajem na $2\theta=19,50^{\circ}$ prikazan na slici 25 d pripisuje se (110) maksimumu monoklinske niske temperaturne strukture Mg_2NiH_4 . Prisustvo ovog maksimuma dovodi do zaključka da uzorak A, po završetku sinteze, na sobnoj temperaturi ima monoklinsku strukturu koja se kasnije sa zagrevanjem transformiše u VT kubnu strukturu. Isto je pokazano u radu Mongstad

i saradnika kod filmova sintetisanih istom tehnikom reaktivnog raspršivanja, na kojima je rađena TEM analiza i utvrđena je monoklinična struktura po završetku sinteze [134]. Stoga, prisustvo NT i VT faze u istom filmu se pripisuje procesu i načinu aniliranja uzoraka. U literaturi je pokazano da temperatura i vreme zagrevanja, kao i vreme hlađenja igraju važnu ulogu u post-sintetisanoj strukturi i morfologiji filmova [195]. Takođe, difuzija defekata promovise migraciju granica zrna koja biva stimulisana i usmerena prenosom toplote, kao i povećanje veličine zrna sa zagrevanjem [190], [194].

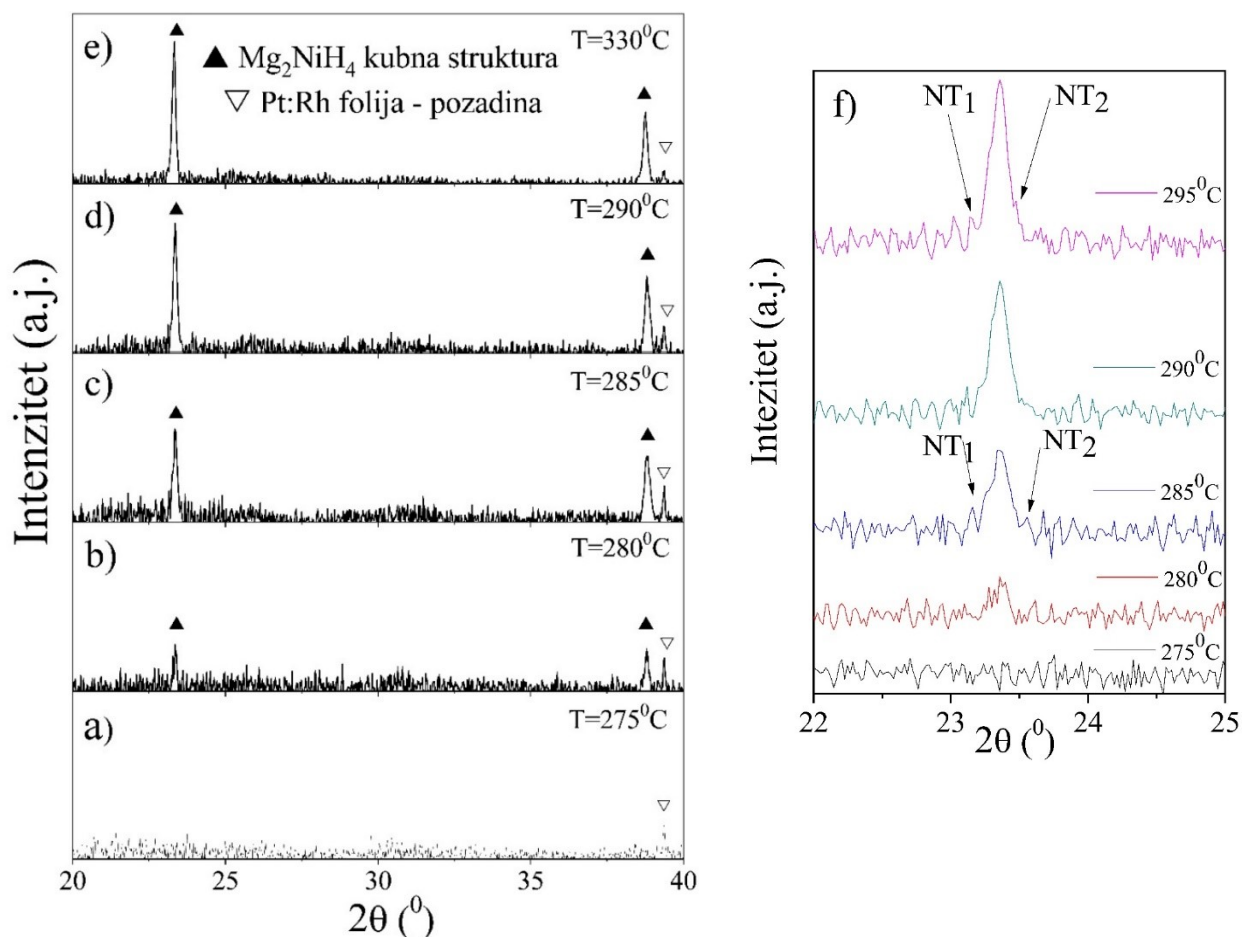


Slika 25. Difraktogrami prikupljeni RSA metodom pod malim uglom kod uzoraka aniliranih u vazduhu: a) uzorak A (nakon sinteze), b) uzorak O (nakon prvog koraka aniliranja) c) uzorak C sa postignutom polikristalnom kubnom strukturom posle drugog koraka aniliranja, d) uvećani prokaz difraktograma u opsegu $2\theta=15-50^\circ$ ukazuje na prisustvo obe – monoklinične i kubne strukture u uzorku. Na dnu su prikazane pozicije maksimuma dobijenih na standardima: kubne strukture označeni su punom crvenom linijom i monoklinične strukture isprekidanom crnom linijom

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od IOP Publishing, Ltd. "Republished with permission of IOP Publishing, Ltd, from [203], 2017; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Originalno delo autora

In situ RSA urađena je na uzorku A i dobijeni difraktogrami su prikazani na slici 26. Zagrevanje uzorka obavljeno je u normalnim uslovima (u atmosferi vazduha na 1 atm), kako bi se

simulirala kristalizacija uzorka na isti način kao i sa dva koraka aniliranja, osim što je sa ovom tehnikom zagrevanje bilo kontinuirano i očekivana je jedna temperatura kristalizacije uzorka. Prva promena difraktograma primećena je posle dostizanja $T=280$ °C. Ova temperatura odgovara temperaturi drugog koraka aniliranja. Ovim eksperimentom je pokazano da je kristalizacija uzorka A ostvariva kao jedan kontinuirani proces usled zagrevanja koji dovodi do rasta kristalita. Kao što se može videti na slici 26 a-e maksimum koji je pripisan monokliničnoj kristalnoj strukturi nije detektovan i odsustvo (110) maksimuma se može objasniti ili kao limitirajući faktor instrumenta ili načinom zagrevanja uzorka.



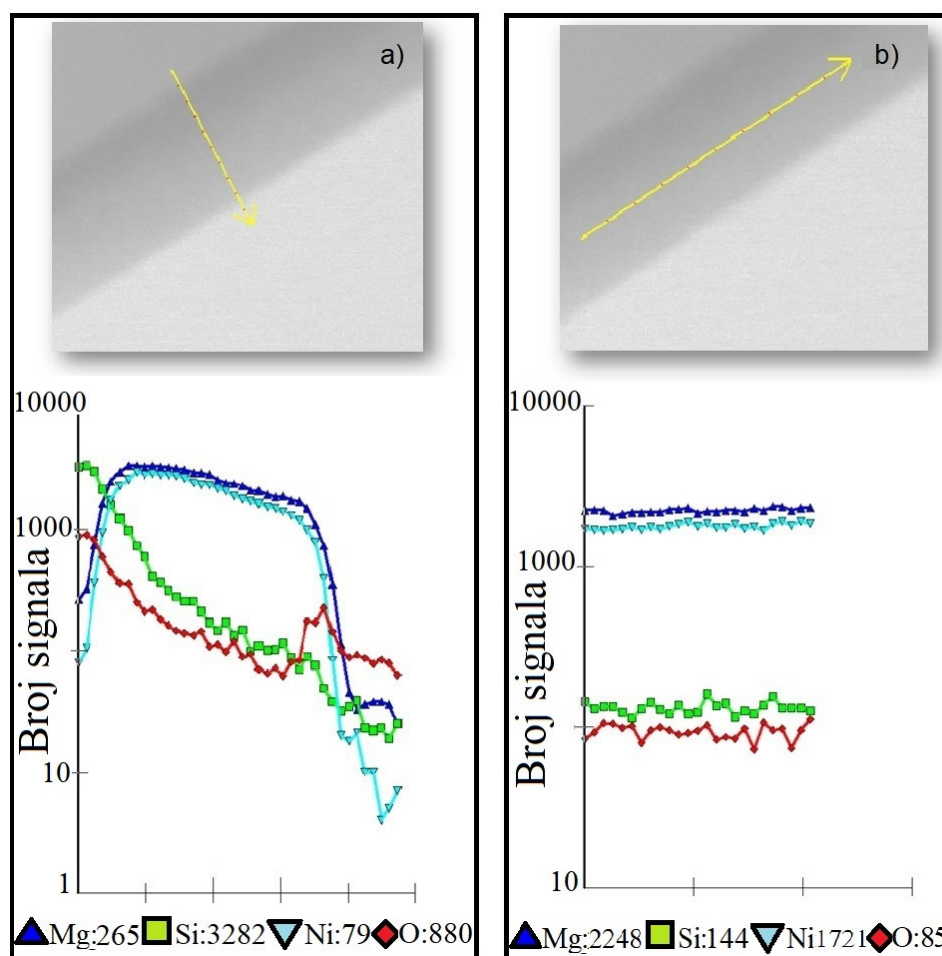
Slika 26 a-e). Prikaz difraktograma prikupljenih *in situ* RSA u temperaturskom opsegu od 275-330 °C. Pojava (111) maksimuma na $23,3$ ° na slici b) i rast kristalita sa temperaturom. Na slici f) je prikazan maksimum (111) na $T=275-295$ °C. Strelicama su označeni NT₁ i NT₂ polimorfi monoklinične strukture

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od IOP Publishing, Ltd. "Republished with permission of IOP Publishing, Ltd, from [203], 2017; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Originalno delo autora

Na slici 26 b uočeno je formiranje maksimuma (111) kubne VT strukture, koji je u literaturi opisan kao maksimum koji prilikom zagrevanja pokazuje prisustvo polimorfnih struktura NT faze, slika 26 f. Pojava maksimuma koji karakteriše monokliničnu strukturu na $2\theta=19,50$ ° nije uočena ovom tehnikom kao ni ostali maksimumi koji se javljaju na većim 2θ uglovima. Izostanak maksimuma je posledica granice detekcije. Takođe, maksimumi koji odgovaraju drugim fazama kao što su MgO, Mg i MgH₂ nisu uočeni. Ovim se pokazuje da aniliranje ne dovodi do formiranja velikih

domena u kojima su postojana oksidna jedinjenja, ali je ujedno teško doneti zaključak da nije u potpunosti došlo do promena ovog tipa, s obzirom da veličina kristalita može biti ispod granice detekcije i u veoma maloj koncentraciji. Na višoj temperaturi od 330 °C nije primećena desorpcija odnosno formiranje kristalne strukture Mg₂Ni ili Mg. Smanjenje vrednosti širine na poluvisini maksimuma odgovara porastu veličine kristalita sa porastom temperature, od 48,10 do 56,37 nm dobijenih upotrebom Debaj-Šererove formule za izračunavanje veličine kristalita u temperaturnom opsegu od 280-330 °C.

TEM analiza urađena je na uzorku A i uzorku C, kako bi se odredila mikrostruktura uzorka i prisutnost faza. Na slici 27 prikazan je rezultat ispitivanja kompozicionog odnosa – EDS metoda, uzorka A, kako bi se dobio uvid u distribuciju atoma po svima osama unutar filma. Može se zaključiti da je film prilično uniforman i da je zastupljenost kiseonika najveća na površini. Ujedno se može videti na slici 27 a da se unutar filma prisutnost kiseonika javlja periodično u malim količinama. Slični rezultati su objavljeni u radu Mongstad gde su ispitivanja vršena na itrijumskim tankim filmovima, korišćenjem iste tehnike sinteze [196]. Način distribucije kiseonika unutar filma pripisuje se oscilatornom kretanju nosača i pretpostavka je da nosač izlazi iz regiona plazme ili dostiže određenu udaljenost od plazme gde je koncentracija kiseonika veća u odnosu na ostatak komore. TEM mikrografije date na slici 28 a i b daju uvid u poroznost strukture filmova, uzorka A i uzorka C, respektivno. Termički tretman ne utiče znatno na gubitak pora što ukazuje na njihovu stabilnost na datoj temperaturi. Razlog za pojavu pora ogleda se u načinu sinteze i objašnjava se razlikom u temperaturama plazme i supstrata koji se smatra hladnim u odnosu na plazmu (opisano i u poglavlju 4.1.2.1).

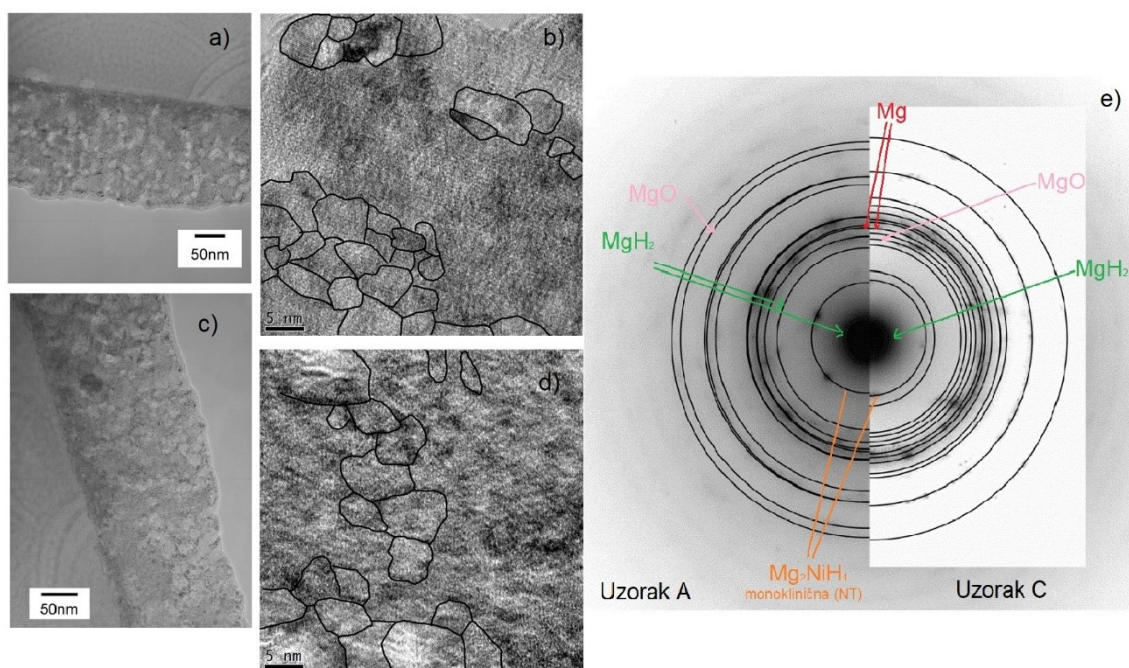


Slika 27. Analiza kompozicije Mg-Ni-H tankog filma a) po dubini, b) po širini

Rast tankih filmova odvija se iz nekoliko faza kao što su fizisorpcija (kod fizički deponovanih filmova, kao što je magnetronsko raspršivanje), površinska difuzija jona/ ad-atoma, hemijsko vezivanje (hemisorpcija): jon-jon kao i jon-supstrat, nukleacija, formiranje mikrostrukture: defektna kristalna struktura što dovodi do promena unutrašnjosti: difuzija granica i/ili rast zrna (kristalita) [188], [197], [198]. Nakon dostizanja veličine kritičnog radijusa kristalita, dalje pristizanje jona omogućava difuziju po površini pre nego što jon bude pričvršćen za podlogu. U ovoj fazi jon-jon vezivanje je jače od interakcije jon-supstrat. Ukoliko jon-supstrat preovlada ad-atomi, bivaju odmah vezani. Koja od interakcija će imati prednost zavisi od parametara sinteze kao što su: temperatura procesa i supstrata, pritisak, protok gasova i vrsta supstrata kao i priprema površine supstrata pre sinteze [199]. Parameteri određuju kinetičku energiju jona kao i glatkost i odsustvo nečistoća na površini supstrata koje neće sprečavati ili ometati difuziju ad-atoma. Imajući u vidu da je u pitanju reaktivno raspršivanje, vodonik sa svojim visokim difuzionim koeficijentom može veoma lako da se kreće dok ne bude vezan hemijski za jednu od rešetki, Mg_2Ni i/ili Mg , formiraću time Mg_2NiH_4 i/ili MgH_2 . Jasno je da se u tom slučaju usled viška Mg može sa sigurnošću očekivati nagrađivanje hidridne faze Mg .

TEM mikrografije uzorka A, pre aniliranja, i uzorka C, posle aniliranja, date su na slici 28. Poređenjem veličine kristalita u uzorku A i C dolazi se do zaključka da je termičkim tretmanom dostignut rast i promena veličine kristalita sa 3-10 na 5-15 nm, kao i porast stepen kristalichnosti uzorka, slika 28 b i d. Uzorak A ima niži stepen kristalichnosti i uređenost je kratkog dometa, što potvrđuje rezultate dobijene RSA i *in situ* RSA metodama koje usmeravaju hipotezu ka amorfности uzorka.

Na slici 28 a i c vidljive su pore zastupljene u poprečnom preseku filma u oba slučaja. Može se reći da su pore sitnije i više zastupljene u slučaju uzorka A pre aniliranja, s obzirom da je distribucija vidljiva u celom regionu tankog filma. Termički tretman uticao je na blago srastanje i grupisanje pora koje su veće u uzorku C, slika 28 c. Elektronski difrakcioni prstenovi pokazuju prisutnost monoklinične strukture na početku koje se zagrevanjem prevode u kubnu odnosno visokotemperaturnu kristalnu strukturu. Zaostala monoklinična struktura u uzorku C označena je na slici 28 c. Takođe, u oba uzorka pronađeno je prisustvo Mg , MgO i MgH_2 , slika 28 e.



Slika 28. TEM mikrografije uzorka A (a) i (b) i uzorka C (c) i (d). Poređenje elektronskih difrakcionih prstenova uzorka A – pre aniliranja i uzorka C – posle oba koraka aniliranja

4.3 Optička svojstva sintetisanih Mg-Ni-H filmova

Sintetisani uzorak pre termičkog tretmana je transparentan i ima tamno braon boju. Iako je boja komercijalnog praha Mg_2NiH_4 crvenkaste ili boje rđe, pokazano je da u slučaju tankih filmova boja zavisi od količine metalne faze Mg prisutnog u materijalu. Braon boja je prethodno u literaturi povezana sa viškom Mg u materijalu [130], [158], [200], što je u skladu sa odnosom faza u ovom filmu i dobijena tamno braon boja filmova je bila očekivana. Prilikom prvog koraka termičke obrade materijala, uzorak je promenio boju u narandžastu.

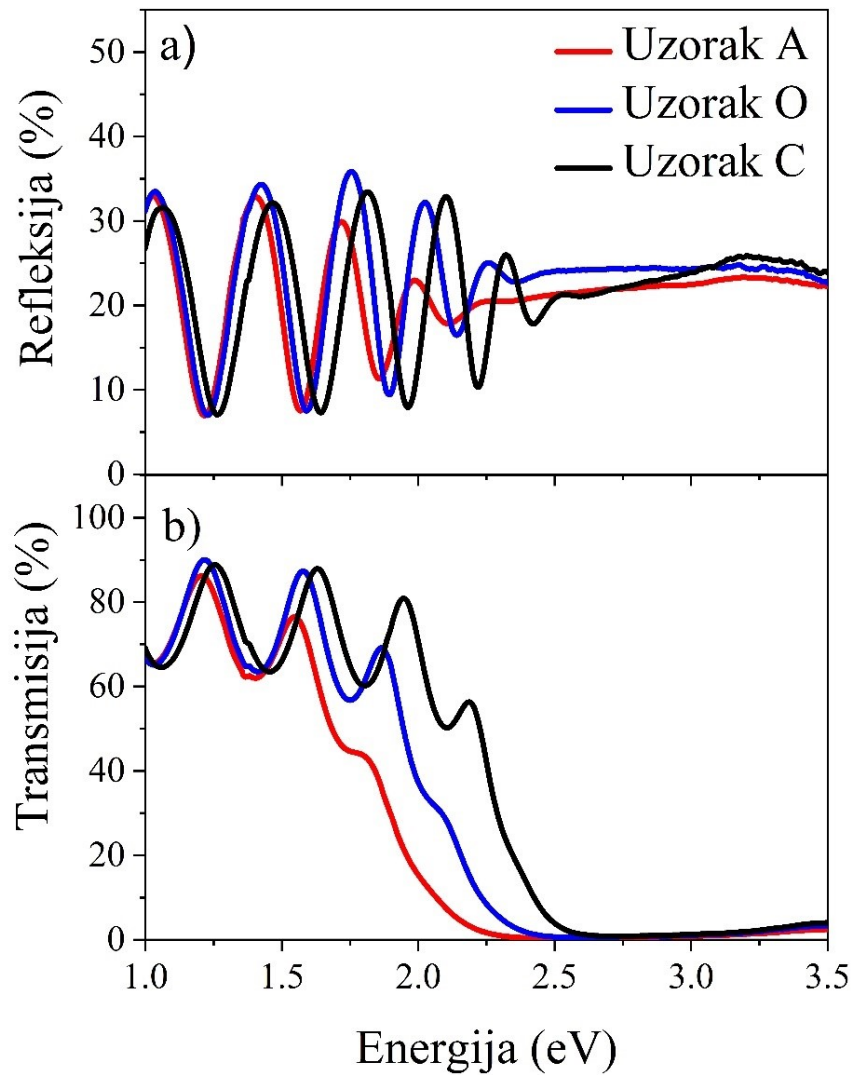


Slika 29. Prikaz različitih boja uzoraka usled aniliraja- uzorak A nakon sinteze pre aniliranja, uzorak O posle prvog koraka, uzorak C posle oba koraka aniliranja na $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $290\text{ }^{\circ}\text{C}$

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od IOP Publishing, Ltd. "Republished with permission of IOP Publishing, Ltd, from [203], 2017; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Originalno delo autora

Ista boja se zadržava nakon hlađenja i ostaje kao stabilna nereverzibilna boja uzorka, što znači da je dostignuta trajna promena u strukturi uzorka. Nakon drugog koraka zagrevanja, uzorak ponovo menja boju, i iz narandžaste prelazi u svetlo žutu boju, slika 29. Takođe, posle hlađenja ova boja se zadržava kao stalna boja na sobnoj temperaturi. Ukoliko bi se uzorak ponovo zagrevao javljala bi se crvena boja, koja je nepostojana ukoliko nema konstantnog zagrevanja, i sam proces promene boje je repetativan i rezerzibilan. Ovaj efekat naziva se termohromni efekat i detaljno će biti objašnjen u Poglavlju 4.3.1.

Na slici 30 a i b dati su refleksioni i transmisioni spektri Mg-Ni-H sistema, respektivno. Promene u izgledu spektra posle svakog koraka aniliranja, kao i pre tog postupka su uočene na obe slike. Apsorpciona granica transmisionog spektra kod uzorka C je pomerena ka višim energetskim vrednostima u odnosu na spektar uzorka A, što ukazuje da sa aniliranjem dolazi do povećanja energetskog procepa. Optički spektri su korišćeni za određivanje energetskog procepa na osnovu fundamentalne apsorpcione granice transmisionog spektra. Dobijene vrednosti su $1,6\text{ eV}$ za uzorak A braon boje, što je u skladu sa vrednostima objavljenim u literaturi [163]. Trend širenja energetskog procepa je uočen posle svakog koraka aniliranja, dajući vrednosti – $1,83\text{ eV}$ kod uzorka O narandžaste boje i $2,04\text{ eV}$ za kristalni uzorak C žute boje. Vrednost dobijena za kristalni uzorak se slaže sa vrednostima dobijenim u radu Lostroha i saradnika [130]. Bitno je napomenuti da su ove promene u energetskom procepu postignute bez promene hemijskog sastava tankih filmova.



Slika 30. Refleksioni (a) i transimioni (b) spektri Mg-Ni-H sistema, pre i posle termičkog tretmana

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od IOP Publishing, Ltd. "Republished with permission of IOP Publishing, Ltd, from [203], 2017; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Originalno delo autora

Radi ispitivanja promena izazvanih u svojstvima hemijskih veza između funkcionalnih grupa kod sva tri uzorka korišćena je Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FT-IC) u opsegu od 400 do 4000 cm^{-1} . Spektri braon i narandžastog uzorka su slični, dok uzorak C žute boje pokazuje povećanje inteziteta kao i pomeraj maksimuma ka frekvencijama viših vrednosti, slika 31. Tabela 11 sadrži vrednosti IC traka i položaja karakterističnih za praškaste materijale i tanke filmove Mg_2NiH_4 objavljene u literaturi. Rezultati dobijeni za prah [201] se razlikuju od vrednosti dobijene za tanke filmove [165], [202] i to može biti objašnjeno kao posledica veličine čestica kao i odnosa površine i zapremine.

Tabela 11. Eksperimentalno dobijene vrednosti IC traka i položaja (cm^{-1}) za Mg-Ni-H sisteme. Rezolucija instrumenta je 2 cm^{-1} i preciznost merenja je oko 1 cm^{-1}

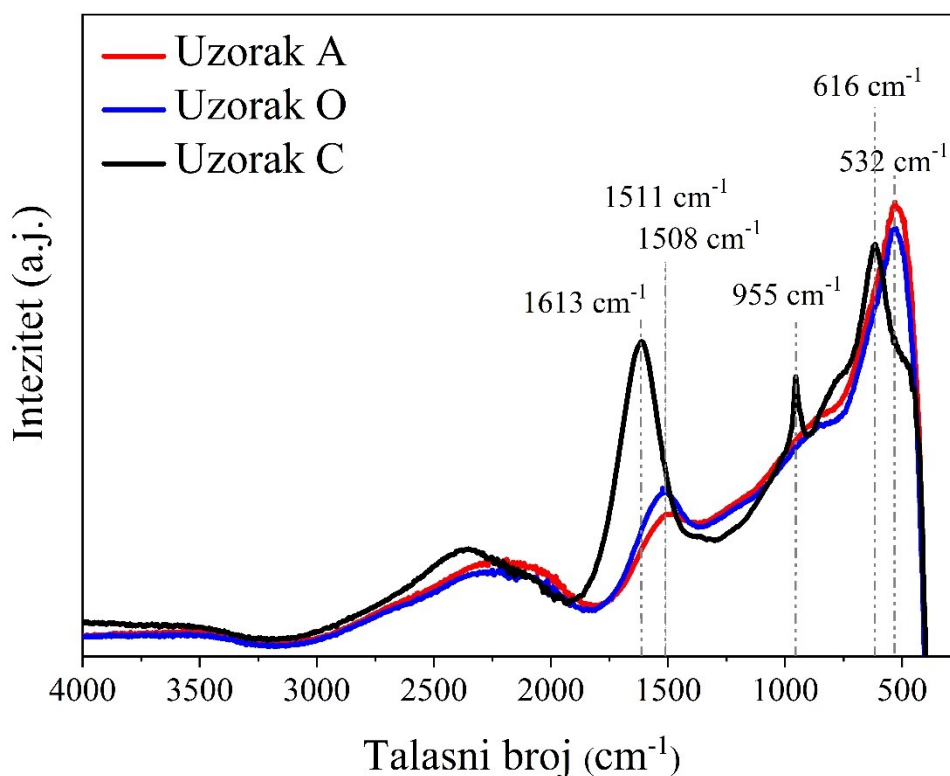
Vibracioni modovi	Lit. [201]	Lit. [165]	Lit. [202]	Lit. [162]	Lit. [203]
$\nu(\text{Ni-H})$	1674 ^j	1650	1630	1638	1508/1511/1612 ^j
$\delta(\text{Ni-H})$	791 ^s	-	-	-	-
$\delta(\text{Ni-H})$	745 ^s	-	703	-	-
$\delta(\text{Ni-H})$	618 ^j	-	-	-	532/532/616 ^s
Njihajući	528 ^r	-	-	-	-

Skraćenice: ν - istežuća, δ - savijajuća, j- jaka, s- srednja, r – rame

Braon uzorak A ima maksimum na 1508 cm^{-1} koji je pripisan $\nu(\text{Ni-H})$ istežućem modu, dok je maksimum na 532 cm^{-1} pripisan $\delta(\text{Ni-H})$ savijajućem modu. Istežući $\nu(\text{Ni-H})$ mod se blago pomera ka višim talasnim dužinama sa aniliranjem, ka 1511 cm^{-1} , dok savijajući $\delta(\text{Ni-H})$ mod ostaje skoro nepromenjen na 532 cm^{-1} . Dalje pomeranje i sužavanje maksimuma javlja se sa daljim zagrevanjem i kod tranzicije iz narandžastog ka žutoj boji. Istežući $\nu(\text{Ni-H})$ mod kristalnog žutog uzorka se nalazi na 1613 cm^{-1} , dok se savijajući $\delta(\text{Ni-H})$ mod sada nalazi na 616 cm^{-1} . Može se primetiti da se Ni-H vibracioni modovi, položaj maksimuma i intenziteta znato menjaju sa prelazom iz amorfne u kristalnu, odnosno iz potencijalno prisutne monoklinične u kubnu strukturu. Razlike u pozicijama i intezitetima Ni-H traka demonstrira promenu u lokalnoj strukturi u uzorku i okruženja oko Ni-H kompleksa, koje se najviše odražava na izgled spektra. Okruženje oko Ni-H kompleksa je određeno interaktivnim silama između atoma magnezijuma i atoma nikla, kao i rastojanjem između magnezijuma i vodonikovih atoma. Sužavanje $\nu(\text{Ni-H})$ moda se ogleda kao direktna posledica porasta kristalita i promena u strukturi. Plavi pomeraj maksimuma odražava promenu u rigidnosti Ni-H veze. Položaj Ni-H traka kristalnog uzorka C su slične sa vrednostima objavljenim u radu Hanga [204], čime se potvrđuje uređena struktura kompleksa i veza između Ni-H, kao što je slučaj kod Mg_2NiH_4 prahova. Maksimum sa položajem na 955 cm^{-1} označava postojanje Mg-H vibracije i ovim se potvrđuje prisustvo MgH_2 u kristalnom uzorku. Dakle, sa aniliranjem dolazi do porasta količine MgH_2 faze koja je prisutna u uzorcima kao parcijalno nagrađena faza usled viška magnezijuma određenog pri sintezi. Na osnovu ovog rezultata može se zaključiti da je u slučaju tankih filmova veoma teško oslanjati se na jednu tehniku karakterizacije materijala, i da su nekoliko komplementarnih metoda i poređenje ovih podataka osnova za formiranje hipoteze.

Imajući u vidu da je veličina kristalita MgH_2 faze prisutna u uzorku veoma mala, dalje određivanje količine i zastupljenosti ove faze u uzorku zavise od detekcionog limita aparature pri eksperimentalnom radu.

Distorzija u Mg matrici, prvenstveno od monoklinične ka kubnoj strukturi i kasnije sa promenom u rastojanju u odnosu na Mg kontra-jon (eng. *counter ion*) utiču na vrednost energetske procepa. IC analizom je pokazano da stabilnost $[\text{NiH}_4]^{4-}$ kompleksa i rigidnost veze Ni-H utiču na vrednost energetske procepa. Kao što je pokazano ranije, orijentacija H atoma oko Ni u kompleksu ima glavni uticaj na definisanost energetske procepa Mg_2NiH_4 [205].



Slika 31. Infracrveni spektri dobijeni analizom sva tri uzorka na sobnoj temperaturi
 Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a. (Copyright (2017) with permission from Elsevier). Originalno delo autora

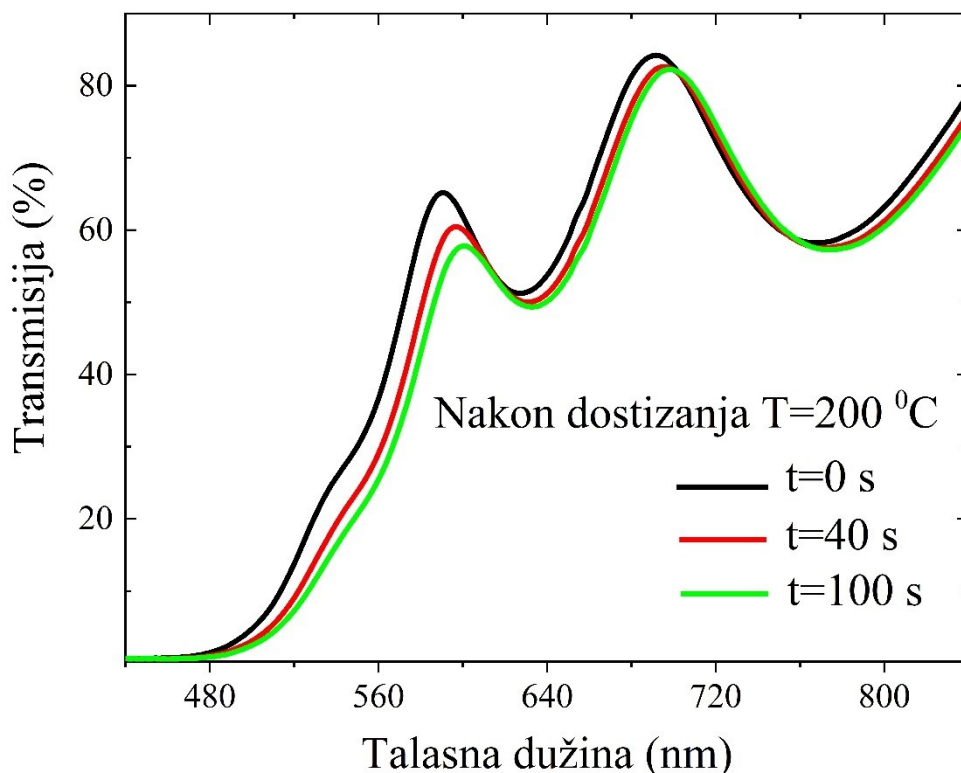
Takođe, energetski procep zavisi od razdvojenosti energetskih nivoa uslovljenih $[NiH_4]^{4-}$ kompleksom [124]. Svakako ovakav rezultat je očekivan, s obzirom da je najviši valentni nivo Mg_2NiH_4 određen doprinosom H s elektronima, dok najniži nivo provodne zone sadrži d elektrone nikla [124], [205], [206]. Stoga, reorijentacija i promena u vezi Ni-H u toku termalnog tretmana može biti osnova za modifikaciju materijala preko uslovljavanja energetskog procepa. Sa druge strane, prisustvo MgH_2 faze i uticaj na ostatak materijala se ne može odbaciti [162], [166], [207]. Kao što je uočeno, razlike u vrednosti procepa među publikacijama može se objasniti ovim fenomenom i zajedničkim prisustvom obe faze (MgH_2 i Mg_2NiH_4) u materijalu [166], [208]. Prisustvo MgH_2 faze koja ima veći energetski procep (5,06 eV) dovodi do pomeranja apsorpcione linije ka kraćim talasnim dužinama [162], [166].

4.3.1 Termohromni i fotohromni efekti Mg-Ni-H filmova

Termohromni efekat u tankim filmovima je pokazan na osnovu *in situ* merenja promene optičkog spektra na Mg-Ni-H sistemu [209]. Efekat je prisutan kod uzorka sa kristalnom strukturom, uzorak C, koji pokazuje promenu boje iz žute u crvenu pri naknadnom zagrevanju na $T=200$ °C. Uočena promena u optičkom spektru dostignuta za prvih 100 s od izlaganja toploti data je na slici 32.

Uzorak je zagrevan na silikonskom podmetaču, debljine 1mm, smeštenom na grejnoj ploči opremljenoj sa termometrom. Smatrano je da se temperaturski gradijent gubi u veoma kratkom vremenskom periodu i da je zagrevanje homogeno. Porast temperature doprinosi modulacionoj promeni transmisije u vidljivom delu spektra. Na slici 32 prikazane su promene nastale posle

određenog perioda provedenog na povišenoj temperaturi - crna kriva predstavlja transmisioni spektar kada je uzorak dostigao $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=0\text{ s}$, dok crvena kriva predstavlja transmisiju posle 40 s i zelena kriva označava promenu nastalu posle 100 s.



Slika 32. Promena transmisionog spektra Mg-Ni-H sistema izazvanog zagrevanjem uzorka C. Dodatak slici predstavlja vizuelni prikaz tankog filma pre i posle zagrevanja [209]

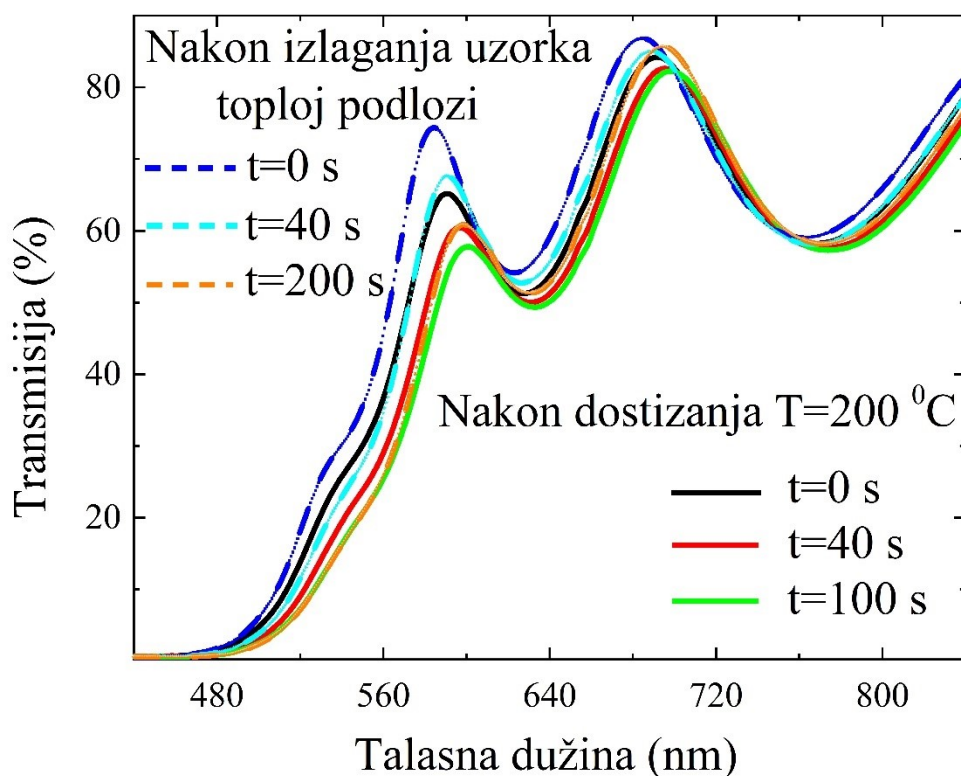
Spektri su prikupljeni kontinuirano, na $t=0\text{ s}$, $t=40\text{ s}$ i $t=100\text{ s}$ od trenutka kad je termometrom izmerena temperatura uzorka od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vremenska odrednica početka merenja, $t=0\text{ s}$, označava trenutak kada je uzorak dostigao istu temperaturu kao i ploča.

Gubitak temperaturskog gradijenta se odvija neometano i brzo, s obzirom da je dijametar proreza kroz koji se snimaju spektri oko 5 mm. Promena boje od žute ka crvenoj boji u vidljivom delu spektra odražava se pomeranjem granice transmisionog spektra ka višim vrednostima talasne dužine. Ovaj fenomen je praćen kontinuiranim padom vrednosti transmisije sa vremenom provedenim na visokoj temperaturi. Kriva dobijena poslednjim merenjem je poslužila za određivanje energetskog procepa ovakvog filma korišćenjem programa *Optical*. Sužavanje je iznosilo oko 0,12 eV dok je sam energetski procep iznosio 1,92 eV, naspram žutog gde je određena vrednost bila 2,04 eV [203].

S obzirom da filmovi sadrže vodonik jedna od potencijalnih prepreka je desorpcija vodonika, koja bi se ujedno odrazila na optička svojstva filma. Zarad potvrde da je desorpcija odsutna u ovakvom ispitivanju, film je ponovo zagrevan i to zadržavanjem od 200 s na $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezultati prikazani na slici 33 podrazumevaju merenje promene transmisionih spektara u različitim vremenskim intervalima provedenim na grejnoj ploči, na primer – odmah po izglaganju toploti $t=0\text{ s}$ prikazano je isprekidanom plavom krivom. Poređenjem sa sledećom krivom prikupljenom posle 40 s (cijan isprekidana) uočeno je da uzorak istog trenutka prolazi kroz promenu boje odnosno odigrava se promena inteziteta transmisije. Ceo proces odigrava se pre nego što uzorak dostigne $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Iako je uzorak proveo duže vreme na grejnoj ploči poslednje krive u obe serije imaju isti spektar,

dajući podatak da je energetska karakteristika materijala a ne načina kako se sprovodi tretman zagrevanja.

Pomeraj granice transmisionog spektra ka nižim energijama je primećen u obe serije merenja. Pomeraj granice optičkog spektra se pripisuje devijaciji periodičnosti usled temperaturskih varijacija vibracija u rešetki [210]. Kristal sa viškom energije prolazi kroz različite elektron-rešetka interakcije u odnosu na stacionarno stanje i posledično uzrokuje promene u širini energetske procepa [210], [211]. Takođe, treba uzeti u razmatranje i orijentaciju H jona u $[NiH_4]^{4-}$ kompleksu, s obzirom da je njihov uticaj na energetske procep već potvrđen [124], [203]. Imajući u vidu uticaj toplote na vibracione modove, očekivano je da položaj četiri H jona oko Ni budu prilično zavisni od porasta temperature dovodeći do ponovne reorganizacije kad je uzorak zagrejan. Usled prestanka spoljne perturbacije, kad se tanki film ohladi, kristalna rešetka se vraća u prvobitno ravnotežno stanje i energetske procep poprima staru vrednost od 2,04 eV.



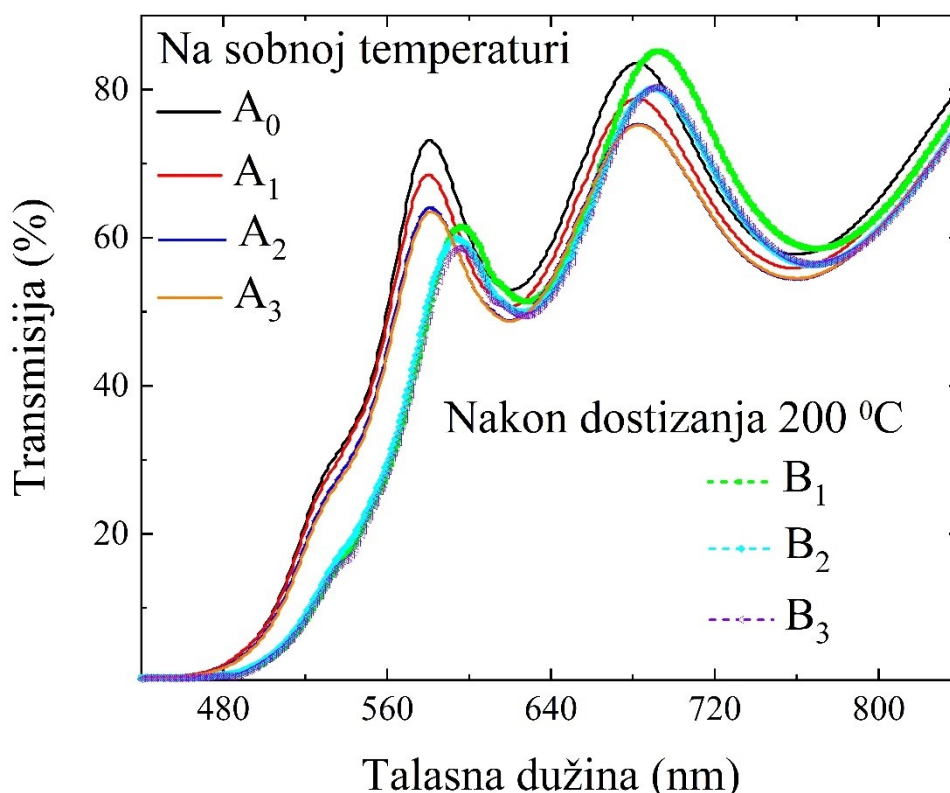
Slika 33. Transmisioni spektri prikupljeni u različitim trenucima zagrevanja. Obe serije merenja imaju isti spektar $t=100$ s (zeleno puna linija) i 200 s (naranđasta isprekidana linija) [209]

Kako bi se ispitala reverzibilnost ovog fenomena, tri kontinuirane serijegrejanja/hlađenja su sprovedena na istom uzorku, slika 34. Transmisiona kriva A_0 je snimljena na sobnoj temperaturi pre nego što je cikliranje otpočeto. A_1 , A_2 i A_3 pokazuju spektre posle hlađenja uzorka posle ciklusa 1, 2 i 3 respektivno. Transmisioni spektri koji su prikupljeni na $T=200$ °C dati su krivama B_1 , B_2 i B_3 . Razlika između spektara na sobnoj temperaturi (A_1 , A_2 , A_3) i onih na visokoj temperaturi (B_1 , B_2 i B_3) potvrđuju reverzibilnost termohromnog efekta. Dodatna informacija koja proizilazi je da transmisioni spektar izgleda isto posle svakog zagrevanja pokazujući mogućnost repetabilnosti ovakvih merenja. Ujedno, primetno je da prilikom hlađenja uzorak ne poprima isti spektar na sobnoj temperaturi, što bi ukazivalo na narušavanje stabilnosti uzorka.

Međutim, uzorak pokazuje isti spektar u pobuđenom stanju ali ne i u stacionarnom, što označava da uzorak podleže jednom dodatnom efektu koji doprinosi promeni energetske procepa.

Ovaj efekat je kasnije ispitivan. Ispitivanjem vizuelnih promena na površini tankog filma, uočeno je da uzorak poseduje region sive boje, kružnog oblika sa dijametrom od oko 5 mm. Mesto na uzorku se poklapalo sa pozicijom koje je bilo izloženo svetlosnom snopu i ovim je utvrđeno da uzorak pokazuje i fotohromni efekat. Eliminisanje sive zone bilo je moguće na znatno višim temperaturama od $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poređenjem krivih A_2 i A_3 može se utvrditi da udeo u promeni spektra koji potiče od prisustva fotohromnog efekta transmissionom spektru ostaje konstantan.

Detaljnim ispitivanjem izvršena je iluminacija cele površine uzorka pomoću simulatora sunčeve svetlosti jačine 1 kW/m^2 . Međutim, ova promena je bila prevelika kako bi se efikasno neutralisala sa zagrevanjem, bez rizika da se otpočne desorpcioni proces i izgubi vodonik iz sistema. Stoga, zaključak koji se može izvući je da je fotohromni fenomen uslovljen površinom koja se izlaže i samim tim se ne može tvrditi da je efekat reverzibilan.



Slika 34. Transmisioni spektri uzorka koji je podvrgnut cikliranju: 3 ciklusa grejanja/hlađenja. Krive označene sa A_1 , A_2 i A_3 odnose se na merenja pošto je uzorak ohlađen natrag do sobne temperature, dok krive označene sa B_1 , B_2 i B_3 dobijene kad je uzorak zagrejan do $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [209]

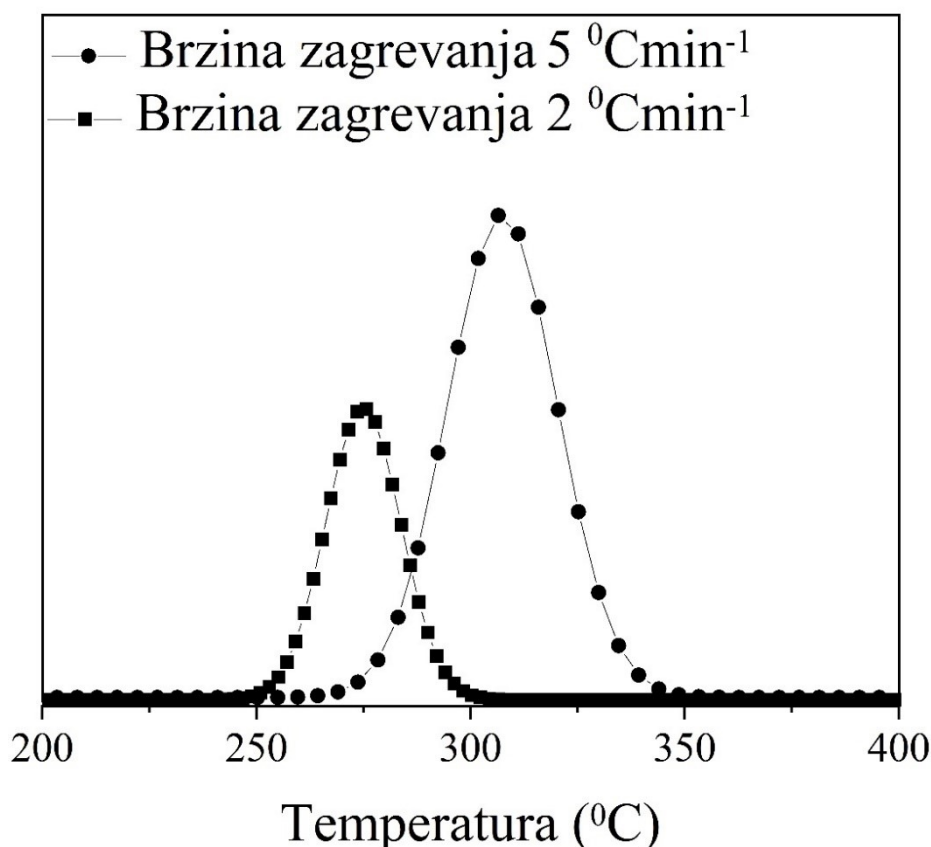
4.4 Termička svojstva Mg-Ni-H filmova

Ispitivanje termičkih svojstava Mg-Ni-H sistema sprovedeno je na uzorku A pre aniliranja, i uzorku C posle aniliranja i dostizanja kristalne strukture dugog dometa. Termička svojstva i rezultati ispitivanja u velikom obimu zavise od načina sprovođenja ovih tretmana odnosno parametara kao što su pritisak i brzina zagrevanja, i da li je sistem ispitivan izotermalno ili neizotermalno.

U slučaju tankih filmova Mg-Ni-H sintetisanih reaktivnim magnetronskim raspršivanjem, analiza termičkih svojstava obavljena je pomoću diferencijalno skenirajuće kalorimetrije spregnutom sa masenim spektrometrom (DSK-MS), temperatursko programiranom desorpcijom (TPD) u visokom vakuumu, *in situ* optičkom mikroskopijom spregnutom sa temperatursko programiranom desorpcijom (TPD), kao i *in situ* RSA koja je poslužila da se odredi transformacija faza iz hidridne u metalnu poređenjem difrakcionih maksimuma.

Ispitivanjem uzorka A pomoću TPD je obavljeno na dve različite brzine 2 i 5 °C/min. Dobijene desorpcione krive prikazane su na slici 35. Temperatura desorpcije dobijena zagrevanjem brzinom od 5 °C/min iznosila je 305 °C, dok zagrevanjem nižom brzinom dolazi do očekivano niže temperature i to na 270 °C.

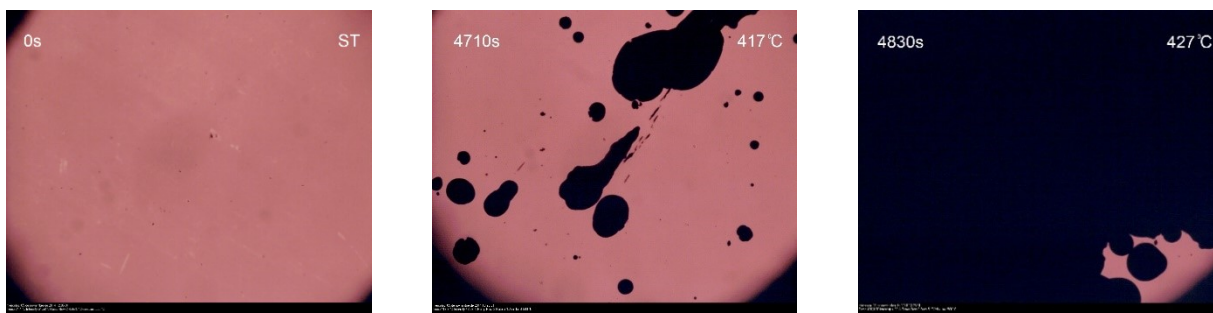
Svrha ove analize bilo je ispitivanje desorpcionih svojstava sintetisanog materijala sa ciljem da se proveriti fazna podela u sistemu. S obzirom da se celokupna desorpcija odigrava kao jedan korak na 5 °C/min brzina zagrevanja je smanjena na 2 °C/min. Uočen je jedan desorpcioni maksimum i na ovoj brzini. Dakle, dolazi se do zaključka da MgH₂ faza postoji u veoma maloj količini i nema merljivog uticaja na mehanizam desorpcije što je potvrđeno odsustvom maksimuma na višoj temperaturi. Iako je pokazano u radu Montone i saradnika [118] da sjedinjavanjem MgH₂ i Mg₂NiH₄ dolazi do snižavanja temperature desorpcije vodonika i kriva ima više maksimuma, u slučaju tankih filmova desorpcija vodonika iz MgH₂ se ili odvija zajedno sa desorpcijom iz Mg₂NiH₄ ili je količina nagrađene faze minimalna što potvrđuje odsustvo maskimuma te faze.



Slika 35. Poređenje desorpcionih krivih dobijenih različitim brzinama zagrevanja uzorka A na pritisku od 10⁻⁶ mbar

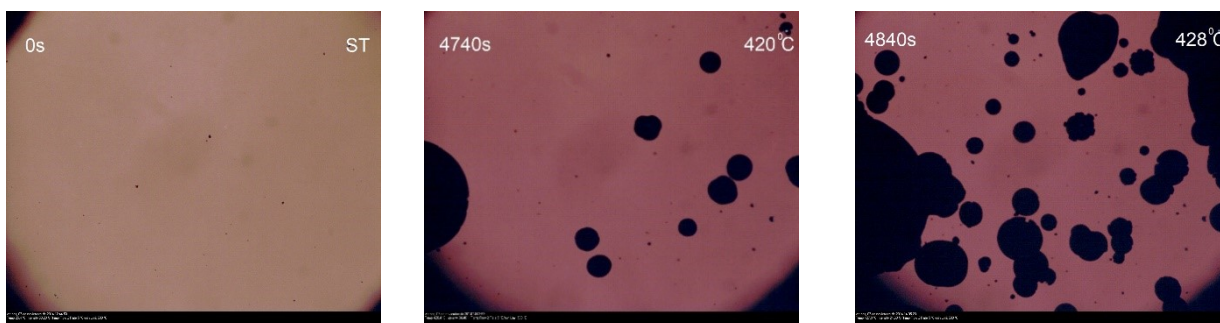
Dalje ispitivanje termičkih svojstava bilo je sprovedeno kako bi se zaključilo da li je vodonik desorbovao prilikom aniliranja. Stoga, upotreba *in situ* optičke mikroskopije sa grejnom pločom daje uvid kada dolazi do formiranja metalne faze Mg_2Ni u sistemu. Ispitivana su sva tri uzorka, A, O i uzorak C neizotermalno sa brzinom zagrevanja od $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na pritisku od 1 atm u protoku argona. Praćena je transmisija uzoraka u zavisnosti od temperature i vremena. Setovi fotografija gornje površine filmova svakog uzorka prikazane su na slikama 36-38.

Proces desorpcije je praćen od trenutka kada je počelo zagrevanje, označeno sa $t=0$ s. Prvi nukleusi vidljivi u uzorku A javljaju se posle 2160 s na $T=204\text{ }^\circ\text{C}$. Nukleusi kao i u slučaju nemodifikovanih MgH_2 tankih filmova imaju izgled pravilnog kruga. Takođe, nukleusi su različitih veličina usled brzine rasta koja se razlikuje. Kao što se vidi na slici 36, posle 4710 s prisutno je srastanje odnosno digestija nukleusa. Totalno zatamnjenje ekrana i kraj desorpcije odigrava se posle 4840 s na $430\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 36. Promene optičkih svojstava uzorka A datim na sobnoj temperaturi $t=0$ s, posle 4710 s na $T=417\text{ }^\circ\text{C}$ i posle 4830 s na $T=427\text{ }^\circ\text{C}$

Uzorak O pokazuje slične karakteristike kao i prethodni uzorak, odnosno uzorak A. Prvi nukleusi pojavljuju se na $200\text{ }^\circ\text{C}$ što je 2100 s sekundi od početka procesa. Desorpcija se završava za 4900 s sekundi na $T=433\text{ }^\circ\text{C}$. Nukleusi su pravilnog sfernog oblika i različitih veličina, što se vidi na fotografijama b i c na slici 37.



Slika 37. Promene optičkih svojstava uzorka O datim na sobnoj temperaturi $t=0$ s, posle 4740 s na $T=420\text{ }^\circ\text{C}$ i posle 4840 s na $T=428\text{ }^\circ\text{C}$

Kristalni uzorak C pokazan na slici 38, pokazuje iste karakteristične nukleuse Mg_2Ni faze kao i uzorci sa manjim stepenom kristalichnosti, uzorak A i O. Sferni rast nukleusa nije povezan sa stepenom uređenosti, zaključeno je na osnovu seta slika dobijenih optičkim mikroskopom, slika 38.

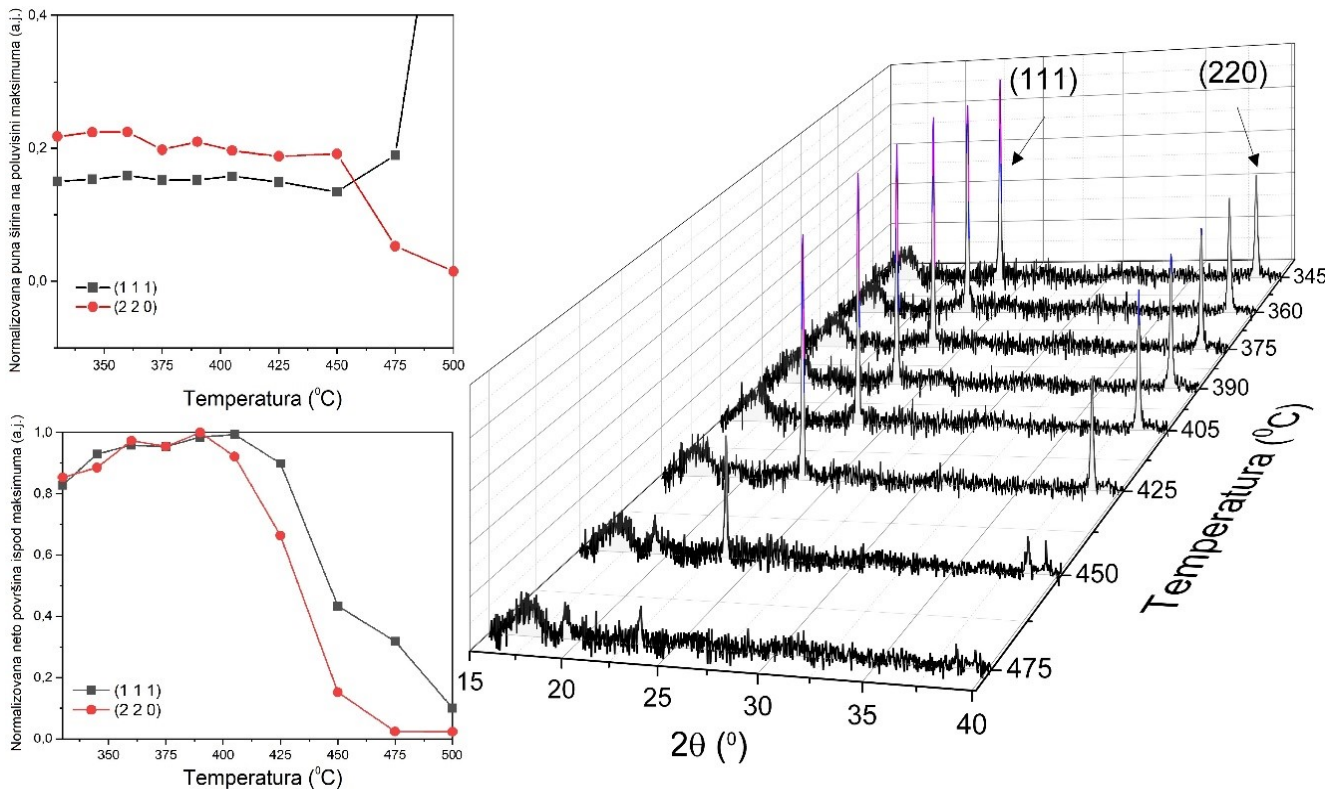
Podatak koji se veoma razlikuje u odnosu na prethodne je kinetika, odnosno brzina otpuštanja vodonika, kao i temperatura desorpcije. Na osnovu poređenja vremena kad su zabeležene fotografije sa prvim nukleusima, zaključuje se da je brzina desorpcije veća skoro 1,5 puta u odnosu su na neanilirani uzorak. Sam proces desorpcije upotpunjen je na 283 °C, što je znatno niže nego temperatura dobijena kod prethodnih uzoraka, A i O koja je iznosila na T=433 °C, odnosno T=425 °C respektivno. Kao što se može uočiti, ovi uzorci ne prolaze kroz promenu boje kao što je slučaj sa Mg-H tankim filmovima. Iako je Ni-H veza slabija u odnosu na Mg-H, očito je da ne dolazi do formiranja substehiometrijskih formi. Kompleks je stabilan sa zagrevanjem do trenutka desorpcije svih H jona. U suprotnom bi dolazilo do promene u optičkom delu spektra, jer kako je pokazano Ni-H veze i orijentacija kompleksa čvrsto uslovljavaju energetske procese.



Slika 38. Promene optičkih svojstava uzorka C datim na sobnoj temperaturi $t=0$ s, posle 2700 s na $T=250$ °C i posle 3060 s na $T=280$ °C

Ispitivanjem transformacije hidridne u metalnu fazu praćeno je pomoću *in situ* RSA. Ova metoda je sprovedena zagrevanjem uzorka A od ambijentalne temperature do 500 °C. Celokupan eksperiment je rađen u istim uslovima kao i aniliranje: na atmosferskom pritisku i u atmosferi vazduha. Na slici 39 prikazani su difraktogrami prikupljeni na različitim temperaturama od 330-475 °C, gde je ujedno pažnja posvećena promeni vrednosti širine maksimuma na poluisini (*full width half maximum*, eng. -FWHM) kao i promeni integralne površine maksimuma (111) i (220) karakterističnim za Mg₂NiH₄ kubnu strukturu. Grafički prikazi dati su u mini insertu slike 39. Praćenjem vrednosti i izmena u FWHM i površini maksimuma dobija se uvid u napregnutost rešetke i precizniji podatak kada se odvija transformacija faza. Smanjenje površine maksimuma označava gubitak kristalita hidrida određene orijentacije, odnosno gubitak vodonika iz hidridne faze i nukleacija nove metalne faze. Ujedno, napuštanje vodonika iz Mg₂NiH₄ ne označava proporcijalno pojavu Mg₂Ni maksimuma, jer je neophodno da kristaliti nove faze dostignu kritičnu vrednost koja može biti detektovana sa RSA. Na osnovu zavisnosti veličine kristalita i vrednosti FWHM date Debaj-Šererovom jednačinom i imajući u vidu odnos vrednosti FWHM za obe ravni date u insertu slike 38 gore, može se zaključiti da je veličina kristalita u (220) ravni manja nego u ravni (111).

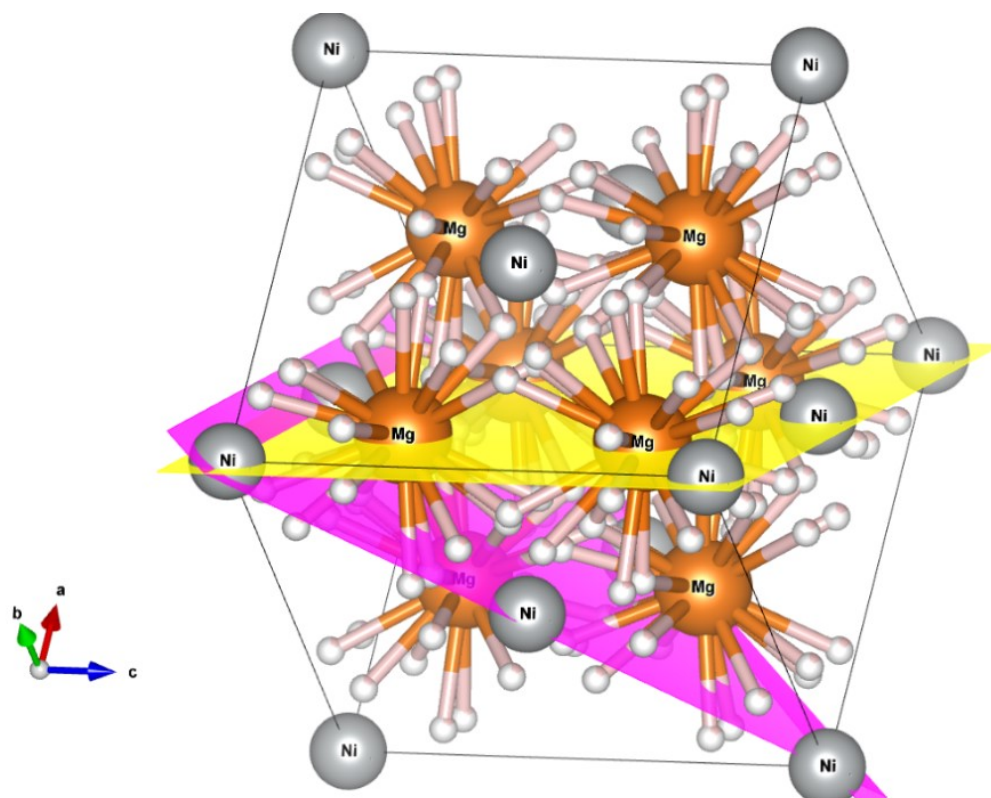
Analiziranjem FWHM maksimuma koji potiče od ravni (220) maksimuma uočava se rast a zatim i pad vrednosti u opsegu između $T=375$ °C i $T=425$ °C, insert gore levo slika 39. Sa druge strane, maksimum (111) dostiže određenu vrednost FWHM oko 330 °C koja ostaje konstantna do temperature od 425 °C, posle koje vrednost FWHM počinje da opada. Pretpostavlja se da ravan (111), prikaz dat na slici 40, koja sadrži samo Ni atome zadovoljava određenu veličinu kristalita i rast u toj preferentnoj ravni staje, dok se rast u ravni (220) i dalje menja. Promene u FWHM pokazane za ovu ravan mogu indicirati da dolazi uporedo do rasta u toj preferentnoj ravni, ali i do srastanja kristalita. Ovaj fenomen naziva se abnormalni rast. Abnormalni ili sekundarni rast se odvija kada dođe do saturacije u jednoj ravni i zrna počinju da rastu duž druge preferentne ravni konzumirajući tj. srastajući sa drugim manjim zrnima [189].



Slika 39. Difraktogrami prikupljeni *in situ* RSA metodom u temperaturskom opsegu $T=330\text{--}475$ °C sa prikazanim promenama u intezitetu (111) i (220) maksimuma u $2\theta=15\text{--}40$ °. Dva inserta sa leve strane pokazuju zavisnost FWHM oba maksimuma sa porastom temperature (gore) i promenu površine maksimuma sa zagrevanjem (dole)

Ceo proces uslovljen je temperaturom koja podstiče migraciju granica zrna i srastanje-koalescenciju zrna [190]. Bitno je istaći da (220) ravan ne predstavlja ravan preferentnog rasta u slučaju prahova, kao što je uočeno u tankim filmovima. Ovo je očekivano jer tanki filmovi usled sinteze pokazuju preferentni rast drugačiji nego što su kristaliti orijentisani kod na primer hidriranih prahova i nanoprahova kod kojih je odnos inteziteta (111) i (220)=2:1 dok je u ovom slučaju taj odnos 200:1. Tompson je tu pojavu objasnio kao posledicu promene u gustine energije naprezanja koja prati rast zrna. Abnormalni rast je praćen uticajem oslobođenog stresa prilikom rasta i migracija granica zrna, gde se favorizuje rast kristalita duž ravni sa niskim hkl indeksima, kao što je na primer (100) (ili u ovom slučaju (220), prikazana na slici 40 kod *fcc* rešetke [212]. Za izračunavanje odnosa upotrebljena je kristalografska kartica baze podataka (*Cambridge Structural Database* eng. – CSD) sa parametrima kubne rešetke Mg_2NiH_4 korišćene za fitovanje prethodno datih difraktograma.

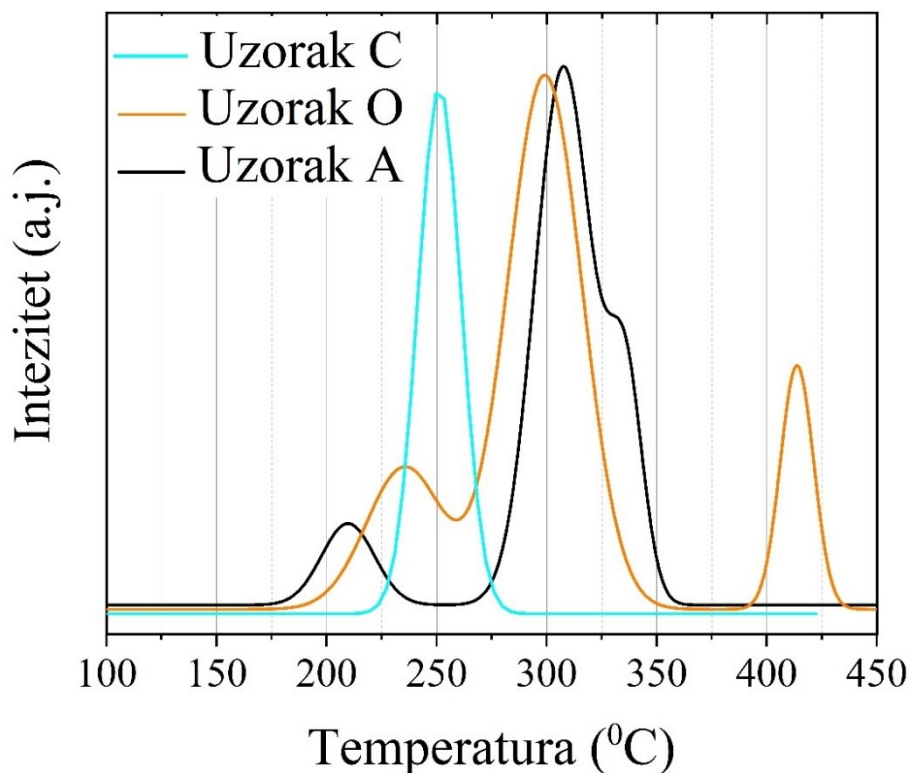
Poređenjem neto površina ovih maksimuma uočava se da površina, samim tim i intezitet, (220) maksimuma opada prva i to na $T=405$ °C, dok se ova promena u slučaju (111) odigrava na $T=425$ °C. Ukoliko se uspostavi veza između veličine kristalita i granice zrna može se postaviti hipoteza da zrna u kojima su kristaliti manji brže desorbuju, odnosno energetski su nestabilniji u odnosu na zrna koja imaju veće kristalite. Ovo ujedno označava da su kristaliti izloženiji većoj količini defekata kao što su nagomilani defekti u dve dimenzije (ND) (*stacking faults*, eng.), dislokacije i granice zrna (GZ) [188]–[190], [212].



Slika 40. Prikaz položaja atoma Mg, Ni i H određenih na osnovu CSD kartice i parametara rešetke datim u literaturi [119]. Ucertane su ravni od interesa odnosno one sa Milerovim indeksima (111) pink i (220) žute boje

Srastanjem kristalita odnosno zrna dolazi do smanjenja broja kristalita zarad onih veće veličine, i tom prilikom dolazi do promene koncentracije granica zrna. Međutim pokazano je da kod kristalita do 20 nm, granice zrna određuju svojstva tankih filmova na osnovu koncentracije granice zrna prisutnih u odnosu na veličinu kristalita i da se desorpcija vodonika zasigurno odvija putem „kanala“ granica zrna [15], [156], [157].

DSK spektri Mg-Ni-H tankih filmova prikazani su na slici 41. Spektar uzorka A pokazuje prisustvo više desorpcionih maksimuma. Desorpcija vodonika niskotemperaturskog (NT) maksimuma započinje već na 175 °C, dok je maksimum NT dat na $T_d(NT)=212$ °C. Ova temperatura je niža u odnosu na prethodno prijavljene temperature [113], [213]. Naime, ova temperatura se u mnogome poklapa sa temperaturom datom u radu Orima koji se bavi ispitivanjem jedne od međufaza Mg-Ni-H koja nema zadovoljen stehimetrijski odnos – $Mg_2NiH_{1.8}$. $Mg_2NiH_{1.8}$ predstavlja nesaturisani hidrid i sastoji se od kristalita $Mg_2NiH_{0.3}$, stoga nije vidljiva na difraktogramu kao nova kristalna struktura [116], [214].



Slika 41. Desorpcione krive Mg-Ni-H tankih filmova dobijene DSK metodom zagrevanjem uzoraka A, O i C brzinom od 5 °C/min

Pojava ove faze je zabeležena kod prahova kao i kod nereaktivno sintetisanih tankih filmova kod kojih se vodonični gas uvodi naknadno u metalni film i dolazi do formiranja ove hidridne faze na samom početku apsorpcije vodonika. Pri sintezi javlja se stanje „optičko crno“ pre nego što dođe do konverzije iz $Mg_2NiH_{1.8}$ u Mg_2NiH_4 i iz netransparentnog prelazi u transparentni film u vidljivom spektru [215]. Odsustvo $Mg_2NiH_{1.8}$ prilikom reaktivnog raspršivanja je očekivano shodno vrsti sinteze i prisutnom vodoniku tokom celog procesa. Takođe, ne postoji nijedan podatak o prisustvu ove faze u ispitivanim uzorcima A-C tankih filmovima u rezultatima dobijenih analizama RSA i *in situ* optičkom mikroskopijom.

Drugi maksimum, na višoj temperaturi (VT), ima početak desorpcije na 262 °C sa maksimumom $T_d(VT)=307$ °C. Ova temperatura je viša u odnosu na prahove Mg_2NiH_4 , gde je zabeležena temperatura od oko 250 °C [213]. VT maksimum poseduje i manji maksimum koji se pojavljuje u vidu „ramena“ na oko 330 °C. Ceo segment desorpcije koja se odigrava kao drugi korak iz uzorka A je uslovljen ponašanjem uzorka na nižoj temperaturi, do 250 °C. Mora se imati u vidu da se uzorak posle prvog koraka desorpcije, posle 250 °C, sastoji iz dve (ili više) faza koje će odrediti difuziju i/ili nukleaciju preostale Mg-Ni-H faze. Pri ovom objašnjenju prisustvo MgH_2 faze će biti zanemareno zarad lakše postavke i objašnjenja desorpcionog ponašanja i svojstava uzorka. Mg_2Ni ima katalitičke sposobnosti zbog prisustva samog Ni koji se smatra katalizatorom difuzije vodonika. U ovom slučaju novonastali nukleusi Mg_2Ni faze će omogućiti usmerenu difuziju vodonika usled razlike u količini vodonika kao i hemijskog potencijala ova dva jedinjenja. Može se očekivati da će taj proces odvući/omesti difuziju vodonika iz sistema, makar za kratak vremenski period. Ovo će prvenstveno uticati na kinetiku desorpcije. Zadržavanje vodonika u sistemu će ujedno biti uslovljeno i temperaturom sistema, i što uzorak dobija više energije, to će više vodonika biti otpušteno i usmeravano van uzorka. Ujedno, za celokupan proces mora se uzeti u razmatranje i veličinu kristalita, koja se menja pri procesu aniliranja i dovodi ka srastanju manjih zrna i migraciji granica. Ovo se smatra kompetativno u odnosu na proces desorpcije.

Desorpcija iz uzorka O se odvija nalik prethodnom uzorku A, kao višestepeni proces. VT maksimum se u ovom slučaju odigrava na nižoj temperaturi, na 299 °C umesto prethodno zabeleženih 307 °C, dok je početak NT maksimuma pomeren ka višim temperaturama, na $T=237$ °C. Sam proces potvrđuje malopre pomenutu tvrdnju da veličina zrna kompetativno utiče na mehanizam desorbovanja vodonika. Imajući u vidu da manja zrna bivaju okružena sa više granica što omogućava bržu desorpciju, srastanje dovodi takođe do zadržavanja granica po dubini kao što je Tompson pokazao na svom modelu abnormalnog rasta [189]. Migracijom granica zrna može doći i do preraspodele istih, i u tom slučaju defekti i granice ostaju gusto upakovane u većim zrnima. Pokazatelj da se sa promenom veličine zrna menja i mehanizam, potvrđuje odvajanje trećeg maksimuma „ramena“ pika za koji je otpuštanje vodonika u potpunosti određeno prisustvo prethodna dva maksimuma i veća količina Mg_2Ni faze. U oba uzorka prisutna je i monoklinična kristalna struktura koja pokazuje desorpciju na 245 °C u praškastim sistemima. Hipotetički posmatrano potencijalna desorpcija vodonika je moguća i iz ove faze iako je sa porastom temperature prioritet stavljen na transformaciju u visokotemperatursku kubnu, s obzirom da se to odvija na nižim temperaturama, 235 °C. Ovo nije isključeno ali sa eksperimentalne strane veoma slabo dokazivo u slučaju tankih filmova koji se pokazuju kao amorfni pri ispitivanju kristalne strukture.

Ukoliko bismo radi poređenja uzeli rezultate koje je Čermak prezentovao ispitivanjem folija i presovanog praha [78], određivanje koja od faza desorbuje se bazira isključivo na osnovu upoređivanja sa temperaturom transformacije niskotemperaturske (monoklinične) u visokotemperatursku (kubnu) fazu. Ukoliko se zabeležena temperatura desorpcije iz uzorka javlja ispod temperature transformacije $NT \rightarrow VT$ strukturu, onda je otpuštanje vodonika označeno da dolazi iz NT faze. Za poređenje su uzete temperature 235 °C [216] i 244 °C (na osnovu van Hoff jednačine na 1atm) [213]. Tanki filmovi imaju defektnu strukturu koja u svemu zavisi od načina sinteze, stoga nije moguće porediti i na isti način odrediti tačno iz koje od faza potiče vodonik. Na osnovu rezultata dobijenih DSK analizom može se razmatrati da prvi maksimum pripada desorpciji vodonika iz monoklinične dok je poreklo VT maksimuma, za oba slučaja uzorka A i uzorka O teže dokazivo.

Daljim razmatranjem termičkih svojstava kristalnog uzorka C, vidi se drugačiji mehanizam desorpcije. Potvrđen je jednostepeni proces sa početkom desorpcije na 220 °C, dok je maksimum dat na $T_d=250$ °C. Iako su obe kristalne strukture prisutne u uzorku C, pretpostavlja se da monoklinična struktura usled postojanja defekata koji dovode brže do nukleacije, u stvari započinje desorpciju koja je simultano praćena desorpcijom iz kubne strukture. *In situ* RSA daje uvid u prisutne kristalite različite veličine u uzorku C, tako da desorpcija iz manjih zrna otpočinje ranije (insert, slika 39). Veličina kristalita na osnovu TEM analize pokazuje da veličina spada u vrednosti ispod 20 nm koje Aleksejeva i Tran navode kao limitirajuću kritičnu veličinu zrna kada je difuzija strogo kontrolisana prisustvom granica zrna i defektnom strukturom [156], [157].

Tabela 12 prikazuje parametre i koeficijente dobijene analizom DSK spektara datih na slici 42. Fitovanjem maksimuma za svaki uzorak, izračunate su vrednosti prividne energije aktivacije E_a . Uzorak A ima manji set energija u odnosu na uzorak O. Primetna je promena prividne energije aktivacije kod NT maksimuma koji ima izrazito nisku energiju od oko 20 kJ/mol H_2 . Štaviše NT i VT maksimumima imaju niže energije nego što je pokazano u drugim sistemima. Ovo samo ukazuje koliko defekti i postojanje granica zrna koje imaju tunelirajući efekat mogu da dovedu do brže i povoljnije kinetike reakcije desorpcije. Razlika u energijama aktivacije NT maksimuma uzorka A i uzorka O objašnjava se srastanjem malih zrna gde je očekivano da granice zrna kao i defekti budu gusto upakovani u određenoj ravni. Smanjivanje energije aktivacije sa porastom temperature dovodi do usporavanja kinetike oslobađanja vodonika, što bi se moglo objasniti kompetativnim odnosom srastanja zrna paralelno uz migraciju defekata koji bi usmeravali vodonične jone van sistema.

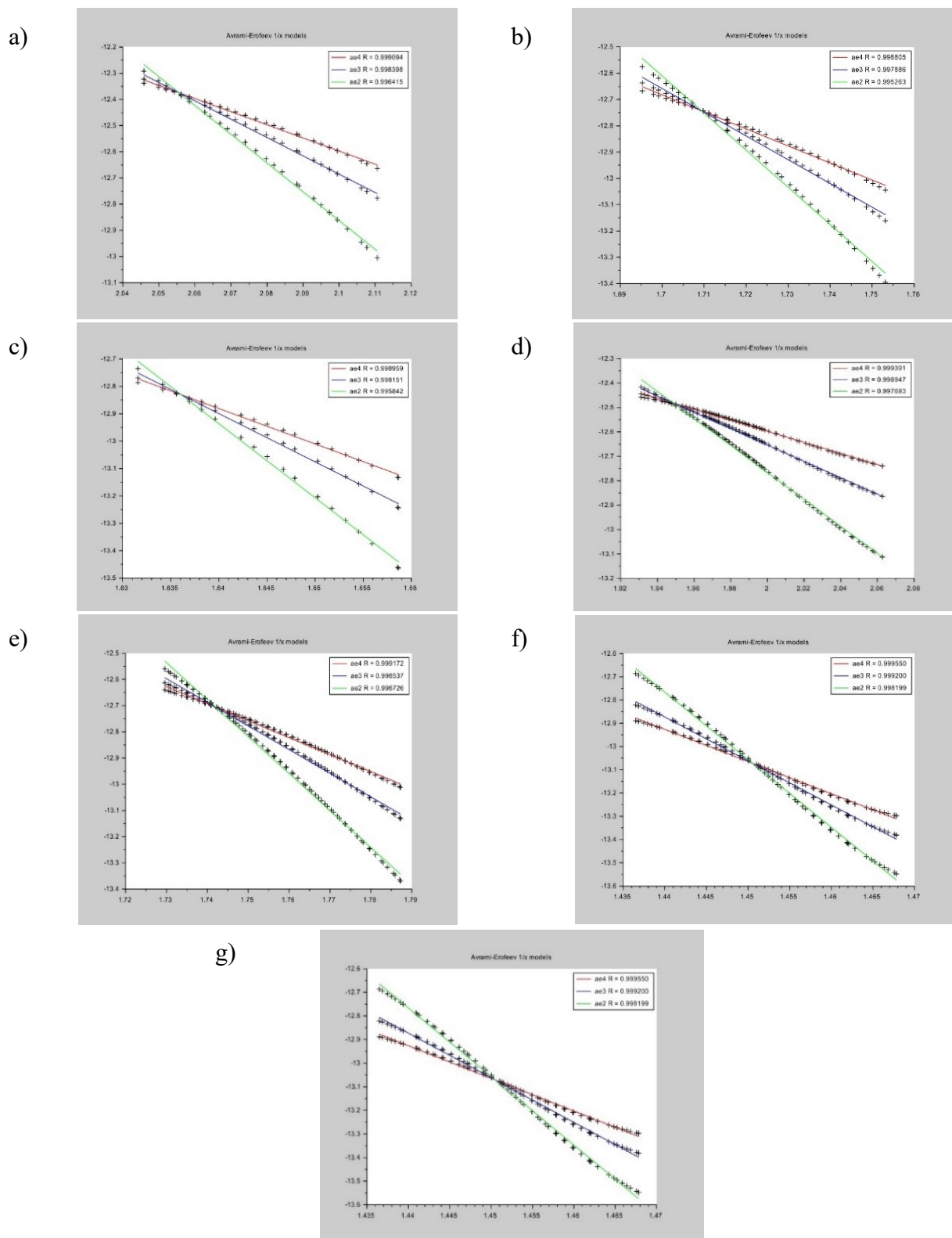
Tabela 12. Pregled podataka dobijenih DSK metodom sprovedenom na uzorcima A, O i C.

Uzorak	$T_d / ^\circ\text{C}$	E_a / kJmol^{-1}	Model	R^2
A (NT)	212	41,66	A4	0,998
A (VT)	307	53,87	A4	0,998
A („rame“)	330	107,35	A4	0,998
O (NT)	235	18,81	A4	0,999
O (VT)	299	53,92	A4	0,998
O („rame“)	425	114,96	A4	0,999
C	250	114,96	A4	0,999

Kako se koncentracija vodonika tokom desorpcije povećava u potpovršinskim slojevima, tako površina biva zasićenija i dolazi do odlaganja dalje desorpcije. Nakon porasta temperature, primetno je da E_a za VT pikove kod oba uzorka ostaje nepromenjena. Nasuprot prethodnom primeru, dva VT pika se javljaju na različitim temperaturama iako su energije aktivacije iste. Smanjenje temperature VT maksimuma u uzorku O ukoviruje se objašnjenje o značaju morfologije i strukture uzorka, i joni imaju dovoljno slobode da difunduju u više pravaca. Razlog za segregaciju „rame“ maksimuma je donekle teže uklopiti u hipotezu. Ukoliko bi od samog početka desorpcije veća količina hidrida ovog maksimuma prešla u metalnu fazu, razlika u potencijalu i katalitički efekat Ni bi trebalo pozitivno da utiču na desorpciju dovodeći do stapanja dva maksimuma u jedan VT.

Međutim ovde nije očigledan uticaj vučne sile, već se uočava da dolazi do odlaganja desorpcije. Ono što bi bilo adekvatno objašnjenje je prelazak zrna iz među- u unutar-zonski prostor i to dovodi do blokiranja zrna unutar veće zapremine. Nekoliko publikacija je posvećeno diskusiji teme o postojanju među- i unutar-zonskih regiona, ali tvrdnje su bazirane na hipotezama teško eksperimentalno dokazivim. Stoga, struktura i morfologija usled aniliranja, dovode do blokiranja i odlaganja desorpcije jednog dela hidrida usled potiskivanja nekih zrna u okolinu sa više zastupljenom metalnom fazom, koja ometa dalju difuziju vodonika iz sistema.

Uzorak C desorbuje u jednom koraku uslovljenim prethodno formiranom morfologijom, dok je većinski prisutna kubna struktura. Iako postoje dokazi da monoklinična faza i dalje postoji, ta zrna su veoma mala naspram ostalih koja su prisutna u ravnima (111) i (220). Desorpcija očigledno započinje iz ovih zrna. Iako su zrna sad veća i formirana, tako su i granice i defekti ustaljeni u zapremini i rezultuju da VT maksimum bude pomeren ka nižim temperaturama u odnosu na prethodne uzorke A i O. Desorpcija vodonika javlja se samo kao jedan maksimum i odvija se relativno brzo u odnosu na druge uzorke. Temperatura odgovara vrednosti datoj van Hofovom jednačinom za desorpciju vodonika na 1 atm [125].



Slika 42. Prikaz fitova dobijenih *Sci Lab* programom obradom neizotermalno prikupljenih krivih a) NT maksimuma uzorka A, b) VT maksimuma uzorka A, c) „rame“ maksimuma uzorka A, d) NT maksimuma uzorka O, e) VT maksimuma uzorka O i f) „rame“ maksimuma uzorka O, g) „rame“ maksimuma uzorka C

5. OPŠTA DISKUSIJA I UPOREDNI PRIKAZ REZULTATA

U disertaciji ispitivana su termička i optička svojstva tankih filmova baziranih na Mg, kao što su Mg-H i Mg-Ni-H sistemi. Sistemi sintetisani upotrebom RF reaktivnog magnetrosnog raspršivanja, analizirani su različitim metodama koja mogu biti primenjene na ispitivanje nanomaterijala. Ovo poglavlje disertacije bavi se diskusijom rezultata kao i poređenjem dva sistema. Upporedni prikaz termičkih svojstava sintetisanih materijala ispitivanih istom DSK metodom spregnutom sa masenim spektrometrom dat je u tabeli 13.

Tabela 13. Poređenje desorpcionih parametara Mg-baziranih tankih filmova ispitivanih neizotermalno. Brzina zagrevanja 5 °C/min

	$T_d / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJmol}^{-1} \text{H}_2$	Model
Mg-H _{nemod}	439	231	Avrami
Mg-H _{mod}	447	75	Avrami
Mg-Ni-H (uzorak A)	212/307/330	42/54/107	Avrami
Mg-Ni-H (uzorak O)	237/299/425	19/54/115	Avrami
Mg-Ni-H (uzorak C)	250	115	Avrami

Analizom Mg-H tankih filmova DSK metodom pokazano je da se proces desorpcije odvija u okviru jednog koraka, odnosno javlja se jedan maksimum sa zagrevanjem. Temperature u modifikovanom i nemodifikovanom uzorku se ne razlikuju znatno. Međutim, ispitivanjem E_a pokazano je da je prividna energija aktivacije koja prati proces desorpcije tri puta veća u nemodifikovanom uzorku. Ovim je pokazano da unošenjem defekata indukovanih jonskim bombardovanjem dolazi do smanjenja energije neophodne za aktiviranje reakcije otpuštanja vodonika iz sistema. Distribucija defekata u najvećoj meri raspoređena u prvoj trećini debljine filma, ima pozitivan efekat na kinetiku što je u saglasnosti sa prethodno objavljenim rezultatima o korelaciji defekata i promociji reakcije desorpcije. Ujedno, visoka stabilnost filma u odnosu na nanoprahove je i dalje prisutna i stoga se temperature desorpcije javljaju na višim temperaturama u oba uzorka. Nukleacija metalne faze odvija se pošto vodonikovi joni u potpunosti napuste kristalnu rešetku hidridne faze. Optička mikroskopija u sprezi sa temperatursko programiranom desorpcijom je pokazala da se desorpcija vodonika odvija putem nukleacije substehiometrijskih faza magnezijum hidrida. Ovim se dokazuje da proces desorpcije podrazumeva difuziju vodonika koja predvodi proces nukleaciju substehiometrijskih faza hidrida, nakon koje dolazi do nukleacije metane faze i rast nukleusa. Postojanje inkubacionog perioda, koji je kraći u slučaju modifikovanog uzorka u odnosu na nemodifikovani uzorak, dovodi do ubrzanja difuzije kao jednog od dominirajućeg stupnja s obzirom da je energija aktivacije manja. Defekti potpomažu difuziju i služe kao kanali gde vodonični joni uspešno i za kraće vreme napuštaju sistem. Veličina kristalita je veća kod modifikovanog uzorka, ali komparativno posmatrano defekti utiču na brzinu desorpcije i pospešuju sam proces, tako da porast kristalita usled segregacije indukovane deponovanom termalnom energijom, može da se reflektuje samo na stabilnost/ temperaturu desorpcije.

Termička svojstva Mg-Ni-H sistema pokazuju kompleksniju prirodu u odnosu na praškaste sisteme. Analizom snimljenih desorpcionih krivih utvrđeno je više stupnjeva u otpuštanju vodonika iz sistema. Proces otpuštanja vodonika kod uzorka A (uzorak koji nije bio podvrgnut termičkom tretmanu) odvija se preko dva desorpciona maksimuma, kao i jednog „ramena“ pripojenog drugom - visokotemperaturskom maksimumu. Slično ponašanje zabeleženo je i kod uzorka O (uzorak koji je podvrgnut samo jednom koraku aniliranja na $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$), pri čemu „rame“ maksimum postaje odvojen maksimum i javlja se na mnogo višim temperaturama. Nasuprot prethodnim uzorcima, uzorak C (materijal podvrgnut aniliranju na $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T=290\text{ }^{\circ}\text{C}$) pokazuje desorpcioni maksimum samo na jednoj temperaturi.

Dato Mg-Ni-H jedinjenje može se javiti u više polimorfa u zavisnosti od temperature na kojoj se sistem nalazi. U slučaju ispitivanih sistema obe strukture – monoklinična i kubna kristalna struktura, prisutne su na sobnoj temperaturi u uzorku C. Monoklinična struktura koja se još naziva i niskotemperaturska (NT) struktura prelazi u kubnu, visokotemperatursku (VT) strukturu sa porastom temperature. Kako uzorak A i uzorak O koji poseduju uređenje kratkog dometa, u cilju povećanja stabilnosti sproveden je neophodan proces aniliranja koji dovodi do transformacije iz NT u VT kristalnu strukturu. Međutim, nakon ovog tretmana deo kristalita zadržava monokliničnu strukturu. Monoklinična struktura pokazuje desorpcioni maksimum na nižoj temperaturi u odnosu na kubnu [213], ali ovo je moguće dostići u praškastim sistemima gde je prisutna repetabilna reverzibilnosti ovog fenomena. Kad se prah ohladi, kristalna struktura je monoklinična i stoga desorpcija može da se ispituje u zavisnosti od temperature. Monoklinična struktura koja je prisutna u uzorku A prelazi trajno u kubnu prilikom formiranja uzorka C, i ne može se sa sigurnošću potvrditi koliki je njihov odnos posle aniliranja.

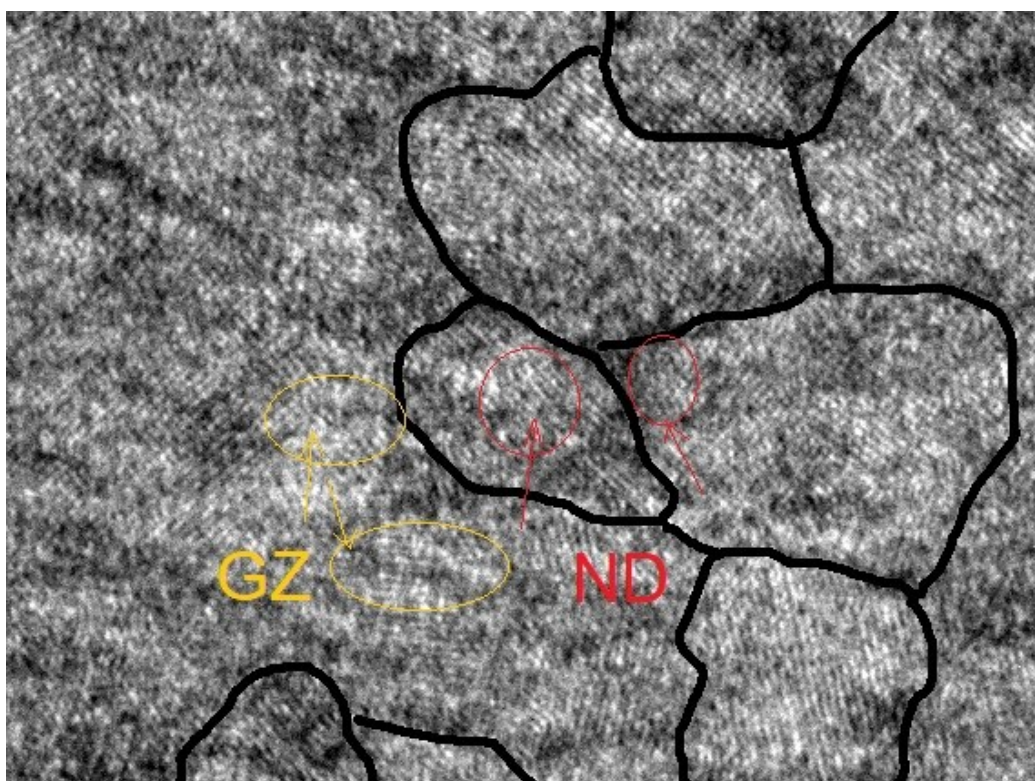
Aniliranje dovodi do porasta veličine kristalita sa 3-10 na 5-15 nm što je mala promena u poređenju sa transformacijom kroz koju prolazi Mg-H usled jonskog bombardovanja. Iako je zabeležen porast veličine kristalita, u slučaju Mg-H ne dolazi do direktno uočljive promene u temperaturama desorpcije. Aniliranje Mg-Ni-H dovodi do koalescencije, srastanja zrna i NT maksimum nestaje, dovodeći do formiranja samo jednostepenog otpuštanja vodonika.

Iznošenjem ovih poređenja dolazimo do zaključka da uloga veličina kristalita nije direktna i proporcionalno usmerena ka smanjenju temperature desorpcije, kao što je slučaj sa nanoprahovima. Očigledan uticaj termičkog tretmana nakon sinteze, kao i količina defekata prisutnih u sistemima potvrđuje da parametri strukture i promene u strukturi dovode do makroskopskih promena u sistemima, kao što su brzina i temperatura desorpcije i optičke osobine filmova. Data količina defekata pripisuje se takođe i prirodi i parametrima sinteze, koji u osnovi određuju parametre strukture ovih filmova. Sveukupni rezultati analiza tankih filmova odražavaju se u varijabilnosti svojstava tankih filmova istih sistema i poređenje sa literaturom biva otežano.

Sintetisani istom metodom, dva ispitivana sistema pokazuju drugačija termička svojstva usled zavisnost od sprovedenog aniliranja. Mg-H je aniliran u vakuumu kako bi se izbeglo izlaganje filma atmosferi i vlazi, pre nego što se poboljša stabilnost i relativno umanjni reaktivnost MgH_2 prema kiseoniku. Uspešna kristalizacija postiguta je posle 1,5 h, nasuprot Mg-Ni-H tankim filmovima za koje je bilo nemoguće u vakuumu dostići kristalnu strukturu detektovanu RSA analizom pod malim uglom. Stoga je aniliranje Mg-Ni-H izvedeno zagrevanjem uzorka u vazduhu na 1atm. Morfologija i mikrostruktura ovih filmova je drugačija, i može se reći da proizilazi kao rezultat različitih načina aniliranja obe vrste filmova. Tanki filmovi sintetisani reaktivnim magnetronskim raspršivanjem prikazani u ovoj disertaciji poseduju poroznu strukturu, i poređenjem TEM mikrografija dobijenih analizom nemodifikovanog Mg-H i neaniliranog odnosno aniliranog Mg-Ni-H uzorka, može se videti da je zastupljenost pora veća u Mg-Ni-H filmovima. Ovaj podatak se može objasniti dužim zagrevanjem Mg-H tankog filma na nižoj temperaturi u vakuumu, što je potencijalno uzrokovalo povoljnu okolinu za uklanjanje i/ ili migraciju defekata kao i granica zrna. Proces migracije granica zrna, kao i kristalizacija materijala zavise od parametara sprovedenog termičkog tretmana, naročito od temperature, ali i od pritiska koji određuje vučnu silu i utiče na kasnije formiranje slojeva tankog filma. Preferentne ravni rasta tankog filma određene su ovim parametrima i rezultuju usmerenom

promovisanom koalescencijom i migracijom defekata i granica zrna u tankom filmu. Di Stefano sa saradnicima je detaljno objasnio u svom istraživanju kako granice zrna utiču na difuziju vodonika [15]. Proračuni su sprovedeni na sistemu nikla i ujedno je potvrđen katalitički efekat nikla na vodonik. Uticaj granica zrna se takođe može primeniti na sistem Mg-Ni-H, gde promena iz monoklincične i/ ili kubne rešetke dovodi do formiranja heksagonalne Mg₂Ni pri desorpciji. Ovim se oslobađa prostor oko nikla koji poprima ulogu katalitičke pumpe potpomažući difuziju vodonika ka površini. Razlika između veličine rešetke kvantitativno utiče na difuziju vodonika. Osvrtom na *in situ* RSA difraktogram datim na slici 38, vidi se prisustvo različitih veličina kristalita sa različitim preferentnim ravnima. Prvi znaci desorpcije započinju na 405 °C i uočene su promene inteziteta i FWHM (220) maksimuma (slika 39 - umanjeni prikaz gore). Samim tim manji kristaliti počinju da desorbuju prvo, što dovodi do oslobađanja Ni u (220) ravni (slika 39) koji će katalitički uticati na dalju desorpciju.

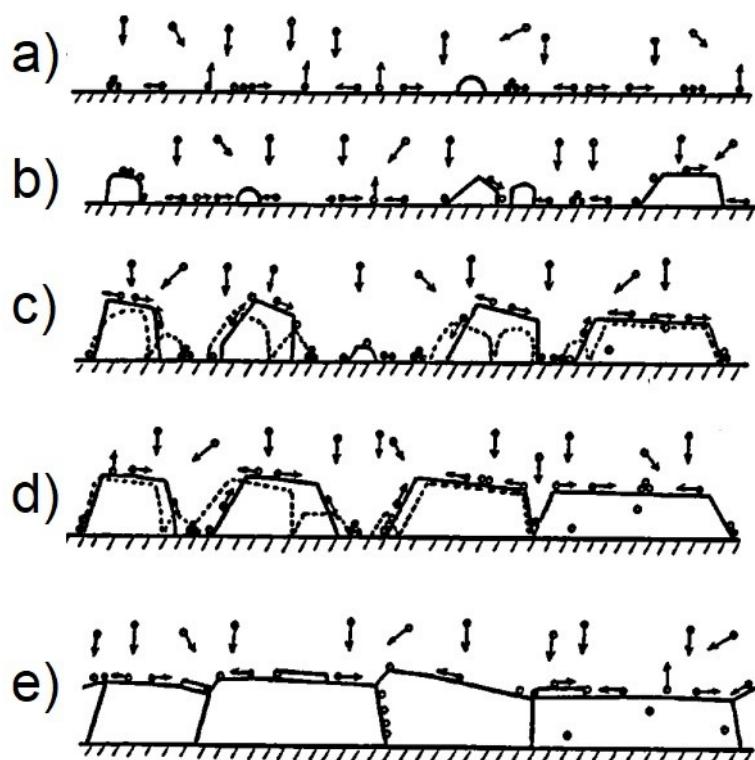
Veličina kristalita dobijena na osnovu TEM analize je 8 nm za nemodifikovani Mg-H, a 3-10 nm za uzorak A i 5-15 nm za uzorak C Mg-Ni-H sistema. Sva tri uzorka imaju veličinu kristalita koja spada u grupu gde granice zrna igraju bitnu ulogu u difuziji vodonika [156], [157]. Prisustvo izraženih granica zrna kao i nakupljenih defekata, uočenih na TEM mikrografijama (slika 43), su karakteristične za Mg-Ni-H filmove. Mg-H nemodifikovani sistem nije pokazao sličnu defektnu strukturu, što potvrđuje da je mikrostruktura sa određenim stepenom defektnosti uslovljena termičkim tretmanom. Rast filma sintetisanog tehnikom reaktivnog magnetronskog raspršivanja odvija se putem formiranja ostrva („island“ eng, ostrvo), kao što je dato na slici 44.



Slika 43. Prikaz granica zrna (GZ) i nagomilanih defekata (ND) na TEM mikrografiji uzorka C

Čopra [197] je detaljno obrazložio da prilikom nukleacije i ostrvskog rasta filma, prilikom zagrevanja dolazi do migracije jona i srastanja kristalita i potencijalnog formiranja sloja filma. Dakle, dolazi do unošenja nesavršenosti u strukturu tankog filma, pri čemu je stvaranje pora/ rupa potencijalni ishod. Ovom prilikom film ima tendenciju da formira celoviti sloj za koji je potrebna energija, odnosno toplota. Ovim se može pretpostaviti da prilikom aniliranja uzorka A dolazi do

delimičnog i/ ili potpunog stapanja ostrva nukleusa hidridne faze. Samim tim koncentracija zadržanih defekata je velika i izloženost visokom stepenu migracije granica zrna su proporcionalni toplotnoj energiji. Daljim zagrevanjem dolazi do sledećeg koraka ispravljanja nesavršenosti i defekata.



Slika 44. Shematski prikaz rasta polikristalnog filma: a) nukleacija, b) rast ostrva, c) sudaranje i srastanje, d) učvršćavanje (*coarsening*, eng.), e) formiranje polikristalnog filma i kanala koji dovode do razvoja kontinualne strukture i rast filma.

Dozvola za korišćenje i prevođenje slike dobijena od Elsevier-a. (Copyright (1995) with permission from Elsevier) [198]

Uticao na kristalnu strukturu kao i koncentracija ovih defekata odraziće se na optička svojstva poluprovodnih materijala kao što je slučaj sa ispitivanim sistemima u ovoj disertaciji. Pokazano je da prisustvo vakancija i defekata u kristalnoj strukturi dovodi do promene u energetskom procepu [85]. Takođe, Mg-H se može javiti i u drugim substehiometrijskim fazama tokom zagrevanja. Imajući to u vidu, praćenjem optičkih svojstava moguće je utvrditi transformaciju i otpuštanje vodoničnih jona putem promene energetskog procepa koji se odražava promenom boje u vidljivom spektru. Ovaj fenomen je potvrđen u slučaju Mg-H filmova na slici 22, za modifikovani i nedomodifikovani tanki film. DFT proračunima je uspostavljena veza između vakancija nastalih migriranjem vodoničnih jona i energije procepa [180].

Kao što se može primetiti na slikama 36-38, Mg-Ni-H sistem ne menja boju sa zagrevanjem tankog filma. Iako je promena boje uočena sa aniliranjem, korelacija ove promene sa otpuštanjem vodonika iz sistema nije uspostavljena. Dakle, promena boje koja se odigrava sa aniliranjem u vazduhu je posledica orijentacije $[NH_4]^{4-}$ kompleksa. Usled zagrevanja dolazi do promene položaja kompleksa u odnosu na Mg kao i postizanja većeg stepena rigidnosti veze Ni-H što je dato ispitivanjem vibracionih spektara IC metodom, slika 31 i tabela 11. Posmatranjem fotografija Mg-Ni-H filmova dobijenih *in situ* optičkom spektroskopijom, uočeno je odsustvo promene boje u

transmissionom spektru, a koja je vidljiva u slučaju Mg-H filmova. Ovim zaključujemo da ne dolazi do formiranja substehiometrijskim jedinjenja Mg_2NiH_{4-8} , već promena boje koju Mg-Ni-H sistem pokazuje, kao što su termohromni i fotohromni efekti, je posledica promene orijentacije kompleksa.

Fenomen reverzibilnog i repetabilnog termohromnog efekta objašnjen je položajem kompleksa i uticajem na vibracione i istežuće modove Ni-H veza. Sa svakim cikliranjem (zagrevanje/hlađenje) kristalnog uzorka, promena spektra je ista i prati istu ustaljenu zakonitost u zadatom materijalu. Ovaj efekat nije ispitivan na većim debljinama materijala, ali u datom slučaju ovaj efekat je stalan. Ujedno, uzorak je pokazao postojanje i fotohromnog efekta. Međutim, ovaj efekat je zavistan od veličine površine izložene sunčevoj svetlosti. Za manje površine moguće je postići reverzibilnost. Sa druge strane, ukoliko bi se površina izlaganja povećala, novonastala promena u materijalu bi bila stalna. Ovo označava da uneta energija dovodi do permanentne promene orijentacije kompleksa koja ostaje „zaključana“ u tom položaju.

Pozitivna strana izrade tankih filmova u odnosu na nanostrukturiranje praškastih sistema je brza sinteza i stabilnost filmova, kao i olakšana analiza materijala. Sa razvojem tehnologije, fokus karakterizacije materijala je stavljen na poboljšanje detekcionih limita instrumenata i mogućnosti ispitivanja nanomaterijala. Specifično postrojenje korišćeno za izradu ispitivanih tankih filmova u disertaciji, je namenjeno industrijskom korišćenju gde se sinteze tankih filmova vrše na velikim površinama supstrata za veoma kratak vremenski period. Takođe, ispitivanje ovih sistema otvara mogućnost da se isti sistemi mogu iskoristiti za sintezu prozora sa izmenjivim režimom rada. Čopra u svojoj knjizi navodi da inženjerstvo planiranja i modifikacije energetskog procepa predstavlja budućnost tankih filmova i proširenje primene istih, i ujedno se osvrće na kompleksnost uticaja spoljašnjih parametara na diktiranu nukleaciju tankih filmova [197]. Naime, ono što je zajedničko za nanomaterijale je utvrđena činjenica da smanjenje veličine čestica/ zrna dovodi do poboljšane efektivne difuzije vodonika i efekat je pripisan porastu gustini granica zrna [217]. Ono na šta je teško uticati i diktirati je količina i distribucija prisutnih granica zrna, kao i do kog stepena su termodinamička i kinetička svojstva materijala direktna posledica istih. Da bi se dobio sveukupan pregled difuzije vodonika u polikristalnom sistemu, neophodno je da se uključe i drugi aspekti odnosno parametri strukture kao što su veličina čestica, raspored i gustina granica zrna.

„Razumevanje mobilnosti granica zrna je klasični primer problematike u nauci materijala koja je po jednostavnosti na nivou razumevanja jednog studenta, ali ujedno izuzetno komplikovana za one koji bi želeli da odgonetnu svaki detalj u vezi sa tim“¹.

¹ Rollet AD., Gottstein G., Shvindlerman L., Molodov D., *Grain boundary mobility – a brief review*. Zeitschrift fur Metallkunde, 2004; 95 (4): 226-229.

6. ZAKLJUČAK

„Iako je uvek teško predvideti pravac kojim nauka ide, nisam previše optimističan u pogledu i mogućnosti razvoja hidrida koji će posedovati sve željene karakteristike“², bile su reči profesora Birnbauma u jednoj od svojih poslednjih izjava objavljenih 2005. godine. Istraživanja sprovedena u prethodnoj deceniji su dovele do pomeranja granica koje su bile poznate početkom 21. veka. Međutim, ono što se i dalje može okarakterisati kao neuspeh je odsustvo hidrida koji bi u potpunosti ispunjavao davno nametnute uslove. Stoga se može reći da je profesor Birnbaum ipak imao futuristički pogled na razvoj ovog dela nauke.

Hidridi na bazi magnezijuma kao potencijalni materijal za skladištenje vodonika su tema istraživanja ove doktorske disertacije. Ispitivanje materijala koji će imati zadovoljavajuću kinetiku i smanjenu termičku stabilnosti zarad očuvanja kapaciteta vodonika, bilo je bazirano na analizi tankih filmova na bazi magnezijuma –Mg-H i Mg-Ni-H. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti:

- Reaktivno magnetronsko raspršivanje predstavlja jedan od lakših načina izrade tankih filmova kontrolisane debljine i željenog sastava. Izradu je moguće sprovesti na različitim vrstama supstrata u kratkom vremenskom periodu.
- Jonsko bombardovanje i defekti indukovani u potpovršinskim slojevima Mg-H tankih filmova dovode do poboljšanja kinetike desorpcije vodonika.
- Termalna energija deponovana usled jonskog bombardovanja pored implementacije defekata dovodi do aglomeracije i porasta veličine zrna trajno menjajući morfologiju Mg-H tankog filma.
- Veličina kristalita predstavlja značajnu ulogu u procesu desorpcije slično kao u slučaju drugih nanosistema.
- Desorpcija vodonika iz Mg-H tankih filmova odvija se otpuštanjem vodonika iz nekoliko faza formirajući substehiometrijske forme $MgH_{2-\delta}$.
- Vakantni nivoi vodonika dovode do promene boje filma u vidljivom delu optičkog spektra.
- Tanki filmovi Mg-Ni-H imaju stabilnu strukturu sa prisutnom distribucijom pora po celoj zapremini filmova.
- Kristalna struktura je postignuta aniliranjem Mg-Ni-H tankih filmova na dve temperature nakon sinteze.
- Aniliranje utiče na strukturu i morfologiju filma koji se odražavaju na termička i optička svojstva Mg-Ni-H sistema.
- Parametri aniliranja utiču na migraciju defekata i granica zrna koji indirektno određuju dominirajuće stupnjeve u oslobađanju vodonika.
- Difuzija vodonika predstavlja bitan stupanj u oslobađanju vodonika i ovaj proces je uslovljen distribucijom i gustinom prisutnih defekata i granica zrna koje promovišu difuziju kroz sistem.
- Prisustvo viška Mg nije se odrazilo na termičke osobine Mg-Ni-H sistema.

² H. K. Birnbaum, “Fueling the ‘Freedom Car,’” Materials Today, vol. 8, no. 2, p. 64, Feb-2005

Rezultati izloženi u ovoj doktorskoj disertaciji pokazali su kako se tanki filmovi mogu iskoristiti za skladištenje vodnika. Dokazan je uticaj parametara strukture na desorpcione i optičke karakteristike ispitivanih filmova. Na osnovu dobijenih rezultata sprovedenih analiza došlo se i do zaključka kako ispitivane promene optičkih svojstava i prikazani fenomeni otvaraju mogućnost manipulacije ovih sistema u primeni prozora sa izmenjivim režimom rada ili kao senzori. S obzirom da promena u količini vodonika dovodi do promene optičkog odgovora materijala, variranjem stehiometrije jedinjenja i kontrolisanjem nukleacije faza može se potencijalno formirati materijal koji ima adekvatnije osobine od ispitanih.

7. LITERATURA

- [1] V. A. Blagojević, D. G. Minić, J. Grbović Novaković, and D. M. Minić, “Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives,” 2012.
- [2] V. A. Yartys *et al.*, “Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 15, pp. 7809–7859, Mar. 2019.
- [3] J. Huot, G. Liang, and R. Schulz, “Mechanically alloyed metal hydride systems,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 72, no. 2, pp. 187–195, 2001.
- [4] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, “Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride,” *J. Alloys Compd.*, vol. 293–295, pp. 495–500, Dec. 1999.
- [5] W. Grochala and P. P. Edwards, “Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen.,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. p1283-1315, 2004.
- [6] R. Floriano, D. R. Leiva, S. Deledda, B. C. Hauback, and W. J. Botta, “Nanostructured MgH₂ obtained by cold rolling combined with short-time high-energy ball milling,” *Mater. Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 158–163, 2013.
- [7] J. J. Reilly and R. H. J. Wiswall, “The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄,” *Inorg. Chem.*, vol. 7, pp. 2254–2256, 1968.
- [8] R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. Springer Science+Business Media, New York, 2009.
- [9] J. J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, and M. Gubelmann, “Dimagnesium iron(II) hydride, Mg₂FeH₆, containing octahedral FeH₆⁴⁻ anions,” *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 13, pp. 1953–1957, 1984.
- [10] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [11] A. Zuttel, “Materials for hydrogen storage,” *Mater. Today*, no. September, pp. 24–33, 2003.
- [12] V. Mehta and J. S. Cooper, “Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing,” *J. Power Sources*, vol. 114, no. 1, pp. 32–53, 2003.
- [13] J. C. Crivello *et al.*, “Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 2, pp. 1–20, 2016.
- [14] M. Fichtner, “Nanoconfinement effects in energy storage materials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 48, pp. 21186–21195, 2011.
- [15] D. Di Stefano, M. Mrovec, and C. Elsässer, “First-principles investigation of hydrogen trapping and diffusion at grain boundaries in nickel,” *Acta Mater.*, vol. 98, pp. 306–312, 2015.
- [16] S. Isobe, A. Ono, H. Yao, Y. Wang, N. Hashimoto, and S. Ohnuki, “Study on reaction mechanism of dehydrogenation of magnesium hydride by in situ transmission electron microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 223109, pp. 1–3, 2010.
- [17] F. Leardini, J. R. Ares, J. Bodega, J. F. Fernández, I. J. Ferrer, and C. Sánchez, “Reaction pathways for hydrogen desorption from magnesium hydride/hydroxide composites: bulk and interface effects.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 3, pp. 572–577, 2010.
- [18] A. Baran and M. Polański, “Magnesium-based materials for hydrogen storage-A scope review,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 18, 2020.
- [19] K.-F. Aguey-Zinsou and J.-R. Ares-Fernández, “Hydrogen in magnesium: new perspectives

toward functional stores,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 5, p. 526, 2010.

- [20] J. E. Lennard-Jones, “Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 28, pp. 333–359, 1932.
- [21] A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach (Eds), *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2008.
- [22] L. Schlapbach and A. Züttel, “Hydrogen-storage Materials for Mobile Applications,” *Nature*, vol. 414, pp. 353–358, 2001.
- [23] L. Marinescu-Pasoi, U. Behrens, G. Langer, W. Gramatte, A. K. Rastogi, and R. E. Schmitt, “Hydrogen metal hydride storage with integrated catalytic recombiner for mobile application,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 16, no. 6, pp. 407–412, 1991.
- [24] B. Bogdanović *et al.*, “Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 282, no. 1–2, pp. 84–92, 1999.
- [25] I. V. Drozdov, R. Vaßen, and D. Stöver, “Modelling and evaluation of hydrogen desorption kinetics controlled by surface reaction and bulk diffusion for magnesium hydride,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 7, pp. 5363–5371, 2015.
- [26] E. Fromm, *Kinetics of metal-gas interactions at low temperatures; hydriding, oxidation, poisoning*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [27] R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for hydrogen storage*. New York: Springer Science+Business Media, 2009.
- [28] X. Yao and G. Lu, “Magnesium-based materials for hydrogen storage: Recent advances and future perspectives,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 53, no. 16, pp. 2421–2431, 2008.
- [29] A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Strom-Olsen, “Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni,” *J. Alloys Compd.*, vol. 289, pp. 197–206, 1999.
- [30] U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schüth, “Chemical and physical solutions for hydrogen storage,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 36, pp. 6608–6630, 2009.
- [31] I. P. Jain, C. Lal, and A. Jain, “Hydrogen storage in Mg: A most promising material,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5133–5144, 2010.
- [32] R. R. Shahi, A. P. Tiwari, M. A. Shaz, and O. N. Srivastava, “Studies on de / rehydrogenation characteristics of nanocrystalline MgH₂ co-catalyzed with Ti, Fe and Ni,” vol. 8, pp. 4–10, 2013.
- [33] Y. Jia, C. Sun, S. Shen, J. Zou, S. S. Mao, and X. Yao, “Combination of nanosizing and interfacial effect: Future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 44, pp. 289–303, 2015.
- [34] N. V. Mushnikov *et al.*, “Kinetics of interaction of Mg-based mechanically activated alloys with hydrogen,” *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 102, no. 4, pp. 421–431, 2006.
- [35] A. S. Pedersen, K. Jensen, B. Larsen, and B. Vigeholm, “The formation of hydride in pure magnesium foils,” *J. Less-Common Met.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 31–40, Mar. 1987.
- [36] F. C. Gennari, F. J. Castro, and G. Urretavizcaya, “Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 321, no. 1, pp. 46–53, 2001.
- [37] R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, “Particle size, grain size and γ -MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3856–3865, Aug. 2006.
- [38] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp.

1–184, 2001.

- [39] G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, “Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents,” *J. Alloys Compd.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 249–255, 2006.
- [40] R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, and Y. Zhu, “Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Year Later,” *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 68, no. 4, pp. 1216–1226, 2016.
- [41] J. Lang and J. Huot, “A new approach to the processing of metal hydrides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 18–22, 2011.
- [42] K. F. Aguey-Zinsou, J. R. Ares Fernandez, T. Klassen, and R. Bormann, “Effect of Nb₂O₅ on MgH₂ properties during mechanical milling,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 13, pp. 2400–2407, 2007.
- [43] W. Oelerich, T. Klassen, and R. Bormann, “Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials,” *J. Alloys Compd.*, vol. 315, no. 1–2, pp. 237–242, 2001.
- [44] P. Jain, A. Jain, D. Vyas, R. Verma, S. a. Khan, and I. P. Jain, “The effects of Ni and Mg₂Ni interlayer on hydrogenation properties of Pd sandwiched Mg films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 2105–2110, 2011.
- [45] Z. S. Wronski, G. J. C. Carpenter, T. Czujko, and R. a. Varin, “A new nanonickel catalyst for hydrogen storage in solid-state magnesium hydrides,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 1159–1166, 2011.
- [46] R. A. Varin, T. Czujko, E. B. Wasmund, and Z. S. Wronski, “Hydrogen desorption properties of MgH₂ nanocomposites with nano-oxides and Inco micrometric- and nanometric-Ni,” *J. Alloys Compd.*, vol. 446–447, pp. 63–66, Oct. 2007.
- [47] S. Kurko *et al.*, “Hydrogen storage properties of MgH₂ mechanically milled with α and β SiC,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 549–554, 2011.
- [48] J. Gulicovski *et al.*, “Influence of vacant CeO₂ nanostructured ceramics on MgH₂ hydrogen desorption properties,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1181–1186, 2012.
- [49] I. Milanović *et al.*, “Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂–TiB₂–SiC composites,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4399–4405, 2013.
- [50] S. Milošević *et al.*, “Influence of VO₂ nanostructured ceramics on hydrogen desorption properties from magnesium hydride,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 51–56, 2013.
- [51] A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Ström-Olsen, “Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage,” *J. Alloys Compd.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 217–225, 1999.
- [52] W. Lohstroh and M. Fichtner, “Reaction steps in the Li-Mg-N-H hydrogen storage system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 446–447, pp. 332–335, 2007.
- [53] M. Fichtner, “Properties of nanoscale metal hydrides,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 20, 2009.
- [54] Z. Zhao-Karger, R. Witter, E. G. Bardají, D. Wang, D. Cossement, and M. Fichtner, “Influence of nanoconfinement on reaction pathways of complex metal hydrides,” *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 731–737, 2012.
- [55] V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, and G. Chen, “Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 31, no. 6–7, pp. 637–663, May 2007.
- [56] R. A. Varin, T. Czujko, C. Chiu, and Z. Wronski, “Particle size effects on the desorption

- properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM),” *J. Alloys Compd.*, vol. 424, no. 1–2, pp. 356–364, Nov. 2006.
- [57] J. R. Ares *et al.*, “Hydrogen desorption in nanocrystalline MgH₂ thin films at room temperature,” *J. Alloys Compd.*, vol. 495, no. 2, pp. 650–654, 2010.
- [58] G. Wu, J. Zhang, Q. Li, Y. Wu, K. Chou, and X. Bao, “Dehydrogenation kinetics of magnesium hydride investigated by DFT and experiment,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 1 SUPPL., pp. S144–S149, 2010.
- [59] a. J. Du, S. C. Smith, X. D. Yao, and G. Q. Lu, “Ab initio studies of hydrogen desorption from low index magnesium hydride surface,” *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 9, pp. 1854–1859, 2006.
- [60] M. Tsuda, W. A. Diño, H. Nakanishi, and H. Kasai, “Ab initio study of H₂ desorption from magnesium hydride MgH₂ cluster,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 73, no. 10, pp. 2628–2630, 2004.
- [61] E. N. Koukaras, A. D. Zdetsis, and M. M. Sigalas, “Ab initio study of magnesium and magnesium hydride nanoclusters and nanocrystals: Examining optimal structures and compositions for efficient hydrogen storage,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 38, pp. 15914–15922, 2012.
- [62] R. W. P. Wagemans, J. H. Van Lenthe, P. E. De Jongh, a. J. Van Dillen, and K. P. De Jong, “Hydrogen storage in magnesium clusters: Quantum chemical study,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 47, pp. 16675–16680, 2005.
- [63] J. R. Ares-Fernández and K. F. Aguey-Zinsou, “Superior MgH₂ kinetics with MgO addition: A tribological effect,” *Catalysts*, vol. 2, no. 3, pp. 330–343, 2012.
- [64] K. C. Kim, B. Dai, J. Karl Johnson, and D. S. Sholl, “Assessing nanoparticle size effects on metal hydride thermodynamics using the Wulff construction,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 20, 2009.
- [65] V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, and G. Chen, “Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 31, no. 6–7, pp. 637–663, May 2007.
- [66] J. J. Liang and W. C. P. Kung, “Confinement of Mg-MgH₂ systems into carbon nanotubes changes hydrogen sorption energetics,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 38, pp. 17837–17841, 2005.
- [67] L. Pasquini, “The Effects of Nanostructure on the Hydrogen Sorption Properties of Magnesium-Based Metallic Compounds : A Review,” 2018.
- [68] M. Paskevicius, D. a. Sheppard, and C. E. Buckley, “Thermodynamic changes in mechanochemically synthesized magnesium hydride nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 14, pp. 5077–5083, 2010.
- [69] H. Shao, Y. Wang, H. Xu, and X. Li, “Hydrogen storage properties of magnesium ultrafine particles prepared by hydrogen plasma-metal reaction,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 110, no. 2, pp. 221–226, 2004.
- [70] J. F. Fernández and C. R. Sánchez, “Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium,” *J. Alloys Compd.*, vol. 340, no. 1–2, pp. 189–198, 2002.
- [71] A. S. Pedersen, K. Jensen, B. Larsen, and B. Vigeholm, “The formation of hydride in pure magnesium foils,” *J. Less-Common Met.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 31–40, Mar. 1987.
- [72] D. S. Sholl, “Using density functional theory to study hydrogen diffusion in metals: A brief overview,” *J. Alloys Compd.*, vol. 446–447, pp. 462–468, 2007.
- [73] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, and E. Fromm, “Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 238, no. 1–2, pp. 193–201, 1996.

- [74] K. C. Chou, Q. Li, Q. Lin, L. J. Jiang, and K. Di Xu, "Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 3, pp. 301–309, 2005.
- [75] O. Friedrichs *et al.*, "Chemical and microstructural study of the oxygen passivation behaviour of nanocrystalline Mg and MgH₂," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 6, pp. 2334–2345, 2006.
- [76] A. Borgschulte, M. Biemann, A. Züttel, G. Barkhordarian, M. Dornheim, and R. Bormann, "Hydrogen dissociation on oxide covered MgH₂ by catalytically active vacancies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 8, pp. 2377–2384, 2008.
- [77] C. Nishimura, M. Komaki, and M. Amano, "Hydrogen permeation through magnesium," *J. Alloys Compd.*, vol. 293, pp. 329–333, 1999.
- [78] J. Čermák and L. Král, "Hydrogen diffusion in Mg-H and Mg-Ni-H alloys," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 12, pp. 2677–2686, 2008.
- [79] H. G. Schimmel, G. J. Kearley, J. Huot, and F. M. Mulder, "Hydrogen diffusion in magnesium metal (α phase) studied by ab initio computer simulations," *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, no. SPEC. ISS., pp. 235–237, 2005.
- [80] A. S. Gangrade, A. A. Varma, N. K. Gor, S. Shrinivasan, and S. S. V. Tatiparti, "The dehydrogenation mechanism during the incubation period in nanocrystalline MgH₂," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 9, pp. 6677–6687, 2017.
- [81] J. Huot, *Enhancing Hydrogen Storage Properties of Metal Hybrids*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [82] A. Pundt and R. Kirchheim, "HYDROGEN IN METALS: Microstructural Aspects," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 36, no. 1, pp. 555–608, Aug. 2006.
- [83] N. S. Norberg, T. S. Arthur, S. J. Fredrick, and A. L. Prieto, "Size-dependent hydrogen storage properties of Mg nanocrystals prepared from solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 28, pp. 10679–10681, 2011.
- [84] M. Danaie, S. X. Tao, P. Kalisvaart, and D. Mitlin, "Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) powder," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 3162–3172, 2010.
- [85] T. Nishiue, Y. Kaneno, H. Inoue, and T. Takasugi, "The effect of lattice defects on hydrogen thermal desorption of cathodically charged Co₃Ti," *Intermetallics*, vol. 11, no. 8, pp. 817–823, 2003.
- [86] A. Borgschulte, U. Bösenberg, G. Barkhordarian, M. Dornheim, and R. Bormann, "Enhanced hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized MgH₂- δ ," *Catal. Today*, vol. 120, pp. 262–269, 2007.
- [87] H. G. Schimmel, J. Huot, L. C. Chapon, F. D. Tichelaar, and F. M. Mulder, "Hydrogen cycling of niobium and vanadium catalyzed nanostructured magnesium," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 41, pp. 14348–14354, 2005.
- [88] M. Nastasi and J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. 2006.
- [89] L. Matović *et al.*, "Assessment of changes in desorption mechanism of MgH₂ after ion bombardment induced destabilization," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6727–6732, 2012.
- [90] S. Kurko *et al.*, "Changes in kinetic parameters of decomposition of MgH₂ destabilized by irradiation with C²⁺ ions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 27, pp. 12199–12206, 2013.
- [91] L. Matović *et al.*, "Structural destabilisation of MgH₂ obtained by heavy ion irradiation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 17, pp. 7275–7282, 2009.

- [92] R. A. Varin, T. Czujko, E. B. Wasmund, and Z. S. Wronski, "Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM)," *J. Alloys Compd.*, vol. 432, no. 1–2, pp. 217–231, Apr. 2007.
- [93] A. Khawam and D. R. Flanagan, "Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 35, pp. 17315–17328, 2006.
- [94] G. Ruitenbergh, E. Woldt, and a. K. Petford-Long, "Comparing the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equations for isothermal and linear heating conditions," *Thermochim. Acta*, vol. 378, pp. 97–105, 2001.
- [95] E. Woldt, "The relationship between isothermal and non-isothermal description of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov kinetics," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, no. 4, pp. 521–527, 1992.
- [96] P. S. Rudman, "Hydriding and dehydriding kinetics," *J. Less Common Met.*, vol. 89, pp. 93–110, 1983.
- [97] P. S. Rudman, "Hydrogen-diffusion-rate-limited hydriding and dehydriding kinetics," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 11, pp. 7195–7199, 1979.
- [98] N. Bazzanella, R. Checchetto, and A. Miotello, "Catalytic effect on hydrogen desorption in Nb-doped microcrystalline MgH₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 22, pp. 5212–5214, 2004.
- [99] G. Friedlmeier and M. Groll, "Experimental analysis and modelling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg," *J. Alloys Compd.*, vol. 253–254, pp. 550–555, 1997.
- [100] G. Liang, J. Huot, S. Boily, a. Van Neste, and R. Schulz, "Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite," *J. Alloys Compd.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 295–299, 1999.
- [101] G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, "Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg," *J. Alloys Compd.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 242–246, Feb. 2004.
- [102] A. Patah, A. Takasaki, and J. S. Szmyd, "Influence of multiple oxide (Cr₂O₃/Nb₂O₅) addition on the sorption kinetics of MgH₂," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 7, pp. 3032–3037, 2009.
- [103] D. L. Croston, D. M. Grant, and G. S. Walker, "The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH₂," *J. Alloys Compd.*, vol. 492, no. 1–2, pp. 251–258, 2010.
- [104] N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, "Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH₂ prepared by mechanical milling," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 7188–7194, 2005.
- [105] T. Jensen *et al.*, "Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2052–2062, Nov. 2006.
- [106] T. Sadhasivam *et al.*, "Effects of nano size mischmetal and its oxide on improving the hydrogen sorption behaviour of MgH₂," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 18, pp. 7353–7362, Jun. 2013.
- [107] R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, "Thermal stability of Vale Inco nanonometric nickel as a catalytic additive for magnesium hydride (MgH₂)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 20, pp. 8603–8610, Oct. 2009.
- [108] N. Takeichi, Y. Sakaida, T. Kiyobayashi, and H. T. Takeshita, "Hydrogen Absorption and Desorption Behavior of Magnesium Hydride : Incubation Period and Reaction Mechanism," *Mater. Trans.*, vol. 55, no. 8, pp. 1161–1167, 2014.

- [109] M. Barawi *et al.*, “Thermal decomposition of non-catalysed MgH₂ films,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 18, pp. 9865–9870, 2014.
- [110] N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, “Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH₂ prepared by ball milling,” *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, no. SPEC. ISS., pp. 716–719, 2005.
- [111] P. Tessier and E. Akiba, “Decomposition of nickel-doped magnesium hydride prepared by reactive mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 302, no. 1–2, pp. 215–217, Apr. 2000.
- [112] J. J. Reilly, R. H. J. Wiswall, and K. C. Hoffman, “Metal hydrides as a source of hydrogen fuel,” *160th Natl. Meet. Am. Chem. Soc.*, pp. 10–21, 1970.
- [113] A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Ström-Olsen, “Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni,” *J. Alloys Compd.*, vol. 289, no. 1–2, pp. 197–206, 1999.
- [114] P. Wei *et al.*, “Intrinsic alterations in the hydrogen desorption of Mg₂NiH₄ by solid dissolution of titanium,” *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 25, pp. 8418–8426, 2018.
- [115] H. Fujii, S. Orimo, and K. Ikeda, “Cooperative hydriding properties in a nanostructured Mg₂Ni–H system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 253–254, pp. 80–83, 1997.
- [116] S. Orimo and H. Fujii, “Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of Mg–Ni alloys: a review,” *Intermetallics*, vol. 6, no. 3, pp. 185–192, 1998.
- [117] R. Martínez-Coronado, M. Retuerto, and J. A. Alonso, “Simplified mechano-synthesis procedure of Mg₂NiH₄,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 5, pp. 4188–4193, Mar. 2012.
- [118] A. Montone *et al.*, “Nano-micro MgH₂ - Mg₂ NiH₄ composites: Tailoring a multichannel system with selected hydrogen sorption properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2926–2934, 2007.
- [119] Z. Gavra, M. H. Mintz, G. Kimmel, and Z. Hadari, “Allotropic Transitions of Mg₂NiH₄,” *Inorg. Chem.*, vol. 18, no. 255315, pp. 3595–3597, 1979.
- [120] P. Zolliker, K. Yvon, J. D. Jorgensen, and F. J. Rotella, “Structural Studies of the Hydrogen Storage Material Mg₂NiH₄. 2. Monoclinic Low-Temperature Structure,” *Inorg. Chem.*, vol. 25, no. m, pp. 3590–3593, 1986.
- [121] S. Hayashi, “Distribution and dynamics of hydrogen in the low-temperature phase of Mg₂NiH₄ studied by solid-state NMR,” *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 8, pp. 2238–2242, 2002.
- [122] H. Blomqvist, D. Noréus, O. Babushkin, F. Nion, and E. Vourinen, “Structure and resistivity correlations in Mg₂NiH₄ studied with in situ X-ray diffraction,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 22, pp. 1487–1489, 2003.
- [123] H. Blomqvist and D. Noréus, “Mechanically reversible conductor–insulator transition in Mg₂NiH₄,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 8, pp. 5141–5148, 2002.
- [124] G. N. Garcia, J. P. Abriata, and J. O. Sofo, “Calculation of the electronic and structural properties of cubic Mg₂NiH₄,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 18, pp. 11746–11754, 1999.
- [125] S. Orimo, K. Ikeda, H. Fuji, Y. Fujikawa, Y. Kitano, and K. Yamamoto, “Structural and hydriding properties of the Mg–Ni–H system with nano- and/or amorphous structures,” *Acta Mater.*, vol. 45, no. 6, pp. 2271–2278, 1997.
- [126] H. Shao, G. Xin, X. Li, and E. Akiba, “Thermodynamic property study of nanostructured Mg–H, Mg–Ni–H, and Mg–Cu–H systems by high pressure DSC method,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–23, 2013.
- [127] M. Polanski *et al.*, “Mg₂NiH₄ synthesis and decomposition reactions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 10, pp. 4003–4010, 2013.

- [128] R. Martínez-Coronado, M. Retuerto, and J. a. Alonso, “Simplified mechano-synthesis procedure of Mg₂NiH₄,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 5, pp. 4188–4193, 2012.
- [129] C. Y. Chen, H. L. Chen, Y. Q. Ma, and J. Liu, “Hydrogen desorption kinetics mechanism of Mg-Ni hydride under isothermal and non-isothermal conditions,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 26, no. 1, pp. 160–166, 2016.
- [130] W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, J. L. M. van Mechelen, H. Schreuders, B. Dam, and R. Griessen, “The dielectric function of Mgy NiH_x thin films ($2 \leq y \leq 10$),” *J. Alloys Compd.*, vol. 430, no. 1–2, pp. 13–18, 2007.
- [131] J. L. M. Van Mechelen *et al.*, “Mg-Ni-H films as selective coatings: Tunable reflectance by layered hydrogenation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 18, pp. 3651–3653, 2004.
- [132] M. Lelis *et al.*, “A mechanically switchable metal – insulator transition in Mg₂NiH₄ discovers a strain sensitive , nanoscale modulated resistivity connected to a stacking fault,” vol. 496, pp. 81–86, 2010.
- [133] J. Isidorsson, I. a. M. E. Giebels, R. Griessen, and M. Di Vece, “Tunable reflectance Mg–Ni–H films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 13, p. 2305, 2002.
- [134] T. Mongstad *et al.*, “MgyNi_{1–y}(H_x) thin films deposited by magnetron co-sputtering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 527, pp. 76–83, 2012.
- [135] J. N. Huiberts *et al.*, “Yttrium and lanthanu, hydride films with switchable optical properties,” *Nature*, vol. 380, pp. 231–234, 1996.
- [136] J. Qu, Y. Wang, L. Xie, J. Zheng, Y. Liu, and X. Li, “Superior hydrogen absorption and desorption behavior of Mg thin films,” *J. Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 515–520, 2009.
- [137] M. Pasturel *et al.*, “Hydrogen absorption kinetics and optical properties of Pd-doped Mg thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 023515, 2006.
- [138] D. M. Borsa *et al.*, “Structural, optical, and electrical properties of MgyTi_{1–y}H_x thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 20, pp. 205408–1, 2007.
- [139] T. Mongstad, C. Platzer-Bjorkman, S. Z. Karazhanov, A. Holt, J. P. Maehlen, and B. C. Hauback, “Transparent yttrium hydride thin films prepared by reactive sputtering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. SUPPL. 2, pp. S812–S816, 2011.
- [140] R. Gremaud *et al.*, “Hydrogenography of MgyNi_{1–y}H_x gradient thin films: Interplay between the thermodynamics and kinetics of hydrogenation,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 2, pp. 658–668, Jan. 2010.
- [141] J. R. Ares *et al.*, “Hydrogen desorption in nanocrystalline MgH₂ thin films at room temperature,” *J. Alloys Compd.*, vol. 495, no. 2, pp. 650–654, 2010.
- [142] Y. Pivak, H. Schreuders, and B. Dam, “Thermodynamic Properties, Hysteresis Behavior and Stress-Strain Analysis of MgH₂ Thin Films, Studied over a Wide Temperature Range,” *Crystals*, vol. 2, no. 2, pp. 710–729, 2012.
- [143] S. Barcelo, M. Rogers, C. P. Grigoropoulos, and S. S. Mao, “Hydrogen storage property of sandwiched magnesium hydride nanoparticle thin film,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 7232–7235, 2010.
- [144] H. Zhang, X. L. Wang, Y. Q. Qiao, X. H. Xia, and J. P. Tu, “Microstructure, hydrogenation and optical behavior of Mg-Ni multilayer films deposited by magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 13, pp. 5759–5765, 2011.
- [145] M. K. Dietrich, A. Laufer, G. Haas, A. Polity, and B. K. Meyer, “Hydrogen sorption and desorption kinetics and hydrogenation stability of Mg-metal-hydride thin films,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 206, pp. 127–131, 2014.

- [146] L. Pranevicius, D. Milcius, and C. Templier, “The effects of dynamic structural transformations on hydrogenation properties of Mg and MgNi thin films,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 12, pp. 5131–5137, 2009.
- [147] a. Léon, E. J. Knystautas, J. Huot, and R. Schulz, “Hydrogenation characteristics of air-exposed magnesium films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 345, no. 1–2, pp. 158–166, 2002.
- [148] L. Pranevicius, D. Milcius, C. Templier, L. L. Pranevicius, and M. Lelis, “Studies of Mg film and substrate coupling effects on hydrogenation properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 488, no. 1, pp. 360–363, 2009.
- [149] C. W. Ostefeld, M. Johansson, and I. Chorkendorff, “Hydrogenation properties of catalyzed and non-catalyzed magnesium films,” *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 8, pp. 1862–1869, 2007.
- [150] L. Jinzhe, A. M. Lider, and V. N. Kudiiarov, “An overview of progress in Mg-based hydrogen storage films,” *Chinese Phys. B*, vol. 28, no. 9, p. 098801, Sep. 2019.
- [151] J. Qu, B. Sun, J. Zheng, R. Yang, Y. Wang, and X. Li, “Hydrogen desorption properties of Mg thin films at room temperature,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 1190–1194, 2010.
- [152] Z. Tan, C. Chiu, E. J. Heilweil, and L. A. Bendersky, “Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution during hydrogenation of iron-doped magnesium thin films,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 16, pp. 9702–9713, 2011.
- [153] L. Mooij *et al.*, “The effect of microstructure on the hydrogenation of Mg/Fe thin film multilayers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 30, pp. 17092–17103, Oct. 2014.
- [154] L. Mooij and B. Dam, “Hysteresis and the role of nucleation and growth in the hydrogenation of Mg nanolayers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 8, pp. 2782–92, 2013.
- [155] A. Léon, E. J. Knystautas, J. Huot, and R. Schulz, “Influence of the evaporation rate and the evaporation mode on the hydrogen sorption kinetics of air-exposed magnesium films,” *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, pp. 683–687, 2006.
- [156] X. Q. Tran *et al.*, “In-situ investigation of the hydrogen release mechanism in bulk Mg₂NiH₄,” *J. Power Sources*, vol. 341, pp. 130–138, 2017.
- [157] S. Alekseeva *et al.*, “Grain boundary mediated hydriding phase transformations in individual polycrystalline metal nanoparticles,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [158] J. H. Selj, T. Mongstad, B. C. Hauback, and S. Z. Karazhanov, “The dielectric functions and optical band gaps of thin films of amorphous and cubic crystalline Mg₂NiH₄,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 22, pp. 6786–6792, 2012.
- [159] C. Platzer-Björkman, T. Mongstad, J. P. Maehlen, A. Baldi, S. Karazhanov, and A. Holt, “Deposition of magnesium hydride thin films using radio frequency reactive sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 18, pp. 5949–5954, 2011.
- [160] J. Isidorsson, I. A. M. E. Giebels, H. Arwin, and R. Griessen, “Optical properties of MgH₂ measured in situ by ellipsometry and spectrophotometry,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 11, p. 115112, 2003.
- [161] L. Pranevicius, E. Wirth, D. Milcius, M. Lelis, L. L. Pranevicius, and a. Baciaskas, “Structure transformations and hydrogen storage properties of co-sputtered MgNi films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 11, pp. 5971–5974, 2009.
- [162] T. J. Richardson, J. L. Slack, R. D. Armitage, R. Kostecki, B. Farangis, and M. D. Rubin, “Switchable mirrors based on nickel-magnesium films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 20, pp. 3047–3049, 2001.
- [163] J. Isidorsson, I. A. M. E. Giebels, M. Di Vece, and R. Griessen, “Electrochromism of Mg-Ni hydride Switchable Mirrors,” *Proc. SPIE*, vol. 4458, pp. 128–137, 2001.

- [164] J. Isidorsson, I. a. M. E. Giebels, R. Griessen, and M. Di Vece, “Tunable reflectance Mg-Ni-H films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 13, pp. 2305–2307, 2002.
- [165] M. Lelis *et al.*, “A mechanically switchable metal-insulator transition in Mg₂NiH₄ discovers a strain sensitive, nanoscale modulated resistivity connected to a stacking fault,” *J. Alloys Compd.*, vol. 496, no. 1–2, pp. 81–86, 2010.
- [166] P. Van der Sluis, M. Ouwerkerk, and P. A. Duine, “Optical switches based on magnesium lanthanide alloy hydrides,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 25, pp. 3356–3358, Jul. 1997.
- [167] R. J. Westerwaal *et al.*, “Optical, structural, and electrical properties of Mg₂NiH₄ thin films in situ grown by activated reactive evaporation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 6, pp. 1–8, 2006.
- [168] E. Wirth, F. Munnik, L. L. Pranevičius, and D. Milcius, “Dynamic surface barrier effects on hydrogen storage capacity in Mg–Ni films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 917–922, 2009.
- [169] Y. Pivak, V. Palmisano, H. Schreuders, and B. Dam, “The clamping effect in the complex hydride Mg₂NiH₄ thin films,” *J. Mater. Chem. a*, vol. 1, no. 36, pp. 10972–10978, 2013.
- [170] A. Pundt, E. Nikitin, P. Pekarski, and R. Kirchheim, “Adhesion energy between metal films and polymers obtained by studying buckling induced by hydrogen,” *Acta Mater.*, vol. 52, no. 6, pp. 1579–1587, 2004.
- [171] T. Mongstad *et al.*, “A new thin film photochromic material: Oxygen-containing yttrium hydride,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3596–3599, 2011.
- [172] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, “SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010),” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1818–1823, 2010.
- [173] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [174] Z. Zhang, F. Zhou, E. J. Lavernia, and I. I. E. Procedures, “On the Analysis of Grain Size in Bulk Nanocrystalline Materials via X-Ray Diffraction,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 34A, no. June, pp. 1349–1355, 2003.
- [175] “SIMNRA - Software for simulation of RBS, ERDA, NRA, MEIS and PIGE.” [Online]. Available: <https://home.mpcdf.mpg.de/~mam/>. [Accessed: 18-Jun-2020].
- [176] F. Cuevas, C. Sanchez, and J. F. Fernandez, “Simultaneous differential scanning calorimetry and thermal desorption spectroscopy measurements for the study of the decomposition of metal hydrides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 298, pp. 244–253, 2000.
- [177] J. F. Fernández and C. R. Sánchez, “Simultaneous TDS-DSC measurements in magnesium hydride,” *J. Alloys Compd.*, vol. 356–357, no. August, pp. 348–352, 2003.
- [178] S. Vyazovkin and C. A. Wight, “Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data,” *Thermochim. Acta*, vol. 340–341, pp. 53–68, 1999.
- [179] J. Grbović Novaković *et al.*, “Changes of hydrogen storage properties of MgH₂ induced by heavy ion irradiation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 7, pp. 1876–1879, 2008.
- [180] Ž. Rašković-Lovre *et al.*, “In-situ desorption of magnesium hydride irradiated and non-irradiated thin films: Relation to optical properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 2381–2388, 2017.
- [181] N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, “Hydrogen absorption kinetics of the catalyzed MgH₂ by niobium oxide,” *J. Alloys Compd.*, vol. 446–447, no. October 2006, pp. 67–71, 2007.
- [182] A. Montone, A. Aurora, D. Mirabile Gattia, and M. Vittori Antisari, “Effect of hydrogen

- pressure and temperature on the reaction kinetics between Fe-doped Mg and hydrogen gas,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. SUPPL. 2, pp. S580–S583, 2011.
- [183] H. R. Lashgari, Z. Chen, X. Z. Liao, D. Chu, M. Ferry, and S. Li, “Thermal stability, dynamic mechanical analysis and nanoindentation behavior of FeSiB(Cu) amorphous alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 626, no. February, pp. 480–499, 2015.
- [184] L. Z. Ouyang *et al.*, “Enhanced hydrogen storage kinetics and stability by synergistic effects of in situ formed CeH_{2.73} and Ni in CeH_{2.73}-MgH₂-Ni nanocomposites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 15, pp. 7808–7820, 2014.
- [185] L. Mooij and B. Dam, “Nucleation and growth mechanisms of nano magnesium hydride from the hydrogen sorption kinetics,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 27, pp. 11501–11510, 2013.
- [186] L. Mooij, “Destabilization of magnesium hydride through interface engineering,” Technical University Delft, 2013.
- [187] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz, “Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems,” *J. Alloys Compd.*, vol. 292, no. 1–2, pp. 247–252, 1999.
- [188] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, “Microstructural evolution during film growth,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 5, p. S117, 2003.
- [189] C. V. Thompson, “Grain growth in thin films,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 245–268, 1990.
- [190] P. B. Barna and M. Adamik, “Growth mechanisms of polycrystalline thin films,” in *Science and Technology of Thin Films*, G. O. Francesco Cino Maticotta, Ed. World, 1995, pp. 1–28.
- [191] K. Higuchi *et al.*, “Remarkable hydrogen storage properties in three-layered Pd/Mg/Pd thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 330–332, no. 11, pp. 526–530, 2002.
- [192] K. Yamamoto, K. Higuchi, H. Kajioka, H. Sumida, S. Orimo, and H. Fujii, “Optical transmission of magnesium hydride thin film with characteristic nanostructure,” *J. Alloys Compd.*, vol. 330–332, pp. 352–356, 2002.
- [193] L. Pranevicius, D. Milcius, L. L. Pranevicius, C. Templier, B. Bobrovaite, and I. Barnackas, “The role of grain boundaries in the mechanism of plasma immersion of hydrogenation of nanocrystalline magnesium films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 4202–4208, 2006.
- [194] C. V. Thompson and R. Carel, “Texture development in polycrystalline thin films,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 32, no. 3, pp. 211–219, 1995.
- [195] H. S. Chin and L. S. Chao, “The effect of thermal annealing processes on structural and photoluminescence of zinc oxide thin film,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, no. Article ID 424953, pp. 1–9, 2013.
- [196] T. Mongstad, C. Platzer-Björkman, J. P. Mæhlen, B. C. Hauback, S. Z. Karazhanov, and F. Cousin, “Surface oxide on thin films of yttrium hydride studied by neutron reflectometry,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 191604, 2012.
- [197] K. Chopra, *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill Book Company, 1969.
- [198] P. B. Barna and M. Adamik, “Growth mechanisms of polycrystalline thin films,” *Sci. Technol. Thin Film.*, pp. 1–28, 1995.
- [199] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*. New York, NY: Springer Science+Business Media, New York, 2008.
- [200] R. J. Westerwaal *et al.*, “Study of the hydride forming process of in-situ grown MgH₂ thin

- films by activated reactive evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12, pp. 4351–4359, 2008.
- [201] S. F. Parker, K. P. J. Williams, T. Smith, M. Bortz, B. Bertheville, and K. Yvon, “Vibrational spectroscopy of tetrahedral ternary metal hydrides: Mg₂NiH₄, Rb₃ZnH₅ and their deuterides,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 10, pp. 1732–1737, May 2002.
- [202] H. Zhang, X. L. Wang, Y. Q. Qiao, X. H. Xia, and J. P. Tu, “Microstructure, hydrogenation and optical behavior of Mg-Ni multilayer films deposited by magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 13, pp. 5759–5765, 2011.
- [203] Rašković-Lovre *et al.*, “Annealing-induced structural rearrangement and optical band gap change in Mg-Ni-H thin films,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 1, 2017.
- [204] N. Huang, H. Yamauchi, J. Wu, and Q. D. Wang, “Determination of Hydrogen Atom Configurations in Mg₂NiH₄ by Entropy Considerations and Infrared Spectra,” *Z. Phys. Chem.*, vol. 163, pp. 225–230, 1989.
- [205] W. R. Myers, L.-W. Wang, T. J. Richardson, and M. D. Rubin, “Calculation of thermodynamic, electronic, and optical properties of monoclinic Mg₂NiH₄,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 8, pp. 4879–4885, 2002.
- [206] S. Z. Karazhanov and A. G. Ulyashin, “Similarity of optical properties of hydrides and semiconductors for antireflection coatings,” *Philos. Mag.*, vol. 90, no. 21, pp. 2925–2937, 2010.
- [207] I. A. M. E. Giebels, J. Isidorsson, and R. Griessen, “Highly absorbing black Mg and rare-earth-Mg switchable mirrors,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 20, pp. 205111–1, 2004.
- [208] D. M. Borsa *et al.*, “Critical composition dependence of the hydrogenation of Mg_{2±δ} Ni thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 428, no. 1–2, pp. 34–39, Jan. 2007.
- [209] Ž. Rašković-Lovre, T. Mongstad, S. Karazhanov, S. Lindberg, C. C. You, and S. Deledda, “Thermochromic and photochromic colour change in Mg-Ni-H thin films,” *Mater. Lett.*, vol. 188, pp. 403–405, 2017.
- [210] H. Y. Fan, “Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors,” *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 6, pp. 900–905, Jun. 1951.
- [211] K. P. O’Donell and X. Chen, “Temperature dependence of semiconductor band gaps,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, pp. 2924–2926, 1991.
- [212] C. V. Thompson and R. Carel, “Stress and grain growth in thin films,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 44, no. 5, pp. 657–673, 1996.
- [213] J. Čermák, L. Král, and B. David, “Hydrogen diffusion in Mg₂NiH₄ intermetallic compound,” *Intermetallics*, vol. 16, no. 4, pp. 508–517, 2008.
- [214] S. Orimo, H. Fujii, and K. Ikeda, “Notable properties of a nanostructured composite material of the Mg₂Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding,” *Acta Metall.*, vol. 45, no. 1, pp. 331–341, 1997.
- [215] R. J. Westerwaal, a. Borgschulte, W. Lohstroh, B. Dam, and R. Griessen, “Microstructural origin of the optical black state in Mg₂NiH_x thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, no. SPEC. ISS., pp. 481–484, 2005.
- [216] H. Hayakawa, Y. Ishido, K. Nomura, H. Uruno, and S. Ono, “Phase transformations among three polymorphs of Mg₂NiH₄,” *J. Less-Common Met.*, vol. 103, no. 2, pp. 277–283, 1984.
- [217] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, and X. Feaugas, “The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel,” *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 1, pp. 37–40, 2012.

8. BIOGRAFIJA AUTORKE

Željka Rašković-Lovre, rođena 23.05.1983. godine u Beogradu (Srbija). Osnovno i srednje obrazovanje završila je u Beogradu.

Školske 2002./2003. godine upisala je osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 29.12.2009. godine sa opštim uspehom 8.37 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom ispitu sa temom "Fizičko-hemijske osobine biodizela". Školske 2009./2010. upisala je master studije na Fakultetu za fizičku hemiju. Odbranila je master tezu 27.09.2010. pod nazivom "Sinteza i dehidriranje kompozita MgH_2-SiC ". Doktorske studije upisala je školske 2010./2011. godine na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Od jula 2010. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za materijale. Učestvovala je na projektu MPNT III45012 - Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine kao i na projektu COST akcija MP1103 - Nanostructured materials for solid state hydrogen storage. 2012-te odlazi na usavršavanje u Norveškoj na Institutu za energiju i tehnologiju, Kjeller, u okviru projekta „Role of the capping layer and substrate in stability of thin films of Mg_2NiH_4 for hydrogen storage and semiconductor device applications“. 2016. upisuje master studije na Hemijskom institutu, Univerzitet Oslo, u grupi za nuklearnu hemiju i završava studije u martu 2019. u okviru Nuklearne i Radijacione hemije. Od 2017. biva zaposlena u okviru iste grupe kao inženjer u oblasti zaštite od zračenja, gde je i danas stalno zaposlena.

Kao autor i koautor potpisuje 12 radova objavljenih u vrhunskim međunarodnim časopisima, i 21 saopštenja sa međunarodnih i domaćih konferencija.

8.1 Spisak objavljeni naučnih radova u vezi sa doktorskom disertacijom

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. Željka Rašković-Lovre, T. T. Mongstad, S. Karazhanov, C. C. You, S. Lindberg, M. Lelis, D. Milcius and S. Deledda
Annealing-induced structural rearrangement and optical band gap change in Mg–Ni–H thin films, Mater. Res. Express 4 (2017) 016405.
2. Željka Rašković-Lovre, Sandra Kurko, Nenad Ivanović, Jose Francisco Fernández, Jose- Ramon Ares, Sašo Šturm, Trygve Mongstad, Nikola Novaković, Jasmina Grbović Novaković
In-situ desorption of magnesium hydride irradiated and non-irradiated thin films: Relation to optical properties, Journal of Alloys and Compounds 695 (2017) 2381-2388.
3. Željka Rašković-Lovre, Trygve Mongstad, Smagul Karazhanov, Simon Lindberg, Chang ChuanYou, Stefano Deledda
Thermochromic and photochromic colour change in Mg-Ni-H thin films, Materials Letters 188 (2017) 403-405.
4. Sandra Kurko, Igor Milanović, Sanja Milošević, **Željka Rašković-Lovre**, Jose Francisco Fernández, Jose Ramon Ares Fernandez, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković
Changes in kinetic parameters of decomposition of MgH₂ destabilized by irradiation with C²⁺ ions, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (27) (2013) 12199 - 12206
5. Sandra Kurko, Annalisa Aurora, Daniele Mirabile Gattia, Vittoria Contini, Amelia Montone, **Željka Rašković-Lovre**, Jasmina Grbović Novaković
Hydrogen sorption properties of MgH₂/NaBH₄ composites, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (27) (2013) 12140 - 12145
6. Igor Milanović, Sanja Milošević, **Željka Rašković-Lovre**, Nikola Novaković, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović, Jose Francisco Fernández, Carlos Sánchez, Jasmina Grbović Novaković
Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂ -SiC composites, Ceramics International 39 (4) (2013) 4399 - 4405
7. Sanja Milošević, **Željka Rašković-Lovre**, Sandra Kurko, Radojka Vujasin, Nikola Cvjetičanin, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković
Influence of VO₂ nanostructured ceramics on hydrogen desorption properties from magnesium hydride, Ceramics International 39 (1) (2013)51-56
8. Ljiljana Matović, Sandra Kurko, **Željka Rašković-Lovre**, Radojka Vujasin, Igor Milanović, Sanja Milošević, Jasmina Grbović Novaković
Assessment of changes in desorption mechanism of MgH₂ after ion bombardment induced destabilization, Int. J. Hyd. Energy 37 (8) (2012) 6727-6732
9. Jelena Gulicovski, **Željka Rašković-Lovre**, Sandra Kurko, Radojka Vujasin, Zoran Jovanović, Ljiljana Matović, Jasmina Grbović Novaković
Influence of vacant CeO₂ nanostructured ceramics on MgH₂ hydrogen desorption properties, Ceramics International 38 (2) (2012) 1181-1186
10. Sandra Kurko, **Željka Rašković**, Nikola Novaković, Bojana Paskaš Mamula, Zoran Jovanović, Zvezdana Baščarević, Jasmina Grbović Novaković, Ljiljana Matović

Hydrogen storage properties of MgH₂ mechanically milled with α and β SiC, Int. J. Hyd. Energy 36 (1) (2011) 1184-1189.

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (M23):

11. Jasmina Grbović Novaković, Sandra Kurko, **Željka Rašković-Lovre**, Sanja Milošević, Igor Milanović, Zoran Stojanović, Radojka Vujasin, Ljiljana Matović

Changes in Storage Properties of Hydrides Induced by Ion Irradiation, MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA) 19 (2) 2013, 134-139, ISSN 1392–1320

12. Sandra Kurko, Ljiljana Matović, Radojka Vujasin, Igor Milanović, **Željka Rašković-Lovre**, Nenad Ivanović, Jasmina Grbović Novaković

Aging Effects in Irradiated MgH₂: Connection to Hydrogen Production, MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA) 19 (2) 2013, 349-353, ISSN 1392–1320

8.2 Kopije prvih strana objavljenih radova proizašlih iz doktorske disertacije

Journal of Alloys and Compounds 695 (2017) 2381–2388



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>



In-situ desorption of magnesium hydride irradiated and non-irradiated thin films: Relation to optical properties



Željka Rašković-Lovre^a, Sandra Kurko^a, Nenan Ivanović^a, Jose Francisco Fernández^b, Jose- Ramon Ares^b, Sašo Šturm^c, Trygve Mongstad^d, Nikola Novaković^a, Jasmina Grbović Novaković^{a,*}

^a Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, POB 522, 11001 Belgrade, Serbia

^b Departamento de Física de Materiales C-IV, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

^c Jožef Stefan Institute, Department for Nanostructured Materials, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

^d Institute for Energy Technology, Instituttveien 18, NO-2007 Kjeller, Norway

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 August 2016

Received in revised form

9 November 2016

Accepted 9 November 2016

Available online 11 November 2016

Keywords:

Metallic hydrides

Thin films

Hydrogen desorption behaviour

Optical properties

DFT

ABSTRACT

Processes taking place during hydrogen desorption from MgH₂ thin films were investigated in as-prepared samples and samples modified by argon ion irradiation. Irradiation was used to produce well-defined defects with depth distribution. It was shown that the size, shape, and concentration of Mg nuclei formed during hydrogen desorption from MgH₂ thin films depend on the characteristics and distribution of the induced defects. In as-prepared samples the shape of Mg nuclei is spherical, while in irradiated samples, it is highly irregular. Variations in sample colour were observed during hydrogen desorption and before the creation of Mg nuclei. DFT calculations showed that the observed variations in the optical properties of samples can be explained by changes in MgH₂ electronic structure –the appearance of an H-vacancy band within the MgH₂ energy gap.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Magnesium hydride thin films attract attention for several reasons [1]. Firstly, they are quite easy to synthesize and have low reactivity towards oxygen [2]. Furthermore, films seem to be a more adequate way of obtaining detailed information about the influence of microstructure and surface state on the H-sorption mechanism than bulk materials [3–5]. It has been demonstrated that a deposited MgNi/Pd multilayer thin film exhibits good discharge capacity after cycling [6]. The dual-tuning of both kinetics and the desorption temperature is among the key issues for the future application of Mg-based materials [7]. In terms of the kinetic behaviour of hydride thin films, it has been shown that hydride films capped with Pd decompose at a lower temperature in relation

to uncapped films and that the process is controlled by a bidimensional interphase mechanism [4,8]. According to Qu et al., the hydrogen sorption kinetics of Pd–Mg–Pd thin films strongly depend on the thickness of the Mg layer and the diffusion process contributes significantly to the hydrogen sorption process [9]. In iron-doped Mg-based films, the mechanism controlling the growth of the hydride layer is again hydrogen diffusion along grain boundaries of MgH₂ [10]. Even though numerous sorption studies have been done on capped MgH₂ thin films, there has been barely any research on non-catalysed systems. Barawi et al. obtained nanocrystalline Mg films with different thicknesses by an e-beam technique on a fused-SiO₂ substrate and showed that the H-desorption process is controlled by a nucleation and growth process which is generally expected at higher temperatures than those exhibited by capped films [3].

In addition to their H-storage applications, various metal hydrides are electrochromic materials and have been considered as advanced optical switching inorganic compounds. Furthermore, it has been demonstrated that, unlike other electrochromic colour changing materials, metal hydrides exhibit all three optical states (reflecting, absorbing, and transmitting) during reversible (de)

* Corresponding author.

E-mail addresses: zeljka.raskovic@vinca.rs (Z. Rašković-Lovre), skumric@vinca.rs (S. Kurko), nivanov@vinca.rs (N. Ivanović), josefrancisco.fernandez@uam.es (J.F. Fernández), joser.ares@uames (J.R. Ares), saso.sturm@ijs.si (S. Šturm), trygve.mongstad@ite.no (T. Mongstad), novnik@vinca.rs (N. Novaković), jasnag@vinca.rs (J.G. Novaković).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jalcom.2016.11.128>

0925-8388/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.



PAPER

Annealing-induced structural rearrangement and optical band gap change in Mg–Ni–H thin films

RECEIVED
22 June 2016REVISED
22 November 2016ACCEPTED FOR PUBLICATION
29 November 2016PUBLISHED
24 January 2017Ž Rašković-Lovre^{1,2}, T T Mongstad¹, S Karazhanov¹, C C You¹, S Lindberg^{1,3}, M Lelis⁴, D Milcius⁴ and S Deledda¹¹ Institute for Energy Technology, PO Box 40, 2027 Kjeller, Norway² Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, PO Box 552, 11000 Belgrade, Serbia³ Chalmers University of Technology, SE-412 96, Gothenburg, Sweden⁴ Lithuanian Energy Institute, LT-44403, Kaunas, Lithuania

E-mail: zeljka.raskovic@vinca.rs

Keywords: metal hydrides, thin films, semiconductors

Abstract

It is well known that optical properties of Mg–Ni–H films can be tuned by hydrogen uptake from Mg–Ni–H and upload into Mg–Ni systems. In this work we show that modulation of optical properties of Mg–Ni–H can take place as a result of thermal processing in air as well. When reactively sputter deposited semiconducting Mg–Ni–H films are annealed at temperatures of 200 °C–300 °C in air, gradual band gap change from 1.6 to 2.04 eV occurs followed by change in optical appearance, from brown, to orange and, subsequently, to yellow. We investigate this phenomenon using optical and structural characterization tools, and link the changes to an atomic rearrangement and a structure reordering of the $[\text{NiH}_4]^{4-}$ complex. The films are x-ray amorphous up to 280 °C, where above this temperature an increase in crystallite size and establishing of long-range order lead to a formation of the cubic crystalline phase of Mg_2NiH_4 . Also, the results suggest that even though annealing was conducted in air, no oxidation or other changes in chemical composition of the bulk of the film occurred. Therefore, the band gap of this semiconductor can be tuned permanently by heat treatment, in the range from 1.6 to 2 eV.

1. Introduction

The Mg–Ni–H system has been widely investigated since it features relatively fast sorption kinetics and can store up to 3.6 wt% of hydrogen, which makes it attractive as hydrogen storage material [1, 2]. The attention has also been directed towards tailoring of optical properties because of the reversible ‘switching’ properties observed during hydrogen release/uptake in Mg–Ni–H thin films. With hydrogen uptake, the optical properties change from mirror-like to transparent as a metal-to-semiconductor transition occurs [3].

Studies of the structural properties of Mg_2NiH_4 have showed that the compound can exist in two allotropic forms—a monoclinic or low temperature (LT) one which transforms at ~510 K to an anti-fluorite cubic high temperature structure (HT) [4]. Even though LT exists at room temperature, the cubic structure is often detected after synthesis by ball-milling [5], or after induced stress [6] and upon hydrogenation of Mg–Ni thin film systems [7–9].

Different color manifestations of Mg–Ni–H system have been reported. As Reilly *et al* showed, the color of powder samples was red at room temperature [10]. Moreover, Mg_2NiH_4 powder samples can undergo a color transition due to exposure to air, changing their appearance from orange to brown color. Richardson *et al* presented variations in color for thin films with different Mg to Ni ratio, ranging from bright yellow for Mg-rich compositions to deep red for Ni-rich. The different optical appearance was followed by a change in the estimated values of optical band gap, from 2.4 to 2.8 eV [11]. Furthermore, reported values of band gap for thin films vary from 1.6 to 2.2 eV [7, 9, 12] and the increase in the band gap was explained by the presence of a second phase,



Thermochromic and photochromic colour change in Mg-Ni-H thin films



Željka Rašković-Lovre^{a,b}, Trygve Mongstad^a, Smagul Karazhanov^{a,*}, Simon Lindberg^{a,c}, Chang Chuan You^a, Stefano Deledda^a

^a Institute for Energy Technology, P.O. Box 40, NO-2027 Kjeller, Norway

^b Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P. O. Box 552, 11000 Belgrade, Serbia

^c Chalmers University of Technology, SE-412 96 Gothenburg, Sweden

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 June 2016

Received in revised form

21 November 2016

Accepted 24 November 2016

Available online 25 November 2016

Keywords:

Chromogenic materials

Metal hydride films

Mg-Ni-H films

Thermochromics effect

ABSTRACT

Mg-Ni-H thin films were deposited by reactive magnetron sputtering. As-deposited samples were Mg-rich and annealed in air by two steps at $T = 220$ and 290 °C in order to increase crystallinity. A reversible, thermochromic effect was detected when the crystalline yellow colour sample underwent a colour transition and changed its colour from yellow to red. The change in transmission spectra of the prepared thin films in visible range of spectra was induced by *in situ* heating setup. The continuous shifts of the transmission spectra at $T = 200$ °C towards lower band gap was observed. Additionally, a photochromic effect was detected and confirmed by exposing the sample to visible light, as grey-coloured area appeared on the sample.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Magnesium-based hydrides have been studied for many years as potential materials for hydrogen storage, sensors and switchable mirrors [1–3]. Mg-based switchable mirrors were investigated intensively since upon hydrogen uptake their optical appearance can be tuned from a highly reflective metallic state to a transparent insulating state over the entire optical range [2,4,5]. Such materials can also show optical properties changes with temperature [6,7]. From a technological point of view, the investigation of materials which can change optical appearance with temperature has a great importance, as they can be used as temperature sensors or smart windows [8].

Giebels et al. reported a thermochromic effect in Mg-RE hydrides, such as $Mg_{0.1}Y_{0.9}H_x$, which was caused by hydrogen desorption upon heating [6]. Subsequently, investigations on Mg-TM-H bilayers revealed that temperature changes triggered changes of the optical properties due to hydrogen migration between the two Pd/Mg₂NiH_x metal hydride layers [7]. Various colour transitions have been reported for the Mg-Ni-H system. A reversible transition, caused by exposure to air, was observed for Mg-Ni-H powders as the colour changed from orange to brown and reversed by cycling of the sample under hydrogen pressure [9].

In this work, we focus on single-layer Mg-Ni-H thin films synthesized without capping layer by reactive sputtering deposition. We report a highly reversible and continuous shift of the transmission edge as a result of the temperature increase, which differs from previous findings and is not related to H sorption.

2. Experimental

Mg-Ni-H thin films were synthesized using reactive magnetron co-sputtering at room temperature using two targets, Mg set to RF working mode and Mg₂Ni, which was set to DC working mode. The initial parameters of Ar and H flows and targets' power were adjusted as to obtain Mg-rich samples. The samples were deposited on microscope glass slides, sized 26 mm × 76 mm. The as-deposited samples were amorphous, or nanocrystalline with grain sizes below the detection limit of the glancing incidence X-ray diffraction instrument. Prior to the optical measurements, the samples were annealed in order to increase crystallinity. Before the measurements, the samples were annealed in air on a heating plate. The annealing consisted of two steps at $T = 220$ °C and 290 °C for 6 min in total. The high-temperature cubic structure of Mg₂NiH₄ was observed in the polycrystalline thin film. The thickness of the as-deposited samples was 550 nm. The heating setup used for *in situ* detection of the changes in the transmission spectra was assembled for the purpose of these measurements. It consisted of two heating plates on which a silicon wafer was

* Corresponding author.

E-mail address: smagul@ife.no (S. Karazhanov).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.089>

0167-577X/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

9. DODATAK DISERTACIJI

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Željka Rašković-Lovre

broj indeksa 305/10

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Uticaj strukturnih parametara na desorpcione i optičke karakteristike tankih

filmova Mg-H i Mg-Ni-H sintetisanih reaktivnim magnetronskim raspršivanjem

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 09.07.2021

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Željka Rašković-Lovre

Broj indeksa 305/10

Studijski program Doktorske studije

Naslov rada Uticaj strukturnih parametara na desorpcione i optičke karakteristike tankih filmova Mg-H i Mg-Ni-H sintetisanih reaktivnim magnetronskim raspršivanjem

Mentor dr Ivana Stojković Simatović i dr Sanja Milošević Govedarović

Potpisani/a Željka Rašković-Lovre

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 07.09.2021

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Uticaj strukturnih parametara na desorpcione i optičke karakteristike tankih

filmova Mg-H i Mg-Ni-H sintetisanih reaktivnim magnetronskim raspršivanjem

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 09.07.2021.

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.