

УДК 620.22:669.017

## СВОЙСТВА НИОБИЯ И ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ В МИКРО- И НАНОСТРУКТУРАХ

Ломыгин А.Д. \*, Павельева А.А. \*, Саквин И.С. \*

Научный руководитель: Ерофеева Е.Г.

\*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
(634050, г. Томск, проспект Ленина, д. 30)

E-mail: [lomyginanton141@gmail.com](mailto:lomyginanton141@gmail.com)

В данной работе рассматривается ниобий и его свойства в зависимости от размерных характеристик (нано- и микро-). Самое большое изменение, в зависимости от размерных характеристик, претерпевает температура сверхпроводимости, что, вероятнее всего, связано с уменьшением температуры Дебая за счет двух факторов: (а) увеличение параметра решетки, вызванное уменьшением размера зерен и (б) поверхностными эффектами, т.е. возрастанием отношения величины поверхности к величине объема до такой величины, что эффект уменьшающей симметрии на сверхпроводящие свойства становится ощутимым. Если говорить о пентаоксиде, то самой изменяющейся величиной, является электропроводность. На величину электропроводности при наноразмерах влияют частота границ зерен и процент кристалличности. Одновременно с этим в наноматериалах размер зерен соизмерим с длиной свободного пробега электронов проводимости. Суммарно эти три причины приводят к увеличению рассеяния электронов и, следовательно, увеличению электропроводности по сравнению с крупнокристаллическим веществом. Так же, значительное изменение заметно в таких величинах, как молярная теплоемкость и энтальпия. Молярная теплоемкость уменьшается, по сравнению с макроструктурой, т.к. при меньших размерах объекта ему необходимо передать меньше энергии для увеличения температуры объекта на 1К.

**Ключевые слова:** ниобий, пентаоксид ниобия, наноструктура, свойства.

## PROPERTIES OF NIOBIUM AND NIOBIUM PENTOXIDE IN MICRO- AND NANOSTRUCTURES

Lomygin A.D. \*, Paveleva A.A. \*, Sakvin I.S. \*

Scientific supervisor: Erofeeva E.G.

\*National Research Tomsk Polytechnic University  
(634050, Tomsk, Lenin avenue 30)

E-mail: [lomyginanton141@gmail.com](mailto:lomyginanton141@gmail.com)

In this paper, niobium and its properties are considered depending on the dimensional characteristics (nano- and micro-). The largest change, depending on the size characteristics, is the temperature of superconductivity, which is most likely due to a decrease in the Debye temperature due to two factors: (a) an increase in the lattice parameter caused by a decrease in grain size and (b) surface effects, thus increasing the ratio of the surface to the volume to such a magnitude that the effect of reducing symmetry on the superconducting properties becomes noticeable. If we talk about pentoxide, then the most variable value is electrical conductivity. The magnitude of the electrical conductivity at nano-size is influenced by the frequency of grain boundaries and the percentage of crystallinity. At the same time, in nanomaterials, the grain size is comparable with the mean free path of conduction electrons. In total, these three causes lead to an increase in electron scattering and, consequently, an increase in electrical conductivity as compared to a coarse-crystalline substance. Also, a significant change is noticeable in such quantities as molar heat capacity and enthalpy. The molar heat capacity decreases as compared with the macrostructure since with smaller object sizes, it needs to transfer less energy to increase the object temperature by 1K.

**Keywords:** niobium, niobium pentoxide, nanostructure, properties.

Ниобий — элемент побочной подгруппы пятой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, атомный номер - 41. Обозначается символом Nb (лат.Niobium). Простое вещество ниобий - блестящий металл серебристо-серого цвета с кубической объёмноцентрированной(ОЦК) кристаллической решёткой типа  $\alpha$ -Fe, параметр решетки  $a = 3,301$  А. Для ниобия известны изотопы с массовыми числами от 81 до 113 [5].

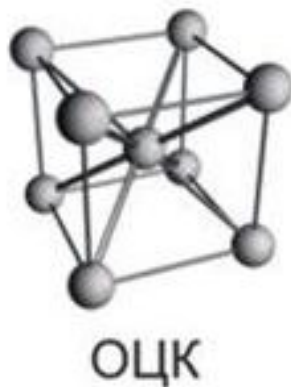


Рис. 1. Кристаллическая решетка ниобия.

Параметры обратной решетки для ниобия можно легко рассчитать по формуле:

$$a_{\text{обр}} = \frac{2 * \pi}{a}$$

Из литературы известно, что обратной решеткой для ОЦК решетки является гранецетрированная кубическая (ГЦК) решетка.



Рис. 2. Обратная кристаллическая решетка ниобия.

Оксид ниобия (V) - неорганическое соединение, оксид металла ниобия с формулой  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , белые тугоплавкие кристаллы, термически устойчивые, не растворимые в воде. Наноструктурные пленки имеют моноклинную кристаллическую решетку (рис. 3.), с параметрами решетки  $a = 21,153$ ;  $b = 3,8233$ ;  $c = 19,356$ ;  $\beta = 119,80^\circ$  [5]. Пентаоксид ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) является наиболее термодинамически стабильным состоянием ниобиево -

кислородной системы. Температура плавления пентаоксида равна 1783 К, плотность варьируется от 4,5 – 5,3 г/см<sup>3</sup> [5].

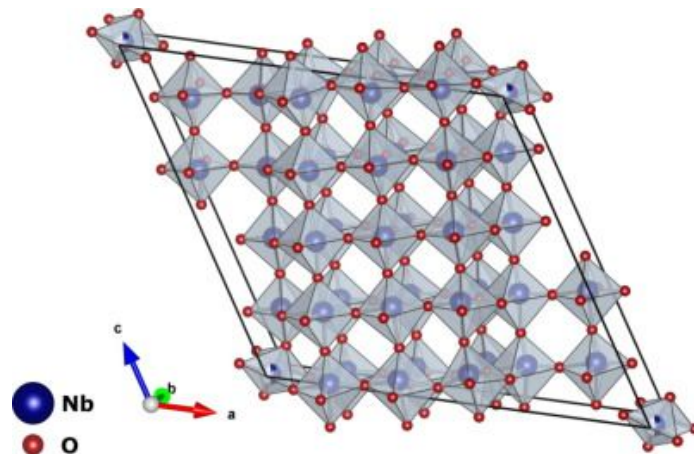


Рис. 3. Кристаллическая решетка оксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [5].

Поверхность Ферми - поверхность постоянной энергии в k-пространстве, равной энергии Ферми в металлах или вырожденных полупроводниках. Знание формы поверхности Ферми играет важную роль во всей физике металлов и вырожденных полупроводников, так как благодаря вырожденности электронного газа транспортные свойства его, такие как проводимость, магнетосопротивление зависят только от электронов вблизи поверхности Ферми. Поверхность Ферми разделяет заполненные состояния от пустых при абсолютном нуле температур. Более сложная форма поверхности Ферми металлов по сравнению с вырожденными полупроводниками объясняется тем, что одну и ту же энергию Ферми пересекают сразу несколько частично заполненных зон. Различные части поверхности Ферми, произошедшие от пересечения с различными зонами, на рисунках, которые являются результатом теоретических расчетов, выделены различными цветами.

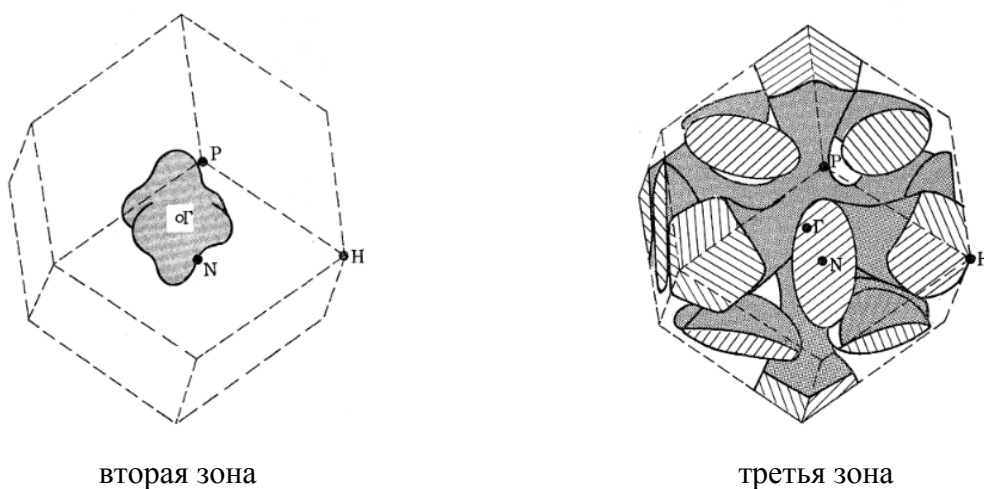


Рис. 4. Поверхность Ферми ниобия для второй и третьей зон Бриллюэна [1].

Ниобий имеет пять электронов проводимости на атом, полностью заполняя первую зону Бриллюэна и частично заполняя вторую и третью зоны Бриллюэна. Вторая зона содержит поверхность отверстия, центрированную в центре зоны Г, которая называется октаэдром. Будучи замкнутой поверхностью, октаэдр должен обладать областями де Гааза – ванАльфена, нормальными для всех направлений. В третьей зоне находится открытая поверхность отверстий, характеризующаяся плечом по направлениям  $\langle 100 \rangle$  и пересекающимся в точках симметрии Г и Н.

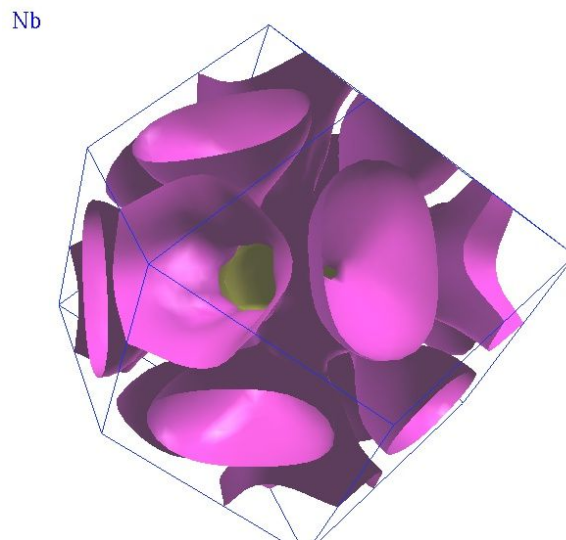


Рис. 5. Третья зона Бриллюэна для ОЦК решетки ниобия в 3D.

Третья зона также содержит набор искаженных эллипсоидов отверстий с центром в N точках зоны. Опять же, будучи закрытыми поверхностями, эллипсоиды будут иметь области де Гааза – ванАльфена во всех направлениях. Сравнительные свойства ниобия в макро и наноструктурах указаны в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные свойства ниобия в макро и наноструктурах [4].

Свойства	Макроструктура	Наноструктура	Толщина пленки, нм
Параметр решетки, А	3,3301[9]	3,456	20
		3,399	30
		3,384	40
		3,369	70
		3,375	100
Размер зерна, нм	180[9]	4,2	20
		6,1	30
		6	40
		6,7	70

		6,9	100
Температура сверхпроводимости, К	9,3[4]	-	20
		2,94	30
		3,84	40
		4,84	70
		5,04	100

Авторы полагают, что значительное уменьшение температуры сверхпроводимости связано с уменьшением температуры Дебая за счет двух факторов: (а) увеличение параметра решетки, вызванное уменьшением размера зерен и (б) поверхностными эффектами, т.е. когда отношение поверхности к объему возрастает до такой величины, что эффект уменьшающей симметрии на сверхпроводящие свойства становится ощутимым [4]. Сравнительные свойства пентаоксида ниобия в микро и наноструктурах указаны в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительные свойства пентаоксида ниобия в микро и наноструктурах.

Свойства	Макроструктура	Наноструктура (Н - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Толщина пленки, нм
Тип решетки	Аморфная	Моноклинная [5]	> 200 [5]
Ширина запретной зоны, эВ	3,4 [5]	3,4 – 4,2 [5, 7, 8, 10]	4,5 - 40[5]
Электропроводность, См/см	$1 \cdot 10^{-11}$ [5]	$7,6 \cdot 10^{-7}$ [5]	> 200 [5]
Модуль Юнга, ГПа	155 [2]	117 - 268 [7]	50 [7]
Средняя твердость, ГПа	$4,8 \pm 0,5$ [5]	5,6 - 6,8[7,3]	50 [7]
Молярная теплоемкость, Дж/(моль*К)	132,1[5]	55[6]	20[6]
Энтальпия образования, кДж/моль	-1898[5]	-3,4[6]	20[6]

Среднее значение модуля Юнга и твердости может варьироваться. Это связано с тем, что в тонких пленках часть материала является аморфной и, следовательно, чем больше процент кристалличности, тем больше твердость и модуль Юнга. Авторы описывают изменение ширины запрещенной зоны с эффектами квантового удержания. Также есть предположение, что локальная координация атомов ниобия может быть определяющим фактором в запрещенной зоне пентаоксидов ниобия и других ниобатов. Молярная теплоемкость уменьшается по сравнению с макроструктурой, это логично, т.к. при уменьшении размеров объекта ему необходимо передать меньше энергии для того, чтобы

температура объекта увеличилась на 1К, чем макрообъекту. Энтальпия образования - количество энергии, которое выделяется или поглощается при образовании сложного вещества из простых веществ. Следовательно, если материал имеет малый объект, то энтальпия образования резко уменьшается. Термодинамические параметры изменяются из-за изменения размеров объекта. Величина электропроводности наноматериалов обусловлена рядом конкурирующих факторов. В наноматериалах велико влияние границ зерен, процент кристалличности. Одновременно с этим в наноматериалах размер зерен соизмерим с длиной свободного пробега электронов проводимости. Суммарно эти три причины оказываются доминирующими и приводят к увеличению рассеяния электронов и, следовательно, уменьшению удельной электропроводности наноматериалов или увеличению электропроводности по сравнению с крупнокристаллическим веществом.

Исследование ниобия и тонких пленок на основе ниобия может производиться любыми доступными методами применимыми для металлов, наиболее распространенными из которых являются: исследование микротвёрдости; изучение дифракции рентгеновских лучей; исследование электропроводности; электрон-позитронная аннигиляция и т.д.

В настоящее время одними из наиболее развитых направлений получения этого материала являются алюминиотермическое, натриетермическое и карботермическое. Отличие между этими типами заключается также и в прекурсорах, которые используются для восстановления ниобия. Допустим, в натриетермическом способе используется  $K_2NbF_7$ . А вот, к примеру, при алюминиотермическом способе применяется пентаоксид ниобия. Если говорить о карботермическом способе получения, то эта технология подразумевает под собой смешение Nb с сажей. Проходить этот процесс должен в высокотемпературной и водородной среде. В результате проведения этой операции будет получен карбид ниобия. Второй этап заключается в том, что водородная среда заменяется вакуумной, а температура сохраняется. В этот момент к карбиду ниобия добавляется его оксид и получается сам металл. Особенно большое развитие за последнее время получает метод экстракции ниобия и тантала органическими экстрагентами, позволяющий перевести оба металла в органический растворитель и затем разделить их соответственно подобранными реактивами. Другой вариант заключается в том, что ниобий и тантал могут быть селективно извлечены из водного раствора в органический слой при различной кислотности водного раствора.

Ассортимент продукции, как и формы выпускаемого металла достаточно разнообразны. Популярность элемента ниобий, применение и производство его, обусловлены следующими свойствами элемента:

- тугоплавкость;
- устойчивость к разным видам коррозии;

- малая эффективность от столкновения с нейтронами;
- образование сплавов с жаропрочными и сверхпроводящими качествами;
- легкость сваривания;
- сохранение работоспособности при отрицательных температурах;
- геттерные свойства.

Среди отраслей, эксплуатирующих металл, следует выделить технику для авиации и космонавтики, где на базе Nb выпускают детали самолетов, ракет. Дополнительно, ниобий востребован радиотехникой, где из него изготавливают следующее:

- детали электрических конденсаторов;
- элементы радарных установок;
- аноды из фольги, катоды, сетки для работы внутри мощных генераторных ламп.

Чтобы изготовить оболочки для урановых и плутониевых тепловыделяющих элементов, в атомной энергетике также применяют ниобий и его сплавы. Из соединения изготавливают контейнеры, трубы для транспортировки жидких металлов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halloran M. H. et al. Experimental study of the fermi surfaces of niobium and tantalum //Physical Review B. – 1970. – Т. 1. – №. 2. – С. 366.
2. Huang S. G. et al. Densification and tribological profile of niobium oxide //Wear. – 2016. – Т. 352. – С. 65-71.
3. Mazur M. et al. Determination of optical and mechanical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for solar cells application //Applied Surface Science. – 2014. – Т. 301. – С. 63-69.
4. Nath S. K. et al. Structural and superconducting properties of ion beam sputtered Nb thin films and Nb/Cu bilayers //Physica C: Superconductivity. – 2012. – Т. 472. – №. 1. – С. 21-28.
5. Nico C., Monteiro T., Graça M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects //Progress in Materials Science. – 2016. – Т. 80. – С. 1-37.
6. Pickett M. D., Williams R. S. Sub-100 fJ and sub-nanosecond thermally driven threshold switching in niobium oxide crosspointnanodevices //Nanotechnology. – 2012. – Т. 23. – №. 21. – С. 215202.
7. Rani R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications //Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Т. 2. – №. 38. – С. 15683-15703.
8. Schultze J. W., Lohrengel M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research //ElectrochimicaActa. – 2000. – Т. 45. – №. 15-16. – С. 2499-2513.
9. Skliarova H. et al. Niobium–niobium oxide multilayered coatings for corrosion protection of proton-irradiated liquid water targets for [18F] production //Thin Solid Films. – 2015. – Т. 591. – С. 316-322.
10. Usha N. et al. Niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films: rf power and substrate temperature induced changes in physical properties //Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2015. – Т. 126. – №. 19. – С. 1945-1950.