

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 73.63.Bd, 81.07.Bc, 81.15.Jj, 88.30.rd

Влияние газовых молекул из атмосферы на абсорбцию водорода нанокристаллическими пористыми (V, 10 ат.% Ti)N_x плёнками

В. В. Власов, А. Г. Гугля, Ю. А. Марченко, Е. С. Солопихина,
Е. Н. Зубарев*

*Национальный научный центр
«Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков, Украина
*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина*

В работе на примере нанокристаллического тонкоплёночного нитрида ванадия (V, 10 ат.% Ti)N_x исследованы закономерности влияния газовых молекул из остаточной атмосферы внутри вакуумной камеры на термодинамические и гравиметрические характеристики пористых абсорбентов водорода. Показано, что открытая пористая структура нанокристаллических тонких плёнок активно абсорбирует не только молекулы водорода, но и более крупные молекулы. Насыщение водородом при 20°C приводит к тому, что достаточно большая доля газовых молекул из остаточной атмосферы оказывается заблокированной внутри пор. Вследствие этого уменьшается абсорбционная ёмкость материала (не более 3 вес.%) и по-

Corresponding author: Aleksey Grigor'evich Guglya
E-mail: guglya@kipt.kharkov.ua

*National Science Center 'Kharkiv Institute of Physics and Technology',
1 Akademichna Str., 61108 Kharkiv, Ukraine
*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
21 Frunze Str., 61102 Kharkiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. V. Vlasov, A. G. Guglya, Yu. A. Marchenko, E. S. Solopikhina, and E. N. Zubarev, Influence of Gas Molecules From an Atmosphere on Absorption of Hydrogen by Nanocrystalline Porous (V, 10 at.% Ti)N_x Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 353–365 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.03.0353.

вышается температура десорбции водорода (500°C). Высокотемпературная активация нанопористой структуры и насыщение водородом при температуре 250°C способствуют понижению температуры десорбции до 275°C и увеличению гравиметрической ёмкости до 7 вес. %.

Ключевые слова: нанокристаллическая структура, тонкие плёнки, ионно-стимулированное осаждение, водород, абсорбция, накопление.

У роботі на прикладі нанокристалічного тонкоплівкового нітриду ванадію (V, 10 ат.% Ti)N_x досліджено закономірності впливу газових молекул із залишкової атмосфери усередині вакуумної камери на термодинамічні та гравіметричні характеристики пористих абсорбентів водню. Показано, що відкрита пориста структура нанокристалічних тонких плівок активно абсорбує не тільки молекули водню, але й більш великі молекули. Насичення воднем за 20°C призводить до того, що досить велика доля газових молекул із залишкової атмосфери виявляється заблокованою усередині пор. Внаслідок цього зменшується абсорбційна місткість матеріалу (не більше 3 ваг. %) і збільшується температура десорбції водню (500°C). Високотемпературна активація нанопористої структури та насичення воднем за температури 250°C сприяють зниженню температури десорбції до 275°C і збільшенню гравіметричної місткості до 7 ваг. %.

Ключові слова: нанокристалічна структура, тонкі плівки, йонно-стимульоване осадження, водень, абсорбція, накопичення.

The patterns of influence of gas molecules from the residual atmosphere in the vacuum chamber on the thermodynamic and gravimetric characteristics of porous absorbents of hydrogen are investigated by example of vanadium nitride (V, 10 at.% Ti)N_x nanocrystalline thin films. As shown, the open pore structure of nanocrystalline thin films actively absorbs not only hydrogen molecules, but also larger molecules. Hydrogen saturation at 20°C leads to the fact that quite large part of the gas molecules from the residual atmosphere is blocked inside the pores. Thereby, the absorption capacity of the material is reduced (no more than 3 wt.%), and the temperature of hydrogen desorption is increased (500°C). High-temperature activation and hydrogen saturation at temperature of 250°C of nanoporous structure facilitate the reducing of desorption temperature to 275°C and the increasing of gravimetric capacitance to 7 wt.%.

Key words: nanocrystalline structures, thin films, ion beam-assisted deposition, hydrogen, absorption, storage.

(Получено 29 декабря 2015 г.; окончат. вариант — 21 января 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–3] нами было показано, что с использованием ионно-стимулированной технологии (IBAD method) можно создавать такие тонкоплёночные структуры, которые способны накапливать водород в количестве более 6% вес. Высокая абсорбционная ёмкость

данных объектов связана с тем, что водород в них накапливается не только в виде химических соединений, но и в молекулярном состоянии внутри межзёрнных пор. Структурно такие накопители водорода состоят из наночастиц, которые в свою очередь включают в себя нанозёрна. Наночастицы отделены друг от друга порами размером до 5 мкм, а межзёрненное пространство заполнено порами, размер которых находится в интервале 5–15 нм [2]. Наличие межзёрнных границ и пор обеспечивает удовлетворительную кинетику абсорбции и десорбции водорода. Очевидно, что при такой открытой системе пор, соединённых межзёрнными границами, кинетические и термодинамические характеристики материала во многом зависят от того, насколько свободными от тяжёлых (CO_2 , O_2 , SO_2 , H_2O) газовых молекул будут эти границы и поры.

Многочисленными экспериментами было доказано, что даже кратковременное пребывание на воздухе или в условиях недостаточно разряжённой атмосферы материалов, склонных к абсорбции водорода, приводит к формированию на их поверхности защитной плёнки, препятствующей диссоциации молекул водорода и образованию химических соединений. В частности, в работах [4–7] показано, что для того, чтобы удалить такую плёнку с поверхности металлов с ОЦК-решёткой (Nb, Ta, V), необходимо нагреть их до температуры >500 К. Более того, для ванадия достаточно выдержки при парциальном давлении кислорода $>10^{-7}$ мм рт. ст. в течение нескольких секунд, чтобы уменьшить скорость абсорбции водорода до нуля [8]. С другой стороны, плёнки ванадия, полученные в ультравысоком вакууме, демонстрируют высокие скорости абсорбции и десорбции водорода [9]. Показано [10], что скорость диссоциации водорода на поверхности тонких плёнок Ti, Ta, W катастрофически снижается, если на них присутствует кислород в количестве, достаточном для формирования всего нескольких слоёв молекул газа. Наличие защитных слоёв газовых молекул на поверхностях абсорбентов водорода приводит к возрастанию энергии диссоциации молекул водорода. Вследствие чего ухудшается кинетика насыщения водородом и уменьшается гравиметрическая ёмкость абсорбента.

Развитая пористая поверхность нанокристаллических (V, 10 ат.% Ti) N_x тонких плёнок является хорошим объектом для абсорбции, диссоциации и проникновения водорода. Но поверхностные поры также хорошо поглощают не только водород, но и молекулы других активных газов, которые присутствуют в атмосфере. Поэтому изучение особенностей блокирования межзёрнных границ и пор газовыми молекулами, а также разработка способов активации поверхностей абсорбентов водорода, безусловно, важны при создании нанопористых тонкоплёночных структур. Цель данного исследования заключалась в изучении особенностей блокирования межзёрнных границ и пор газовыми молекулами и их влияния на аб-

сорбцию водорода пористыми структурами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанокристаллические тонкие плёнки ($V, 10 \text{ ат.}\% \text{ Ti}$) N_x осаждались с использованием технологии ионно-стимулированного осаждения (IBAD method) на оборудовании АРГО-1. Ванадий и титан испарялись из электронно-лучевых тиглей в пропорции 10/1 и осаждались на подложки из сапфира со скоростью 0,08–0,1 нм/с. Осаждаемый конденсат облучался смесью ионов N_2^+ и He^+ в соотношении 4/1. Энергия ионов — 30 кэВ. Температура подложки — $<100^\circ\text{C}$. Размер плёнок — $15 \times 10 \text{ мм}^2$. Толщина — 1,5 мкм.

Все эксперименты проводились в три этапа: первичная активация плёнок, насыщение плёнок водородом и десорбция водорода. Эти операции осуществлялись на специальном высоковакуумном стенде (рис. 1). В камере насыщения проводилась активация плёнок и насыщение водородом, а в камере отжига выполнялись исследования процессов десорбции водорода.

Активация нанокристаллических и пористых плёнок, полученных с применением ионно-стимулированной технологии, заключается в освобождении границ зёрен и межзёренных пор от молекул газа, в первую очередь азота, которые были захвачены потоком атомов металлов и имплантированы ионным пучком в процессе осаждения плёнок. Сапфир с плёнкой нагревался до температуры 300°C и медленно, со скоростью 0,1 кПа/с, напускался водород до давления 0,5 МПа. После этого образец охлаждался до комнатной температуры и выдерживался в камере с водородом в течение 1 часа. Затем камера откачивалась на высокий вакуум, и образец отжигался в течение 1 часа при 600°C . Процесс повторялся 3 раза.

Эффективность процесса активации контролировалась по изменению электрического сопротивления плёнок. Значение началь-

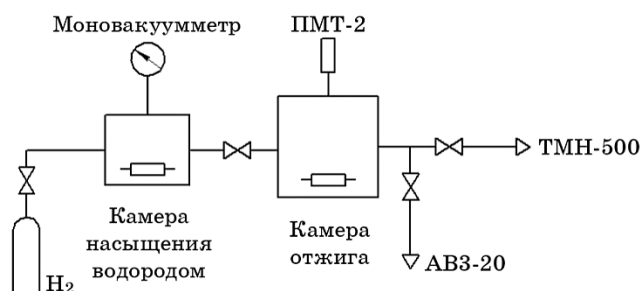


Рис. 1. Схема стенда для изучения абсорбционных свойств.

Fig. 1. Scheme of station for study the absorption properties.

го удельного сопротивления плёнок ($V, 10 \text{ ат.}\% \text{ Ti}$) N_x находилось в диапазоне 50–70 мкОм·см. В процессе нагрева до $\cong 80^\circ\text{C}$ наблюдалось незначительное уменьшение сопротивления. Дальнейший нагрев сопровождался увеличением сопротивления. Причём, если после первого нагрева значение удельного сопротивления плёнок при температуре 300°C не превышало 100 мкОм·см, то после каждого следующего цикла активации удельное сопротивление плёнок резко увеличивалось. Так после 3-го цикла активации сопротивление плёнок при 300°C превышало 100 Ом·см. При напуске водорода и охлаждении плёнок происходит абсорбция газа и уменьшение сопротивления. Наблюдаемая закономерность интерпретируется нами в рамках модели, изложенной в разделе 3.

Насыщение плёнок водородом осуществлялось двумя способами — при температурах 250°C и 20°C . В первом случае после выполнения активации температура понижалась до 250°C , напускался водород и плёнка выдерживалась в камере в течение 1 часа. После насыщения температура снижалась до 20°C . Во втором случае плёнка охлаждалась до 20°C . После этого напускался водород до давления 0,5 МПа и насыщение проводилось также в течение 1 часа.

При изучении десорбции водорода вентиль между камерами открывался, и обе камеры откачивались до давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. После этого камеры отсекались от средств откачки, и производился отжиг плёнки. Количество выделенного при отжиге водорода определялось по изменению давления, которое фиксировалось с помощью вакуумного датчика ПМТ-2. Диапазон уверенного измерения давления данным датчиком равен 10^{-3} – $3 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. Поэтому соотношение между суммарным объёмом камер и массой плёнки подбиралось таким образом, чтобы выделяемое количество водорода из плёнки приводило к такому изменению давления, которое могло фиксироваться вакуумным датчиком. Измеряемая величина давления пересчитывалась в количество молекул водорода, а также в массовую долю водорода по отношению к массе плёнки.

Одновременно с измерением давления в камерах контролировалось и изменение электросопротивления плёнок.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наряду с контролем сопротивления плёнок ($V, 0,1 \text{ Ti}$) N_x при абсорбции и десорбции водорода нами проводились электронно-микроскопические исследования структурных изменений в изучаемом материале. На рисунке 2 представлены данные растровой электронной микроскопии и микродифракция плёнок ($V, 0,1 \text{ Ti}$) N_x в исходном состоянии (*a*), после насыщения водородом (*b*) и после десорбции водорода (*c*). Насыщение проводилось при 20°C . Указан также параметр кристаллической решётки.

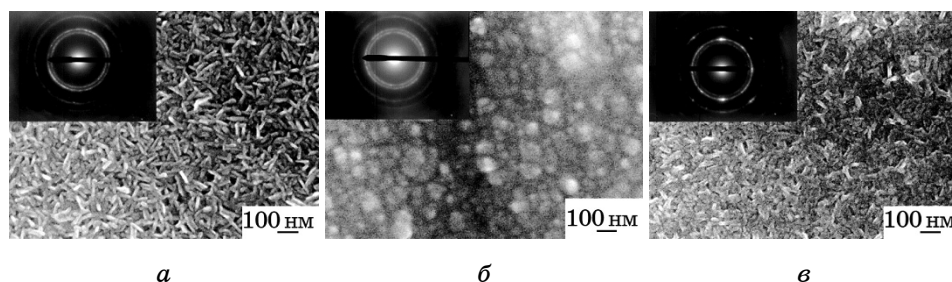


Рис. 2. Структура плёнок $(V, 0,1 Ti)N_x$: *a* — исходная ($a = 0,4011$ нм), *б* — после насыщения водородом ($a = 0,4025$ нм), *в* — после отжига до 300°C ($a = 0,3960$ нм).

Fig. 2. The structure of $(V, 0.1 Ti)N_x$ films: *a*—the original state ($a = 0.4011$ nm), *б*—after hydrogenation ($a = 0.4025$ nm), *в*—after film annealing to 300°C ($a = 0.3960$ nm).

Видно, что в исходном состоянии плёнки состоят из неупорядочно расположенных неравноосных зёрен. Зерна имеют форму цилиндров, длина которых равна 50–70 нм, а диаметр основания — 10–15 нм. За счёт того, что зёрна располагаются хаотично, в большей части плёнки присутствуют поры произвольной формы. Размер их был определён нами ранее в работе [2] с использованием нейтронной спектроскопии.

После насыщения плёнок водородом зёрна приобретают округлую форму, их диаметр колеблется от 30 до 100 нм (рис. 2, б). После десорбции водорода размер и форма зёрен близки к тем, которые они имели в исходном состоянии (рис. 2, в). Хотя не исключено, что часть зёрен объединяется, образуя более крупные объекты неправильной формы. Микродифракционный анализ не выявил появления иных фаз за исключением ГЦК-структуры нитрида ванадия. Параметр кристаллической решётки при всех структурных состояниях меньше, чем у нитрида ванадия [11]. Наибольший параметр решётки у плёнки, насыщенной водородом.

Учитывая неординарность структурного состояния накопителей водорода на базе нитрида ванадия, изменение такого параметра, как величина удельного электросопротивления в процессе нагрева, может дать важную информацию о структуре пор и кинетике выделения водорода из них. Известно, что электропроводность поликристаллических материалов определяется рассеянием электронов на регулярной решётке и структурных дефектах согласно правилу Маттиссена:

$$\sigma = \sigma_{\text{реш}} \left(\frac{1}{T} \right) \sigma_{\text{деф}}. \quad (1)$$

С ростом температуры обычно происходит ухудшение проводимости. Температурный коэффициент сопротивления у таких материалов положительный. С увеличением концентрации водорода в таких материалах их сопротивление увеличивается [12–14]. Происходит это за счёт формирования α -фазы (твёрдый раствор) и β -гидридной фазы. Для многокомпонентных материалов переход из поликристаллического в нанокристаллическое состояние, когда длина свободного пробега электронов проводимости становится больше размера зерна (10–20 нм), сопровождается ухудшением проводимости и уменьшением величины температурного коэффициента сопротивления (ТКС) вплоть до нуля. Наличие газосодержащих пор в такой структуре приводит к проявлению дополнительного механизма проводимости, который заключается либо в появлении термоэмиссионных электронов проводимости за счёт их испускания из газовых примесей (азот, кислород), находящихся на поверхностях пор и/или в их объёме, либо за счёт эффекта туннелирования [15]. Вследствие чего проводимость материала, поры которого частично или полностью заполнены газом, будет выше, чем у материала с вакуумными порами. Кроме этого будет наблюдаться перемена знака ТКС с положительного на отрицательный.

Для такого случая формула (1) будет иметь иной вид:

$$\sigma = \sigma_{\text{реш}} + \sigma_{\text{деф}} + \sigma_r(T, n), \quad (2)$$

где $\sigma_r(T, n)$ — проводимость пор, n — концентрация газа в порах. При этом проводимость нанокристаллического и пористого материала будет, в основном, определяться вторым и третьим слагаемыми. Причём величина проводимости будет увеличиваться с ростом температуры из-за отрицательного ТКС.

Одолевский [16] получил соотношение между проводимостью и пористостью такого рода систем:

$$\sigma_{\text{эф}} = \sigma_m \left(1 - \frac{C}{(1-C)/3} + \frac{\sigma_r}{\sigma_m - \sigma_r} \right), \quad (3)$$

где σ_m — проводимость матричной фазы, σ_r — проводимость газосодержащих пор, C — концентрация пор. Видно, что проводимость уменьшается как с увеличением концентрации пор, так и с уменьшением количества газа внутри пор.

В работе [17] предложена модель, описывающая перенос заряда между зёрнами малого (до 10 нм) диаметра, разделёнными изолирующими промежутками такого же размера. Такая структура может быть аналогом нанокристаллических тонких плёнок, содержащих нанопоры как вакуумные, так и частично или полностью заполненные газом. Показано, что проводимость такого рода объек-

тов описывается следующей формулой:

$$\sigma = \left(\frac{1}{L_3} \right) \Delta l^2 e^2 D_{\text{бар}} \exp \left(- \frac{e^2}{L_3 k T} \right), \quad (4)$$

где L_3 — размер зерна, Δl — размер барьера между зёрнами, $D_{\text{бар}}$ — проницаемость барьера, которая является функцией концентрации газа. Из данной формулы следует, что проводимость нанокристаллических и нанопористых плёнок, межзёренные границы и поры в которых могут поглощать и выделять водород в больших количествах, должна быть функцией не только размера зёрен и пор, но и количества адсорбированного порами газа. Температурный коэффициент сопротивления должен быть отрицательным.

На рисунке 3, *a*, *б* показано изменение сопротивления плёнки ($V, 0,1 \text{ Ti} \text{ N}_x$) в процессе насыщения водородом. Начальные значения сопротивления плёнки, насыщаемой при 20°C , существенно меньше, чем у плёнки, насыщаемой при 250°C . Это связано с тем, что в процессе удаления водорода из камеры отжига после активации, охлаждения плёнки и откачки на вакуум, большое количество тяжёлых газовых молекул адсорбируется пористой структурой и понижает удельное сопротивление плёнки. После насыщения значения электросопротивления плёнок практически одинаковы.

Исследование изменения сопротивления при отжиге нитрида ванадия ($V, 0,1 \text{ Ti} \text{ N}_x$), насыщенного водородом при высокой температуре, показало, что отрицательный знак ТКС сохраняется лишь до температуры $\approx 40^\circ\text{C}$ (рис. 4, *a*). При температурах от 40 до 150°C

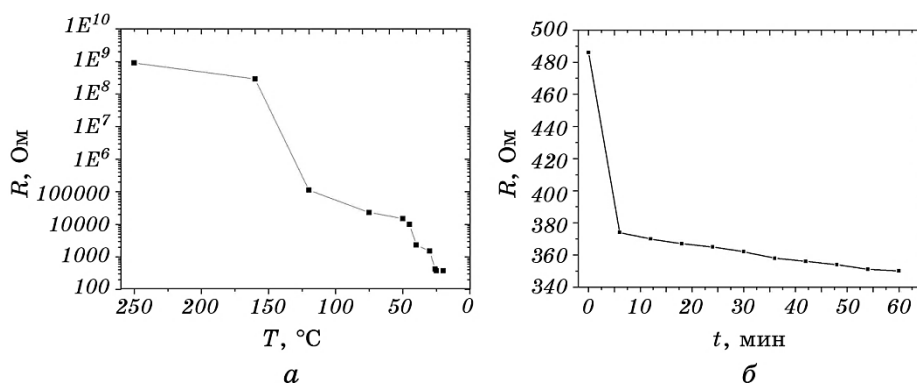


Рис. 3. Зависимости изменения сопротивления плёнки ($V, 0,1 \text{ Ti} \text{ N}_x$) в процессе насыщения водородом: насыщение при 250°C (*a*), насыщение при 20°C (*б*).

Fig. 3. The dependences of the resistance variation of ($V, 0.1 \text{ Ti} \text{ N}_x$) film during hydrogen saturation: saturation at 250°C (*a*), saturation at 20°C (*b*).

наблюдается возрастание сопротивления почти в 2 раза. Дальнейшее увеличение температуры приводит к гигантским скачкам сопротивления. При температуре 250°C удельное сопротивление плёнки превышает значение 10^5 Ом·см, в то время как начальное значение сопротивления не превышало 10^2 мкОм·см. При охлаждении образца происходит возврат сопротивления практически до исходного состояния, и образуется петля гистерезиса. Вертикальные ветви петли разнесены на $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$.

Такое огромное изменение сопротивления $(\text{V}, 0,1 \text{Ti})\text{N}_x\text{--H}_y$ плёнки с увеличением температуры отжига может происходить только вследствие полного освобождения межзёрненных границ и пор от водорода. При этом пространство между зёрнами становится практически непреодолимым для электронов проводимости, что приводит к гигантскому возрастанию сопротивления. При охлаждении за счёт обратного частичного поглощения газов, и в первую очередь, водорода из камеры, проводимость $(\text{V}, 0,1 \text{Ti})\text{N}_x\text{--H}_y$ плёнки практически восстанавливается. Возврат сопротивления к исходному значению после охлаждения может свидетельствовать о том, что удельная концентрация пор и их проводимость определяют величину удельного сопротивления нанопористых плёнок.

Общая закономерность изменения сопротивления при десорбции водорода из плёнок $(\text{V}, 0,1 \text{Ti})\text{N}_x\text{--H}_y$, насыщенных при комнатной температуре, такая же, как и у плёнок, насыщенных при высокой температуре (рис. 4, б). Главное отличие заключается в том, что кардинальное возрастание электросопротивления начинается при температуре намного более высокой ($370\text{--}390^{\circ}\text{C}$), чем у плёнки,

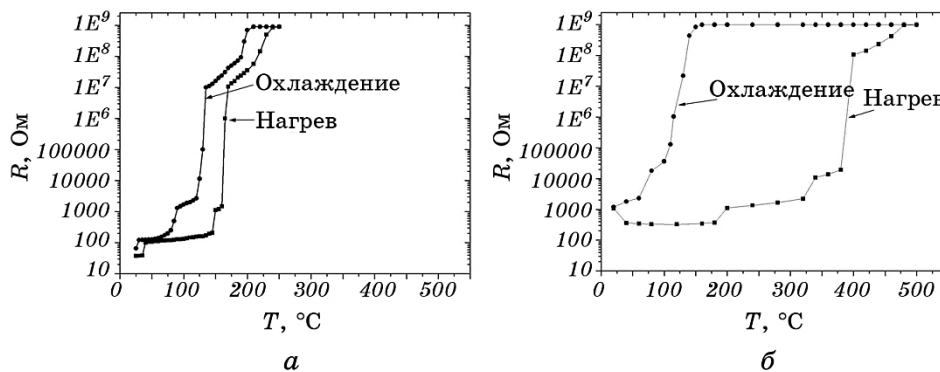


Рис. 4. Зависимости изменения сопротивления плёнки $(\text{V}, 0,1 \text{Ti})\text{N}_x\text{--H}_y$ в процессе нагрева и охлаждения: насыщение при 250°C (а), насыщение при 20°C (б).

Fig. 4. The dependence of the resistance variation of $(\text{V}, 0.1 \text{Ti})\text{N}_x\text{--H}_y$ film during heating and cooling : saturation at 250°C (a), saturation at 20°C (b).

насыщенной при высокой температуре (150–160°C). Температурный интервал между вертикальными ветвями петли гистерезиса увеличивается до 270–300°C.

На рисунке 5, а представлены кривые зависимости количества выделившегося водорода от температуры отжига для плёнки, насыщенной при 250°C. Видно, что десорбция водорода начинается уже при 30°C. При 200°C количество молекул десорбированного водорода достигает $1,5 \cdot 10^{19}$ мол. H_2 (3,5% вес.). Дальнейшее повышение температуры приводит к заметному увеличению скорости выделения водорода. При 275°C общая масса выделившегося водорода превышает 7% вес.

При охлаждении образца, начиная с температуры 150°C, наблюдается уменьшение давления в рабочей камере, что совпадает со снижением сопротивления и свидетельствует о том, что часть выделившегося водорода вновь адсорбируется плёнкой. Общее уменьшение давления в камере при остывании от 150°C до 20°C соответствует поглощению $8 \cdot 10^{18}$ мол. H_2 , что соответствует 2% вес. H_2 .

Для того чтобы проверить правильность данного утверждения, после откачки камеры с плёнкой был проведён повторный её отжиг. На рисунке 5, а показано изменение давления в камере при повторном отжиге и охлаждении. Видно, что количество выделившегося водорода близко 2% вес. При охлаждении наблюдается повторная адсорбция водорода из камеры. Следует отметить, что в процессе повторного поглощения 2% вес. H_2 общее давление в камере не превышало 30 Па, в то время как 7% вес. водорода адсорбировались при 0,5 МПа. Адсорбция такого достаточно большого количества водорода при таком низком давлении свидетельствует о том, что по-

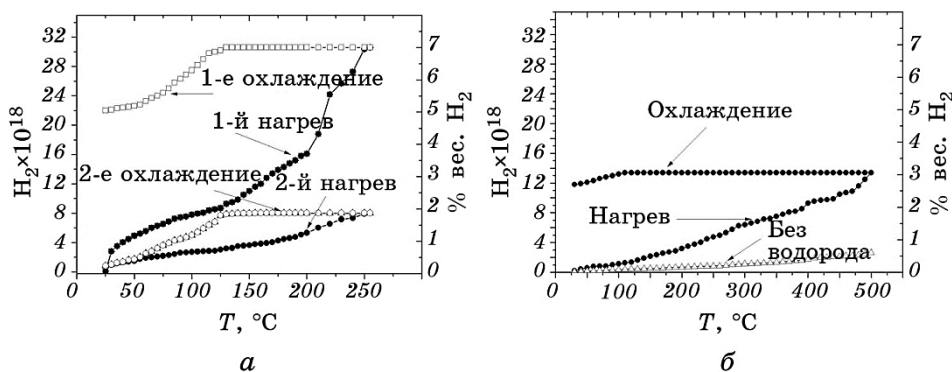


Рис. 5. Зависимости количества выделившегося водорода от температуры отжига для плёнки $(V, 0,1 Ti)N_x-H_y$, насыщенной при 250°C (а) и 20°C (б).

Fig. 5. The dependences of the amount of extracted hydrogen on annealing temperature for $(V, 0.1 Ti)N_x-H_y$ film saturated at 250°C (a) and 20°C (b).

верхность плёнки незначительно «отравлена» молекулами, содержащими кислород. При таких условиях адсорбция молекулярного водорода происходит при низком парциальном давлении водорода — меньше 30 Па.

Кривые десорбции водорода для плёнок $(V, 0,1 Ti)N_x-H_y$, насыщенных водородом при комнатной температуре, приведены на рис. 5, б. Аналогично зависимости сопротивления наблюдается существенное увеличение температурного диапазона (до 500°C), внутри которого происходит удаление водорода из плёнок. Скорость выделения водорода практически одинакова во всем интервале температур. Общее количество выделившегося газа не превышает 3% вес.

Для того чтобы полностью удалить весь водород из плёнки, мы провели повторный нагрев данного образца до 500°C , но при постоянной вакуумной откачке. После этого клапан, соединяющий камеру с турбомолекулярным насосом, был закрыт и образец нагрет ещё один раз. На рисунке 5, б приведена кривая, демонстрирующая количество выделившегося газа из плёнки $(V, 0,1 Ti)N_x-H_y$ после такого нагрева — $2 \cdot 10^{18}$ молекул. С нашей точки зрения $2 \cdot 10^{18}$ это то количество газовых молекул, которое неизбежно поглощается нанопористым $(V, 0,1 Ti)N_x-H_y$ абсорбентом, имеющим объём $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$, в процессе откачки водорода из камеры с образцом и откачки её на вакуум.

При нагреве печи без образца увеличение давления в камере соответствовало выделению газов из конструктивных элементов печи в количестве $< 10^{17}$ молекул, что эквивалентно не более чем 0,05% вес. водорода. Десорбция водорода из стенок камеры мало вероятна, так как печь была экранирована полированной никелевой фольгой, поэтому температура стенок камеры не могла превышать 30°C .

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, анализируя полученные результаты можно сформулировать следующие выводы. Первичная термообработка путём трехкратного нагрева до 300°C с одновременным напуском водорода до 0,5 МПа и последующим охлаждением достаточна для активации по отношению к водороду нанопористых плёнок $(V, 0,1 Ti)N_x$. Поглощённый в процессе такой обработки водород заполняет большую часть пор и препятствует отравлению их тяжёлыми газовыми молекулами — CO_2 , O_2 , SO_2 , H_2O . При выдержке в вакуумных условиях таких плёнок часть водорода из наиболее крупных пор покидает материал. При комнатной температуре образовавшиеся пустоты заполняют молекулы тяжёлых газов, тем самым уменьшая абсорбционную ёмкость (до 3% вес.) нанопористых $(V, 0,1 Ti)N_x$ плё-

нок и увеличивая температуру десорбции водорода с 275°C до 500°C.

Нанокристаллический пористый нитрид ванадия $(V, 0,1 Ti)N_x$ имеет три типа ловушек водорода — относительно крупные межчастичные поры, межзёренные границы и нанопоры и, наконец, вакантные узлы в нанозёрнах. Исходя из того, что гидридная фаза $(V, 0,1 Ti)N_xH_y$ нами не обнаружена, мы утверждаем, что практически весь водород накапливается в межчастичных порах и на границах зёрен в молекулярном состоянии. Вакантные узлы в наноструктурах, как правило, сосредоточены в обеднённых областях на границах зёрен. Причём для нитрида ванадия обеднение может происходить в основном за счёт удаления азота. Такие вакантные позиции могут удерживать до 4-х атомов водорода каждая [18, 19]. Нам не удалось определить количество водорода, захваченного вакантными узлами в нанозёрнах.

При десорбции водорода на начальном этапе отжига (30–130°C) происходит выделение водорода из крупных межчастичных пор. Освободившийся объём заполняется водородом из межзёренных пор, и, возможно, из зёрен (130–180°C), в результате чего происходит полное освобождение от водорода межзёренных границ и пор. И, наконец, освобождаются межчастичные поры (180–275°C). Именно очистка от водорода межзёренных и межчастичных пор приводит к катастрофическому возрастанию сопротивления. И именно в данном интервале температур выделяется основное количество водорода — 5% вес.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. Bryk, A. Guglya, M. Litvinenko, I. Marchenko, E. Melnikova, I. Sassa, and R. Vasilenko, *Radiat. Eff. Defects S*, **166**, Iss. 4: 282 (2011).
2. В. Брык, Р. Василенко, А. Гончаров, Т. Григорова, А. Гугля, В. Колобродов, М. Литвиненко, И. Марченко, Е. Мельникова, И. Сасса, *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*, № 6: 66 (2011).
3. A. Goncharov, A. Guglya, and E. Melnikova, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 18061 (2012).
4. L. Johnson, M. Dresser, and E. Donaldson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**: 857 (1972).
5. S. Ko and L. Schmidt, *Surf. Sci.*, **47**: 557 (1975).
6. A. Pryde and C. Titcomb, *Trans. Faraday Soc.*, **65**: 2758 (1969).
7. E. Fromm and H. Uchida, *J. Less-Common Met.*, **66**: 77 (1979).
8. H. Wenzl, K. Klatt, P. Meuffets, and K. Papathanassopoulos, *J. Less-Common Met.*, **89**, Iss. 2: 489 (1983).
9. K. Papathanassopoulos and H. Wenzl, *J. Phys. F. Met. Phys.*, **12**: 1369 (1982).
10. H. Uchida and E. Fromm, *J. Less-Common Met.*, **95**: 139 (1983).
11. О. М. Барабаш и Ю. Н. Коваль, *Структура и свойства металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
12. E. Lee, J. M. Lee, J. H. Koo, W. Lee, and T. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**:

- 6984 (2010).
13. M. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**: 223 (1996).
 14. G. Reisfeld, N. Jisrawi, M. Ruckman, and M. Strongin, *Phys. Rev. B*, **53**: 4974 (1996).
 15. Л. Палатник, П. Черемской, М. Фукс, *Поры в плёнках* (Москва: Энергоиздат: 1982).
 16. В. И. Одолевский, *ЖТФ*, **21**, № 6: 667 (1951).
 17. C. A. Neugebauer and M. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, **33**: 74 (1962).
 18. A. Gringoz, N. Glandut, and S. Valette, *Electrochem. Commun.*, **11**: 2044 (2009).
 19. H. Ding, X. Fan, C. Li, X. Liu, D. Jiang, and Ch. Wang, *J. Alloys Compd.*, **551**: 67 (2013).

REFERENCES

1. V. Bryk, A. Guglya, M. Litvinenko, I. Marchenko, E. Melnikova, I. Sassa, and R. Vasilenko, *Radiat. Eff. Defects S*, **166**, Iss. 4: 282 (2011).
2. V. Bryk, R. Vasilenko, A. Goncharov, T. Grigorova, A. Guglya, V. Kolobrodov, M. Guglya, I. Marchenko, E. Melnikova, and I. Sassa, *Poverkhnost. Rentgenovskie Sinkhrotronnye i Neytronnye Issledovaniya*, No. 6: 66 (2011) (in Russian).
3. A. Goncharov, A. Guglya, and E. Melnikova, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 18061 (2012).
4. L. Johnson, M. Dresser, and E. Donaldson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**: 857 (1972).
5. S. Ko and L. Schmidt, *Surf. Sci.*, **47**: 557 (1975).
6. A. Pryde and C. Titcomb, *Trans. Faraday Soc.*, **65**: 2758 (1969).
7. E. Fromm and H. Uchida, *J. Less-Common Met.*, **66**: 77 (1979).
8. H. Wenzl, K. Klatt, P. Meuffets, and K. Papathanassopoulos, *J. Less-Common Met.*, **89**, Iss. 2: 489 (1983).
9. K. Papathanassopoulos and H. Wenzl, *J. Phys. F. Met. Phys.*, **12**: 1369 (1982).
10. H. Uchida and E. Fromm, *J. Less-Common Met.*, **95**: 139 (1983).
11. O. M. Barabash and Yu. N. Koval, *Struktura i Svoystva Metallov i Splavov* [Structure and Properties of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
12. E. Lee, J. M. Lee, J. H. Koo, W. Lee, and T. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**: 6984 (2010).
13. M. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**: 223 (1996).
14. G. Reisfeld, N. Jisrawi, M. Ruckman, and M. Strongin, *Phys. Rev. B*, **53**: 4974 (1996).
15. L. S. Palatnik, P. G. Cheremskoj, and M. Y. Fuks, *Pory v Plenkakh* [Pores in Films] (Moscow: Energoizdat: 1982) (in Russian).
16. V. I. Odolevskiy, *ZhTF*, **21**, No. 6: 667 (1951) (in Russian).
17. C. A. Neugebauer and M. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, **33**: 74 (1962).
18. A. Gringoz, N. Glandut, and S. Valette, *Electrochem. Commun.*, **11**: 2044 (2009).
19. H. Ding, X. Fan, C. Li, X. Liu, D. Jiang, and Ch. Wang, *J. Alloys Compd.*, **551**: 67 (2013).