

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.80.Jh, 68.37.Hk, 68.43.Mn, 68.55.Ln, 81.15.Jj, 82.80.Yc

## Микропористые нанокристаллические тонкие плёнки V–N–He. Способ получения, структура, свойства

В. Брык, Р. Василенко, В. Н. Воеводин, А. Гончаров, Т. Григорова,  
А. Гугля, В. Колобродов, М. Литвиненко, И. Марченко, Е. Мельникова,  
И. Сасса, Ю. Никитенко\*, Ю. Хайдуков\*, В. Волков\*\*, G. Chaboussant\*\*\*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
ул. Академическая, 1,  
61108 Харьков, Украина*

*\*Объединённый институт ядерных исследований,  
ул. Жолио Кюри, 6,*

*141980 Дубна, Московская обл., Россия*

*\*\*Институт кристаллографии РАН,  
просп. Ленинский, 59,*

*119333 Москва, Россия*

*\*\*\*Laboratoire Léon Brillouin,*

*CEA Saclay, bât. 563,*

*91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

В данной работе изучены основные закономерности формирования тонких плёнок V–N–He, осаждаемых в условиях бомбардировки смешанными пучками высокоэнергетических ионов азота и гелия. Были исследованы их структурно-фазовые, электрофизические и адсорбционные характеристики. Данные электронно-микроскопического анализа доказывают, что формирование структуры плёнок V–N–He происходит в условиях конкуренции нескольких проходящих одновременно процессов, которые приводят к формированию нанокристаллической структуры, содержащей микропоры размером от 5 нм до 5 мкм. Обсуждается роль ионной бомбардировки и адсорбции газа из остаточной атмосферы в формировании пористости. Сопоставление данных резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и профилометрии позволило определить величину пористости плёнок — 27%. В диапазоне исследованных давлений водорода (до 0,35 МПа) было адсорбировано 7 вес.% H<sub>2</sub>. Показано, что количество адсорбированного водорода определяется микропористой структурой плёнок и составом газовой среды в них.

У роботі вивчено основні закономірності формування тонких плівок V–N–He, осаджених в умовах бомбардування жмутами високоенергетичних йонів азоту

та гелію. Було досліджено структурно-фазові, електрофізичні та адсорбційні характеристики. За допомогою електронної мікроскопії доведено, що структура плівок V–N–He формується в умовах конкурування кількох одночасних процесів, які призводять до створення нанокристалічної структури, яка містить у собі мікропори розміром від 5 нм до 5 мкм. Обговорюється роль йонного бомбардування та адсорбції газу з залишкової атмосфери у формуванні пористості. Порівняння даних Резерфордського зворотнього розсіяння та профілометрії дозволило обчислити величину пористості плівок — 27%. У діапазоні дослідженого тиску водню (до 0,35 МПа) було адсорбовано 7 ваг.% H<sub>2</sub>. Показано, що кількість водню, яка адсорбується, визначається мікропористою структурою плівки та складом газового середовища в ній.

In a given paper, we study the main characteristics of V–N–He thin-film formation under condition of high-energy mixed-ion (N, He) beam bombardment. The structural-phase, electrophysical, and adsorption characteristics are studied using different methods. The data of electron microscopy analysis prove that the V–N–He film structure formation occurs under rivalry conditions of several simultaneously running processes, which lead to formation of microporous structure with pore size of 5 nm to 5 μm. Role of ion bombardment and gas adsorption from residual atmosphere in porosity formation is discussed. Using the Rutherford backscattering and profilometry data, the value of porosity of 27% is determined. In the interval of pressure lower than 0.35 MPa, 7 wt.% H<sub>2</sub> is absorbed by these films. As shown, the quantity of adsorbed hydrogen is determined by structure of micropores and gas content in films.

**Ключевые слова:** нанокристаллические плёнки, микропоры, адсорбция, структура.

*(Получено 19 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурные материалы в настоящее время привлекают к себе пристальное внимание необычностью механических, электрических, оптических, магнитных и других характеристик [1–3]. Кроме этого, вследствие высокой удельной площади поверхности зёрен также перспективным должно быть их использование в качестве адсорбентов водорода [4]. Наличие внутренней открытой пористости в таких структурах дополнительно позволяет существенно увеличивать их адсорбционную ёмкость независимо от компонентного состава самого адсорбента.

Обладающие высокой ёмкостью по отношению к водороду и относительно низкой температурой цикла адсорбция/десорбция, сплавы на основе ванадия и титана считаются одними из наиболее эффективных гидридообразующих материалов [5]. Данные металлы также интенсивно изучаются на предмет их использования в каче-

стве легирующих добавок к магнию для улучшения его адсорбционных свойств [6–10]. Хорошей адсорбцией по отношению к водороду обладают также и нитриды на основе Mg, V, Ti [11, 12].

Результаты наших предыдущих исследований [13] показали, что осаждение ванадия в условиях бомбардировки высокоэнергетичными ионами азота может приводить к формированию нанокристаллических плёнок, межзёренные пространства в которых заняты порами. Такие плёнки сохраняли пористую структуру даже после отжига при 500°C. Облучение таких плёнок ионами гелия приводило к трансформированию закрытой пористости в открытую с образованием системы каналов, соединяющих поры друг с другом и с поверхностью плёнки [14]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что, воздействуя на процесс осаждения металла смешанным пучком ионов реактивных и инертных газов, можно создавать условия для формирования нанокристаллических плёнок, содержащих открытую пористость.

Исходя из этого, цель данной работы заключалась в исследовании механизмов формирования микропористых тонкоплёночных V–N–He соединений, получаемых в условиях ионно-стимулированного осаждения, а также изучении их структурных и адсорбционных характеристик.

## 2. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанокристаллические тонкие плёнки V–N–He получались с использованием технологии ионно-стимулированного осаждения (IBAD method) на оборудовании АРГО-1 [15]. Металлы испарялись из электронно-лучевых тиглей и осаждались на подложку из соли KCl, покрытую углеродной плёнкой со скоростью 0,1 нм/сек. Осаждаемый конденсат облучался смесью ионов  $N_2^+$  и  $He^+$  в равных долях. Энергия ионов — 30 кэВ. Величина отношения потока ионов к атомному потоку равнялась 0,4 ион/атом. Температура подложки — 200°C. Одновременно плёнки осаждались на специально приготовленные датчики для контроля электросопротивления плёнок.

Для изучения начальной стадии формирования композитов применялась методика последовательного перекрытия шторкой через определённые промежутки времени отдельных участков соли [13]. С применением данного метода была получена серия плёнок толщиной от 2,5 нм до 150 нм, структура которых изучалась с помощью электронного JEM-100С и растрового JSM-7001F микроскопов. С использованием спектрометрии POP на ускорителе «Сокол» [16] плёнки были исследованы на предмет определения величины пористости. Экспериментальные спектры были измерены при энергии пучка ионов гелия 1,8 МэВ. Угол рассеяния составлял 170°. Разрешение спектрометра составляло 20 кэВ. Кроме этого, параметры пористой

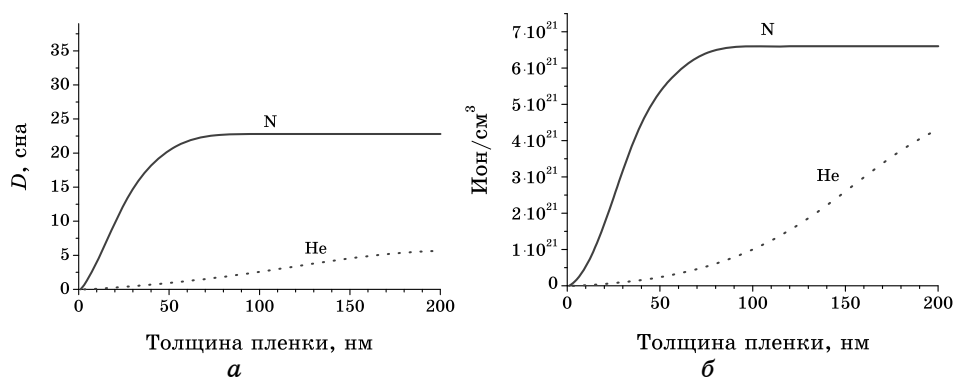
структуры исследовались с использованием нейтронного рассеяния в скользящей геометрии пучка на спектрометре Papyrus (Laboratoire Léon Brillouin, France). Использовался монохроматический пучок ( $d\lambda/\lambda = 0,1$ ) нейтронов с длиной волны  $\lambda = 0,8$  нм. Толщина плёнок — 5 мкм. Площадь удельной поверхности пор измерялась с помощью методики, описанной в работе [17]. Взаимодействие водорода с материалом исследовалось путём измерения изохор и изотерм адсорбции.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 3.1. Структура и фазовый состав

Процесс ионно-стимулированного осаждения происходит при бомбардировке конденсируемого вещества газовыми ионами с энергией несколько десятков кэВ. В таких условиях создаваемые дефекты будут неоднородно распределены по глубине формируемой плёнки [15], что затрудняет выполнить сопоставление конечной структуры плёнки с её изменениями на разных стадиях роста. В случае, когда используются ионы с различной массой и химической активностью ситуация ещё более осложняется. Поэтому для исследования механизмов формирования пористости в процессе ионно-стимулированного осаждения важным этапом является изучение особенностей изменения структуры плёнки на толщинах, соответствующих разным участкам по глубине повреждений, создаваемых бомбардирующими ионами.

Для количественной оценки условий, в которых происходит формирование структуры и фазового состава плёнки, с использованием программы SPURT по методике, описанной нами ранее [18], было выполнено математическое моделирование процессов де-

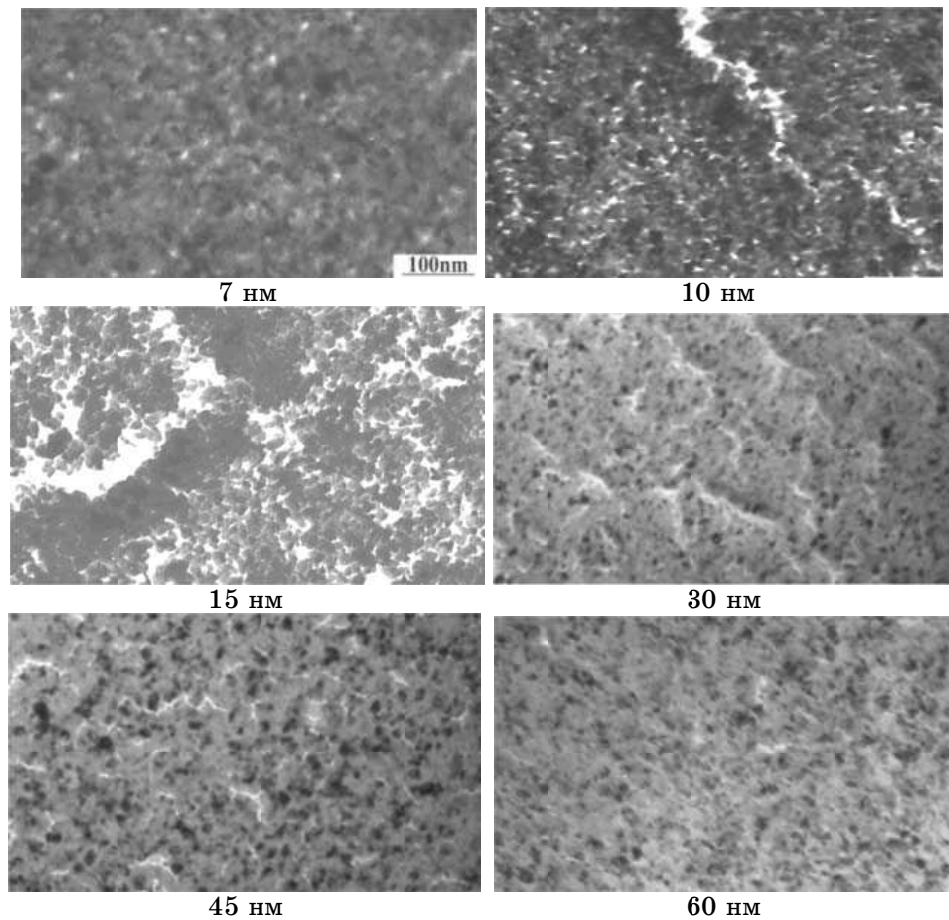


**Рис. 1.** Профили распределения повреждений (*a*) и имплантированных ионов азота и гелия (*б*). Скорость осаждения — 0,1 нм/сек, плотность суммарного ионного тока —  $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>·сек.

фектообразования (рис. 1, *a*) и имплантации атомов азота и гелия (рис. 1, *б*) в плёнке ванадия, осаждаемой под облучением.

Видно, что основные нарушения в плёнке на всех этапах создают ионы азота. В диапазоне толщин до 80 нм осаждаемый материал находится под действием постоянно увеличивающегося потока радиационных дефектов и количества имплантируемых ионов. Уровень повреждений на толщинах 80 нм и больше увеличивается незначительно и исключительно за счёт ионов гелия. Количество имплантированного азота на таких толщинах уже не меняется, а концентрация гелия возрастает почти в 10 раз. Общее расчётное содержание азота в плёнке толщиной  $> 150$  нм, имплантированного ионным пучком, не превышает 12 ат.%, а гелия — 2 ат.%.

На рисунке 2 представлена серия фотографий конденсатов V-N-



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические фотографии плёнок V-N-He различной толщины.

Ne, толщина которых изменяется от 7 нм до 150 нм. На толщинах до 5 нм влияние ионного пучка на формирование плёнки ещё незначительно. На этой стадии происходит массовое зарождение зёрен, плотность распределения которых превышает  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Причём, образование сплошного покрытия при таких толщинах происходит без видимых признаков коалесценции.

При толщине плёнки 7 нм в местах тройных стыков зёрен начинают появляться характерные вздутия. В плёнках толщиной 10 нм на местах вздутий образуются разрывы, которые впоследствии (толщина 15 нм) приводят к формированию плёнки, состоящей из зёрен весьма неравномерно распределённых по подложке.

Присутствуют места, где зерна практически сомкнулись, но есть и зоны подложки, свободные от плёнки. Распределение зёрен по размерам достаточно однородное. Средний размер равен 12 нм, однако присутствуют образования диаметром 35 нм и 7 нм. Зерна имеют неправильную, но округлую форму. В областях соединения места спайности не образуются, и зерна остаются отдельными формированиями.

По мере увеличения расчётной толщины плёнки не наблюдается возрастания среднего размера существующих зёрен, но имеет место уменьшение свободной площади подложки за счёт появления новых зародышей и их роста (30, 45 нм). Плёнка толщиной 60 нм практически полностью покрывает подложку. Удельное сопротивление сформированной плёнки —  $(4-5) \cdot 10^{-3}$  Ом·см. Распределение зёрен по размерам менее однородное, чем оно было на начальной стадии, за счёт увеличения доли больших и малых зёрен.

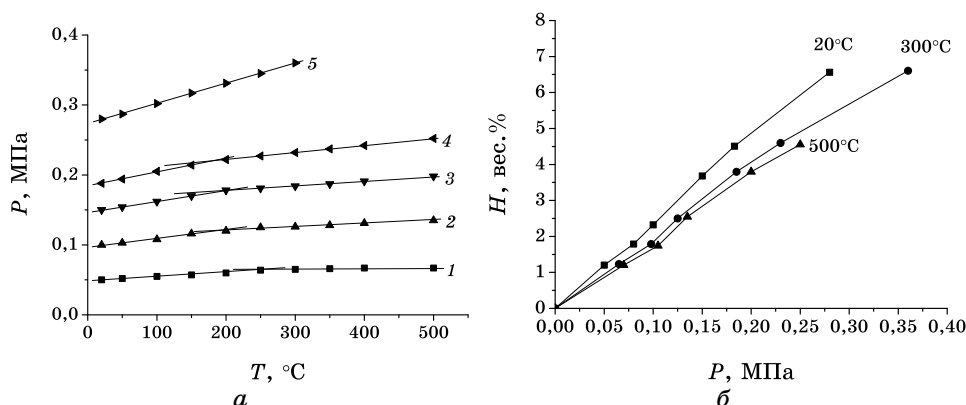
Микродифракционные снимки всех плёнок соответствуют мелкодисперсной структуре, имеющей ГЦК-решётку VN.

Данные растровой микроскопии показывают, что поверхность конденсата V–N–Ne представляет собой систему зёрен, размер которых находится в интервале 20–80 нм. Межзёренные стыки не свободны от пор. Микроанализ показывает, что содержание атомов азота в 3 раза превышает содержание атомов ванадия.

### 3.2. Адсорбционные исследования

Измерения удельной площади сорбирующей поверхности выполнялись при температуре кипения жидкого азота 77 К и давлениях  $P/P_0 = 0,3-0,4$ . Её величина определялась по разности давлений  $\Delta P$  при 77 К и 293 К. Измеренная величина удельной поверхности по методу БЭТ была равна 13,2 м<sup>2</sup>/г. Измерение поглощения водорода производилось с помощью объёмного метода путём построения изохор адсорбции (рис. 3, а) и вычисленных изотерм адсорбции (рис. 3, б).

Обращает на себя изменение угла наклона изохор адсорбции в интервале температур 170–250°C (рис. 3, а), причём, с увеличением количества напущенного в камеру водорода, перегиб смещается в



**Рис. 3.** *а* — зависимости изменения давления в камере от температуры при различных количествах напущенного водорода: 1 — 28,7 нсм<sup>3</sup>; 2 — 57,9 нсм<sup>3</sup>; 3 — 87,5 нсм<sup>3</sup>; 4 — 112,5 нсм<sup>3</sup>; 5 — 166 нсм<sup>3</sup>. *б* — изотермы поглощения водорода плёнками V–N–He.

сторону более низких температур. Наличие данного перегиба может свидетельствовать о наличии в плёнках не менее двух типов водородных ловушек, имеющих разную энергию активации.

Несмотря на незначительную удельную поверхность плёнок, величины поглощения водорода очень высокие. Сложность трактовки полученных результатов заключается в том, что в процессе поглощения водорода плёнками V–N–He может участвовать как физическая, так и химическая адсорбция. Физическая адсорбция связана с поглощением водорода пористой структурой и, обычно, понижается с повышением температуры. Такая зависимость характерна для плёнок V–N–He, что позволяет нам утверждать, что основным типом ловушек для водорода в них являются поры. Химическая адсорбция может быть связана с образованием гидридов и амидов MeNH, и должна увеличиваться с возрастанием температуры. Гидрид ванадия VN разлагается при 200°C. Учитывая, что содержание азота во всех плёнках очень высокое, можно предположить, что определённую роль в удержании водорода оказывают химические соединения с азотом: в кристаллической фазе MeNH или газовом состоянии NH<sub>4</sub>.

Для определения эффективности участия азота в процессах адсорбции нами были выполнены эксперименты по насыщению водородом V–N–He датчиков сопротивления. Исходное значение удельного сопротивления  $4 \cdot 10^{-3}$  Ом·см. Насыщение выполнялось при температуре 200°C и давлении водорода 0,3 МПа в течение 1 часа. После насыщения сопротивление увеличивалось до  $6,6 \cdot 10^{-3}$  Ом·см. Выдержка образца на воздухе на протяжении месяца не приводила к изменению сопротивления. После насыщения плёнки отжигались до 500°C со скоростью 10°C/мин.

Было обнаружено, что после первого цикла нагрев–охлаждение происходит уменьшение сопротивления насыщенной плёнки с  $6,6 \cdot 10^{-3}$  до  $5,7 \cdot 10^{-3}$  Ом·см. После вторичного нагрева сопротивление остаётся неизменным. Выполненный эксперимент даёт основание предположить, что при насыщении водородом происходит как физическое, так и химическое его адсорбирование. Изменение сопротивления при этом может быть вызвано и образованием химического соединения и изменением газовой составляющей в порах. При первичном отжиге происходит удаление водорода из пор. Отжиг при  $500^\circ\text{C}$  оказывается недостаточным для развала химических соединений.

### 3.3. Резерфордовское и нейтронное рассеяние

При исследовании поровой структуры плёнки с использованием нейтронов, отражённых от поверхности, детектировались пучки, рассеянные в трёх ортогональных направлениях. В данной схеме нейтроны падают под скользким углом  $a_i$  в несколько миллирадиан к поверхности, а отражаются под углом  $a_f$ . Для случая  $a_f = a_i$ , измеряя интенсивность зеркального отражения  $I(Q_z)$  в зависимости от перпендикулярного компонента вектора рассеяния  $Q_z = 4\pi \sin(a_i)/\lambda$ , можно определить средний в плоскости потенциал взаимодействия нейтронов с веществом. Если нейтрон ещё дополнительно рассеивается в направлениях волновых векторов  $Q_x$  или  $Q_y$ , то корреляционная длина таких неоднородностей равна  $L_x = 2\pi/Q_x$  и  $L_y = 2\pi/Q_y$ .

Из графика, приведённого на рис. 4 для зеркального отражения в перпендикулярном направлении, можно определить критическое значение волнового вектора нейтрона, которое соответствует точке перегиба, —  $Q_k = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ нм}^{-1}$ . Критические значе-

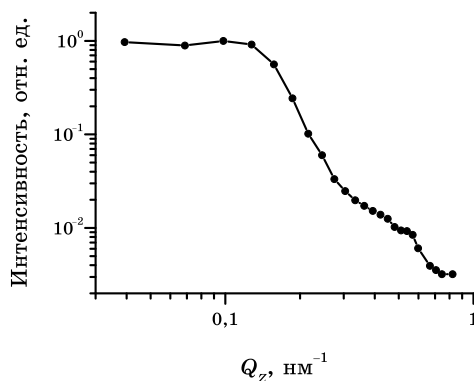


Рис. 4. Зависимость интенсивности зеркального отражения  $I(Q_z)$  от вектора рассеяния.



ния волновых векторов нейтрона находятся из условия, что его кинетическая энергия в направлении, перпендикулярном поверхности равна потенциальной энергии взаимодействия со средой  $Q_k = \beta U^{1/2}$ , где  $U$  — потенциал ядерного взаимодействия нейтрона с рассеивающей средой. В случае дисперсной среды  $U = \sum_j b_j n_j$ , где  $b_j$  — амплитуда ядерного, упругого рассеяния нейтрона на  $j$ -ядре,  $n_j$  — плотность ядер в единице объёма:  $n_j = \rho N/\mu$ ,  $\rho$  — плотность,  $N$  — число Авогадро,  $\mu$  — молекулярный вес. Таким образом, исходя из значения критического волнового вектора, может быть оценена плотность вещества, заполняющего поры. В нашем случае таким веществом может быть азот или гелий.

Для определения количества гелия в плёнках V–N–He был использован метод РОР протонов. Плёнки наносились на самоподдерживающиеся фольги никеля толщиной 2 мкм, что позволило уменьшить фон в спектрах РОР в области энергий, соответствующих рассеянию протонов в поле ядер гелия более чем в 10 раз, и соответственно увеличить чувствительность метода по определению содержания He в плёнках. Образцы облучались пучком протонов с энергией 1,8 МэВ и током 50 нА. Обратные рассеянные протоны регистрировались PIPS детектором, расположенным под углом  $170^\circ$  по отношению к направлению распространения пучка. Экспериментально измеренные РОР спектры сопоставлялись с модельными спектрами, сгенерированными программными кодами DVBS и SIMNRA [19, 20]. Оценённое из спектров РОР протонов содержание гелия в плёнках составило менее 1% ат.

Для определения пористости материала плёнки использовалась методика, предложенная в работе [21]. По данным спектрометрии РОР ионов гелия с энергией 1,8 МэВ, определялись элементный состав и толщина плёнки в единицах числа условных атомов на  $\text{см}^2$ . В нашем случае толщина плёнки  $D$  составила  $2350 \cdot 10^{15}$  усл.ат./ $\text{см}^2$ . Толщина этой же плёнки  $d$ , измеренная с помощью профилометра, составила величину  $3 \cdot 10^{-5}$  см. Для расчёта плотности плёнки использовалась формула [21]:  $\rho = DA/d$ , где  $D$  — поверхностная плотность атомов,  $A$  — масса условного атома плёнки в граммах,  $d$  — толщина плёнки. В нашем случае масса условного атома плёнки была  $55,1 \cdot 10^{-24}$  г. Откуда согласно формуле, находим, что плотность материала плёнки составляет 4,3 г/ $\text{см}^3$ . Соотнося расчётную плотность с плотностью нитридов, входящих в состав плёнки, находим, что пористость материала плёнки составляет  $27 \pm 3\%$ .

Таким образом, исходя из того, что содержание азота в плёнках V–N–He в 3 раза превышает необходимое количество для образования стехиометрических соединений, и, опираясь на полученные результаты, можно предположить, что поры в плёнках не содержат гелия, а в той или иной степени заполнены азотом.

Литературных данных по плотности азота, находящегося в равновесных условиях в поре, мы не обнаружили. Однако, согласно ре-

зультатам работы [22], равновесная плотность атомов гелия в поре размером 10 нм (средний размер для наших экспериментов) при 20°C была бы равна  $60 \text{ нм}^{-3}$ . Объем атома азота в 4 раза меньше объема атома гелия. Поэтому равновесная плотность атомов азота в такой поре будет  $2,4 \cdot 10^2 \text{ нм}^{-3}$ , а плотность вещества —  $5,5 \text{ г/см}^3$ . Если в плёнке VN с плотностью  $6,1 \text{ г/см}^3$  существует пористость на уровне 27%, заполненная азотом с плотностью  $5,5 \text{ г/см}^3$ , то для критического значения вектора рассеяния нейтронов имеем  $Q_{к, N_2} = 0,7 \cdot 10^{-1} \text{ нм}^{-1}$ , которое заметно меньше значения, определённого с использованием нейтронной спектроскопии. Данное расхождение свидетельствует о том, что далеко не во всех порах азот находится в равновесных условиях с поверхностным натяжением.

Пики на кривой зависимости интенсивности незеркального отражения  $I(Q_y)$ , которые ответственны за рассеяние от пор на поверхности в диапазоне 1–100 нм (рис. 5, а), соответствуют следующим значениям диаметров пор  $d = 14 \text{ нм}$  и  $8 \text{ нм}$ . Кроме этого, данная зависимость показывает, что есть поры с диаметром больше 90 нм.

Анализ кривой зависимости интенсивности незеркального отражения  $I(Q_x)$ , которое ответственно за рассеяние от пор и шероховатостей на поверхности в диапазоне 100 нм–10 мкм, (рис. 5, б) даёт следующие значения диаметров пор:  $d \cong 1,2, 2,2$  и  $5 \text{ мкм}$  ( $d = 12^{1/2}/Q$  — приближение Гинье) и  $d \cong 0,75$  и  $0,5 \text{ мкм}$  ( $d = 6,28/Q$  — условие Брэгга). Данный вид рассеивающих центров мы связываем с порами и разрывами, существующими в поверхностной части плёнки — 50–60 нм (см. рис. 1). В этой части плёнки процесс формирования пористой структуры находится в стадии формирования и не является характерным для основной толщины материала.

Таким образом, данные, полученные при исследовании закономер-

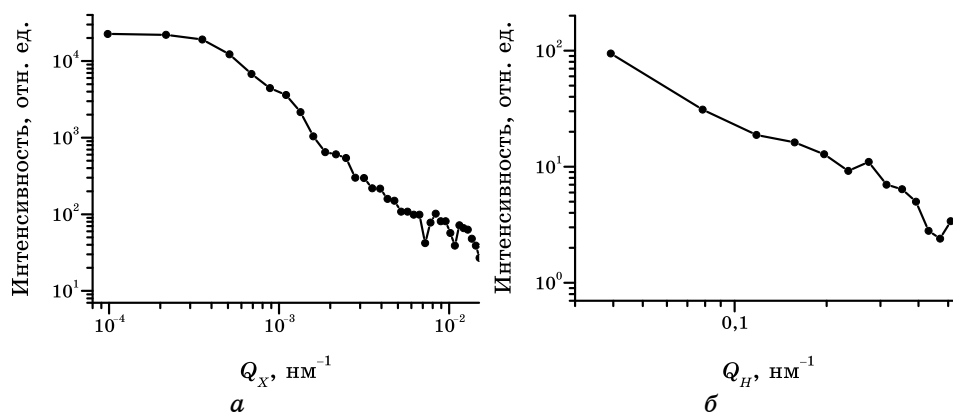


Рис. 5. Зависимости интенсивностей зеркального отражения  $I(Q_Z)$  (а) и  $I(Q_Z)$  (б) от вектора рассеяния.

ностей рассеяния нейтронов, показывают, что основная группа пор имеет размер 7–14 нм, а меньшая 0,5–5 мкм. Доля пор > 0,5 мкм невелика. Их наличие может быть объяснено особенностями процесса ионно-стимулированного осаждения (см. рис. 1), при котором в покрытии любой толщины всегда присутствует область толщиной 80–100 нм, в которой процесс порообразования не закончен, и присутствуют полости намного большего размера, чем в основном материале.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ данных просвечивающей и растровой микроскопии показывает, что ионно-стимулирующее облучение ионами азота и гелия оказывает принципиальное воздействие на процесс формирования фазового состава и структуры плёнок V–N–He.

Как уже отмечалось, начиная с самых ранних стадий формирования плёнок, происходит образование ГЦК-структуры нитрида ванадия. Данный факт не может быть объяснён внедрением ионов азота в плёнку и образованием химического соединения (см. рис. 1). Тем не менее, данные микроанализа показывают, что количество азота в сформировавшейся плёнке превышает содержание ванадия в 3 раза. Можно ожидать, что и на начальных стадиях роста плёнок количество азота в них будет намного больше, чем это следует из расчётов.

Осаждение плёнок в условиях ионно-стимулирующей бомбардировки при работающем ионном источнике происходит при суммарном давлении азота и гелия в рабочей камере равном  $4 \cdot 10^{-3}$  Па. При этом наряду с осаждением паров металла происходит непрерывное адсорбирование поверхностью подложки молекул и атомов азота и атомов гелия. Причём, в таком вакууме скорость адсорбции не уступает скорости конденсации металлов. По нашим оценкам скорость адсорбирования атомов азота равна  $3 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup>·сек, а гелия  $1,5 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup>·сек, что превышает как плотность ионного пучка, так и плотность конденсируемых металлических атомов.

В условиях ионной бомбардировки происходит диссоциация молекул азота. Учитывая, что гиббсовская свободная энергия образования нитрида ванадия — достаточно низкая [23], на поверхности подложки будет происходить постоянная хемосорбция атомов азота и образование VN-фазы. Причём, по мнению авторов работы [24], на один бомбардирующий ион может образовываться до 20 химических соединений на поверхности плёнки.

Физическая адсорбция атомов гелия и азота, даже в условиях осаждения при повышенной температуре, будет приводить к торможению диффузионных процессов на поверхности плёнки. Вследствие этого основным механизмом роста зёрен будет наращивание их за счёт осаждения из пара. Рост за счёт поверхностной диффузии будет менее предпочтителен. Вследствие этого происходит массовое зарождение

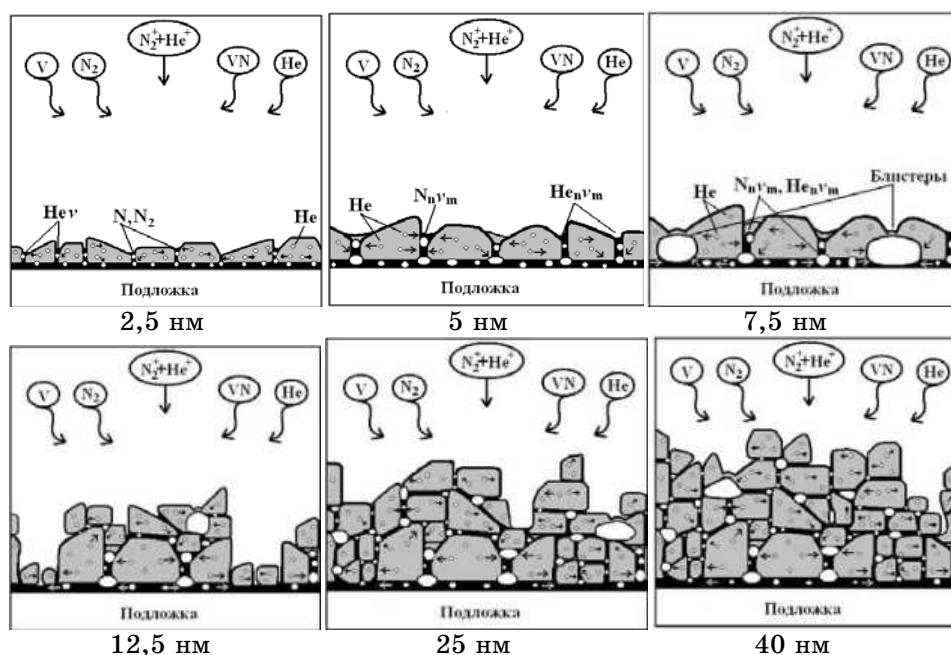


Рис. 6. Схема формирования микропористой структуры.

слабо ориентированных друг относительно друга мелких зёрен, соединение которых осуществляется по границам, насыщенным в большом количестве молекулами азота и атомами гелия (рис. 6).

После образования сплошной плёнки, адсорбировавшиеся гелий и несвязанный азот будут находиться в условиях постоянно возрастающей концентрации радиационных дефектов, привносимых за счёт бомбардировки, в основном, ионами азота (см. рис. 1, а). При этом неизбежным будет образование гелий-вакансионных ( $He_n v_m$ ) комплексов, их миграция, объединение их с атомами и молекулами азота в более крупные газовые поры, повышение в них давления и высвобождение газа с образованием разрывов в плёнке.

Таким образом, адсорбируемый на стадии формирования структуры плёнки гелий играет двойную роль — на начальной стадии появления зародышей он наряду с молекулами несвязанного азота препятствует поверхностной диффузии атомов металлов и способствует формированию нанозёрен, а на следующем этапе в процессе межзёренной десорбции образует систему открытых каналов, ориентированных в сторону поверхности плёнки. Очевидно, что часть гелия в виде более простых  $He_v$  комплексов будет десорбироваться вдоль границ зёрен и без образования разрывов. Большая часть адсорбированного азота при этом остаётся в порах.

В дальнейшем процесс формирования сплошной структуры про-

исходит как за счёт зарождения зёрен на свободной от плёнки поверхности подложки, так и путём зарождения следующей популяции зёрен на уже существующей. Такой двухстадийный процесс формирования структуры может приводить к появлению мелких межзёренных пор и более крупных, образовавшихся в местах соединения заполненных второй популяцией зёрен разрывов с первичными зёрнами. Данный вывод подтверждается результатами нейтронографических исследований.

Кроме этого, образование системы пор, обладающих различной адсорбционной способностью по отношению к водороду, объясняет наличие перегиба на кривых поглощения водорода (рис. 3). Указанные особенности указывают на то, что в процессе образования конденсатов V–N–He в условиях облучения ионами азота и гелия происходит формирование сложной пористой структуры, эффективно поглощающей водород. Учитывая тот факт, что количество азота в плёнках в 3 раза превышает содержание атомов металлов, данная пористость частично или полностью заполнена азотом.

## 5. ВЫВОДЫ

Полученные результаты исследований показывают, что осаждение ванадия в условиях бомбардировки высокоэнергетичными ионами азота и гелия приводит к формированию наноструктурированной нитридной фазы, межзёренные пространства в которой занято порами. Наличие двух компонентов в ионном пучке, различие в распределении энергетических потерь ионов и активная адсорбция газовых атомов и молекул в процессе осаждения металла являются теми факторами, которые определяют механизм формирования структуры материала и образования газонаполненных пор. В отличие от ионно-плазменного и термического осаждения процесс зарождения зёрен не заканчивается после конденсации металла и формирования нитрида, а проходит стадию частичного разрушения первичной структуры с зарождением последующей популяции зёрен, их ростом и формированием сплошной плёнки.

Постадийный процесс заполнения поверхности подложки приводит к формированию полостей в объёме плёнки, которые обладают различной ёмкостью по отношению к водороду и различной энергией его адсорбции. Различие в размерах пор и степени заполнения их азотом, а также возможность образования химических соединений в виде  $MeNH$  и  $NH_4$  могут быть причиной появления перегибов в кривых адсорбции.

Таким образом, в работе показано, что технология ионно-стимулированного осаждения позволяет формировать композитные нанокристаллические структуры с дисперсно распределённой пористостью. При таком методе основным фактором, влияющим на вели-

чину адсорбции водорода, является плотность распределения и размер пор. Возможность независимого и контролируемого варьирования большинством параметров данной технологии позволяет целенаправленно изменять величину пористости, её состав и тем самым создавать материалы с различной ёмкостью по отношению к водороду.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Veprek, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A17**, No. 5: 2401 (1999).
2. A. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck et al., *Surf. Coat. Tech.*, **201**, No. 13: 6136 (2007).
3. H. Gleiter, *Nanostructured Mater.*, **6**: 3 (1995).
4. D. Ross, *Vacuum*, **80**, No. 100: 1084 (2006).
5. Л. Ф. Козин, С. В. Волков, *Водородная энергетика и экология* (Киев: Наукова думка: 2002).
6. P. Chen and M. Zhu, *Materials Today*, **11**, No. 12: 36 (2008).
7. J. Huot, H. Enoki, and E. Akiba, *J. Alloys and Comp.*, **453**, No. 1–2: 203 (2008).
8. G. Liang, J. Huot, S. Boily et al., *J. Alloys and Comp.*, **292**: 247 (1999).
9. X. Song, P. Pei, P. Zhang, and G. Chen, *J. Alloys and Comp.*, **455**: No. 1–2: 392 (2008).
10. G. Liang, J. Huot, S. Boily et al., *J. Alloys and Comp.*, **291**, No. 1–2: 295 (1999).
11. Z. Hiong, J. Hu, G. Wu, P. Chen, W. Luo et al., *J. Alloys and Comp.*, **398**, No. 1–2: 235 (2005).
12. H. Leng, T. Ichikawa, S. Isobe, S. Hino et al., *J. Alloys and Comp.*, **404–406**: 443 (2005).
13. Р. Василенко, А. Гончаров, А. Гугля и др., *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 11: 181 (2008).
14. Р. Л. Василенко, В. Н. Воеводин, А. Г. Гугля и др., *Физика металлов и металловедение*, **103**: № 3: 310 (2007).
15. A. Guglya, I. Marchenko, and I. Neklyudov, *Surf. and Coat. Tech.*, **173–174**: 1248 (2003).
16. Л. Батвинов, Ф. Вергунов, Л. Глазунов и др., *ВАНТ. Серия: Техника физического эксперимента*, **22**, № 1: 26 (1985).
17. S. J. Gregg and K. S. Sing, *Surface Area and Porosity* (London–New York: Academic Press: 1967).
18. V. Bendikov, A. Guglya, I. Marchenko, D. Malykhin, and I. Neklyudov, *Vacuum*, **70**: 331 (2003).
19. B. Bohac and D. M. Shirokov, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B84**: 497 (1994).
20. M. Mayer, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B194**: 177 (2002).
21. Л. В. Беляков, Т. Л. Макарова, В. И. Сахаров и др., *Физика и техника полупроводников*, **32**, № 9: 1122 (1998).
22. W. Wilson, *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals* (Gatlinburg, USA: 1976), vol. 2, p. 1025.
23. I. Takano, S. Isobe, T. Sasaki, and Y. Baba, *Appl. Surf. Science*, **37**: 25 (1989).
24. Y. Baba and T. Sasaki, *Mat. Sci. and Eng. A*, **115**: 203 (1989).