

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.16.04

ДИФФУЗИЯ И ВЫХОД ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2011 г. Ю. И. Тюрин, Н. Н. Никитенков, В. В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: larvv@sibmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2010 г.

Исследованы процессы активации диффузии водорода из глубины образца под действием электронов с энергией в десятки кэВ. Отмечено отличие от известных моделей электронно-стимулированной десорбции, рассматривающих, как правило, энергии электронов от 0.5 до несколько кэВ. Показано соответствие предложенной модели, по меньшей мере, двум установленным экспериментальным фактам: нелинейной зависимости выхода изотопов водорода от плотности тока, воздействующего на образец электронного пучка, и зависимости выхода водорода от времени облучения образца.

Ключевые слова: диффузия водорода, ионизирующее излучение, модель десорбции.

Изучению механизмов диффузии водорода в неупорядоченных твердых телах и разработке моделей этих механизмов уделяется большое внимание на протяжении последних 30 лет [1–3] (см. также библиографию в этих работах). В [4] рассматриваются вопросы, связанные с электронно-стимулированной десорбцией (ЭСД).

В отличие от известных моделей ЭСД [5, 6], использующих, как правило, энергии электронов от 0.5 до несколько кэВ, нами рассматриваются не только процессы формирования и отрыва молекул водорода от поверхности металлов, но и процессы активации диффузии водорода из глубины образца, поскольку исследованные энергии составляют десятки кэВ. При таких энергиях глубина проникновения электронов в металлы составляет несколько микрометров. Кроме того, эксперимент показывает, что удаление водорода при таких энергиях происходит из всего объема массивного образца. Под массивными понимаем образцы с размерами, на один–два порядка превышающими размеры сечения пучка электронов. Поэтому используемый нами экспериментальный метод (измерение интенсивности выхода водорода в зависимости от времени облучения), логичнее называть не методом ЭСД, а ЭСГ – электронно-стимулированное газовыделение или РСГ – радиационно-стимулированным газовыделением. Модель РСГ, рассматриваемая нами, по-видимому, первая попытка совокупного описания электронно-стимулированных диффузии и десорбции.

Механизмы миграции водорода в присутствии ионизирующего излучения

Водород в металлах может присутствовать в концентрациях $\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$, насыщая разорванные связи, улавливаясь точечными дефектами, дислокациями и микрополостями. При облучении ионизирующими излучением с энергией ниже порога образования дефектов возможны отрыв атомов водорода от дислокаций [7, 8], радиационно-стимулированная десорбция водорода с границ зерен [9, 10], неравновесная диссоциация молекулярного водорода в микрополостях [10]. Атомарный водород обладает в металлах исключительно высокой подвижностью, совершая до 10^{12} переходов в секунду (при $T = 300 \text{ K}$), что на 15–20 порядков выше, чем подвижность тяжелых примесей при тех же температурах [11]. Помимо этого при облучении локальные частоты Н-содержащих связей лежат вне фононного спектра кристаллов и в процессе релаксации вынуждены генерировать сразу 3–5 фононов либо передать энергию по механизму диполь (квадруполь) – заряд электронной подсистеме твердого тела [12]. Скорость таких процессов составляет $10^7\text{--}10^{10} \text{ с}^{-1}$, и до релаксации возбуждения Н-содержащая связь способна совершить $10^5\text{--}10^6$ колебаний.

Такое состояние водородной подсистемы создает благоприятные условия для колебательно-поступательного обмена ($V-T$ -обмена), неравновесного перераспределения и выхода водорода из твердого тела при облучении. Поэтому даже в металлах с быстрой релаксацией в электронной подсистеме ($\tau \leq 10^{-13}\text{--}10^{-14} \text{ с}$) наличие легких атомов водорода создает условия для временной аккумуляции энергии и способствует движению водоро-

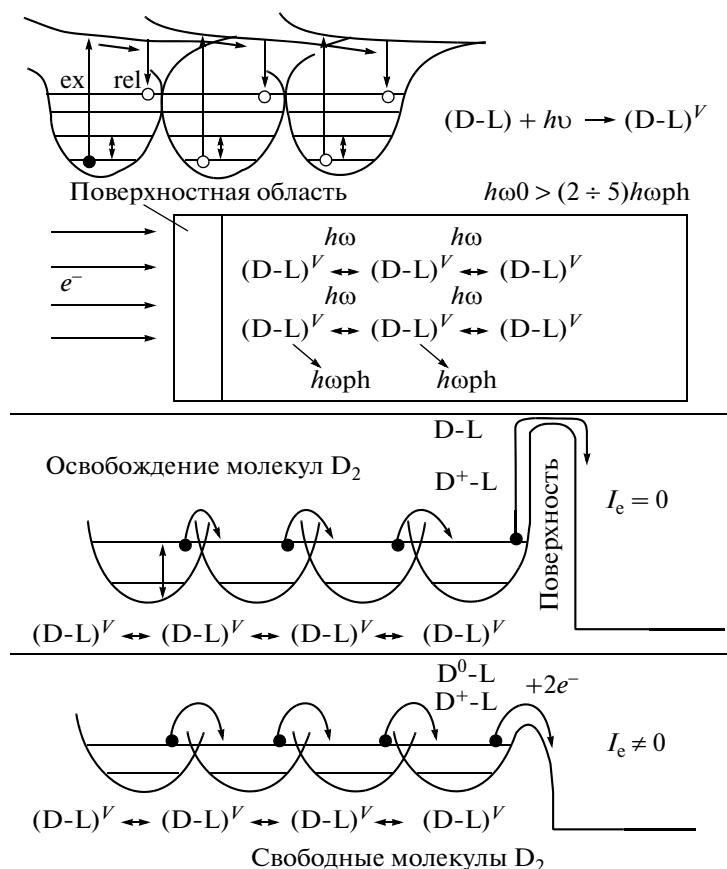


Рис. 1. К модели механизма радиационно-стимулированного газовыделения.

да и других примесных атомов. Возбужденные первичным излучением электронные состояния атомов остова обеспечивают передачу энергии на колебательные степени свободы внутренней Н-содержащей подсистемы. В этих условиях смещение водорода из мест локализации становится термически неравновесным и стимулируется не энергией тепловых фононсов kT , а энергией долгоживущих неравновесных колебательных возбуждений $\hbar\omega$ водородной подсистемы. Степень неравновесности ($\hbar\omega/kT$) и время жизни возбужденной водородной подсистемы в металлах могут быть велики и достаточны для стимуляции неравновесной диффузии и выхода водорода и дейтерия из металлов при облучении.

Другой дополнительной причиной неравновесного выхода водорода (дейтерия) в вакуум при облучении из металла, насыщенного атомами Н и D, служит эффективное снижение потенциального барьера на пути выхода H^+ и D^+ из объема металла на поверхность и их нейтрализация, а также ускорение рекомбинации атомов Н и D в молекулы и неравновесной десорбции молекул под действием электронного пучка. Проявлением этого эффекта служит удаление атомов Н и D из всего объема металла при облучении лишь ло-

кальной области поверхности с площадью, на много меньшей площади всего образца. При достаточно большой концентрации Н(D)-содержащих связей в объеме металла колебательные возбуждения от места их генерации начинают “расплющиваться” по всему объему образца в результате резонансного обмена колебательной энергией между Н-связями, находящимися в эквивалентных позициях (см. рис. 1). Поскольку частоты колебаний ω легких атомов Н(D) лежат вне фононного спектра кристалла, то релаксация этих связей по фононному механизму затруднена, и водородная подсистема металла переходит при закачке энергии излучения в неравновесное колебательно-возбужденное состояние с энергией $\hbar\omega$, превосходящей тепловую kT . Если энергия колебательного возбуждения ($H-L$)^V связи превышает активацационный барьер на пути перехода между двумя эквивалентными состояниями в решетке, начинается неравновесная миграция водорода по объему металла.

На пути выхода из объема металла водород должен преодолеть поверхностный потенциальный барьер, связанный с изменением размерности системы и захватом электрона. Этот потенциальный барьер может быть заметно снижен в ме-

сте воздействия на образец электронного пучка, где процесс нейтрализации происходит в условиях нарушенного равновесия, а сам выход на поверхность помимо этого ускоряется возбуждением водородной подсистемы кристалла (рис. 1). На поверхности металла атомы H(D) мигрируют и при столкновении рекомбинируют в молекулу H₂(D₂). Процессы миграции атомов по поверхности и десорбции молекул ускоряются при наличии колебательно-возбужденных водородных связей, генерируемых под действием излучения. Эффективным каналом стимуляции возбуждения водородной подсистемы в твердых телах может служить процесс с вовлечением оже-электронов. В ходе облучения электроны выбиваются из внутренних оболочек центров адсорбции или зоны проводимости.

При оже-релаксации созданных первичным излучением дырок в атомах остова возможен переброс внешних электронов на терм отталкивательного состояния H-связи с дальнейшим ее распадом. Вероятность электронного оже-перехода определяется избытком подведенной энергии ΔE и равна $\eta = a\Delta E^3$ [13], где a – постоянная, значение которой в зависимости от материала $6 \times 10^{-4} \leq a \leq 1.5 \times 10^{-6}$. При сечении фотопоглощения $\sigma_0 = 10^{-18} \text{ см}^2$ сечение γ – и электронно-стимулированной десорбции (диссоциации) с участием оже-процессов оценивается как $\sigma = \sigma_0\eta = 10^{-21} - 10^{-24} \text{ см}^2$. Экспериментальные данные [14, 15] не противоречат приведенным оценкам сечений.

Эффективность освобождения атомов водорода в металле под действием излучения можно оценить следующим образом. При воздействии на образец первичных электронов происходит их редукция в каскад вторичных частиц (электронов) с коэффициентом размножения k_0 . Последние, в свою очередь, способны стимулировать выход атомов водорода из локализованных состояний. Атомы водорода, освободившиеся в результате V-T-обмена, оже-процесса и электронного перехода на отталкивательный терм могут мигрировать со скоростью Γ_D из мест делокализации или перезахватываться со скоростью Γ_1 в ходе релаксации возбужденных состояний. В металлах основным каналом релаксации колебательно-возбужденных состояний служит процесс передачи избытка энергии электронам проводимости, идущий со скоростью $\Gamma_1 \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ (D₂-W), $\Gamma_1 \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$ (H-W).

В стационарных условиях число неравновесно освободившихся атомов водорода, отнесенное к числу возбуждающих частиц в единице объема равно $\beta = n\Gamma_D\lambda/j = G\Gamma_D(\Gamma_D + \Gamma_1) = \Gamma_D(\Gamma_D + \Gamma_1)n\sigma k_0\lambda$, где $G = n\sigma jk_0$; j – плотность первичного излучения; n – концентрация H-одержащих связей; σ – сечение процессов неравновесной десорбции или

диссоциации; λ – длина пробега первичной частицы, на котором ее энергия редуцируется в каскад низкоэнергетических вторичных возбуждений. Эффективный выход атомов водорода возможен при быстром уходе атомов H из возбужденной связи ($\Gamma_D > \Gamma_{ve}$) и наличии неравновесного канала освобождения атомов с заметным выходом ($n\sigma k_0\lambda \geq 1$). При термической стимуляции $\Gamma_D = v\exp(-E_D/kT)$, и условие $\Gamma_D > \Gamma_1$ не выполняется, однако в неравновесных условиях $\Gamma_D = v\exp(-E_D/\hbar\omega)$ сравнимо, либо превосходит Γ_1 . Неравновесное заселение колебательных уровней в H-одержащих связях и возбуждение внутренней водородной атмосферы способны стимулировать движение, перераспределение и выход водорода из металла.

Эффективность радиационно-стимулированного, неравновесного выхода атомов водорода при воздействии излучения на акт взаимодействия состояния с энергией $\sim 1\text{эВ}$ определяется выражением $\beta = N_H/jVt = \sigma n k_0 \Omega \Gamma_D / (\Gamma_D + \Gamma_1)$. Электроны с энергией 10 кэВ порождают на своем пути каскад вторичных частиц k_0 (фотонов, электронов) с энергией ~ 1.0 эВ, ($k_0 = 10^5$), толщина слоя $\lambda \approx 5$ мкм, сечение взаимодействия вторичных частиц $\sigma \cong 10^{-22} \text{ см}^2$, $\Gamma_D \gg \Gamma_1$, телесный угол $\Omega = 4\pi$. Рассчитанное значение $\beta \sim 1-3$ хорошо согласуется с экспериментальным значением $\beta_{\text{эксп}} \geq 1$.

Модель радиационно-стимулированной диффузии и десорбции

В отличие от электронной подсистемы металлов водородная подсистема способна сохранять подведенную энергию достаточно долгое время, необходимое для реализации процессов ускоенной диффузии. Эффекты, связанные с неравновесным выходом водорода, должны нелинейно нарастать с увеличением плотности тока пучка и с концентрацией введенного водорода (дейтерия).

Пусть при облучении электронами в слое толщиной L_{ex} в водородной подсистеме металла колебательно-возбужденные состояния генерируются со скоростью Γ_{ex} . Их концентрация на глубине x в момент времени t равна $n^v(x, t)$. Тогда диффузия возбужденных состояний с коэффициентом D^v и скоростью v_D^v описывается уравнением

$$\frac{\partial n^v(x, t)}{\partial t} - D^v \frac{\partial^2 n^v(x, t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x, t),$$

где Γ_1 – скорость релаксации колебательно-возбужденных состояний. Границные и начальные условия для уравнения диффузии имеют вид

$$-\left. D^v \frac{\partial n^v}{\partial x}\right|_{x=0} = \Gamma_{\text{ex}} L_{\text{ex}} n(0, t) - v_D^v n^v(0, t);$$

$$\left. -D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \right|_{x=d} = -v_D^v n^v(d, t); \quad n^v(x, 0) = 0,$$

где $n(0, t)$ — концентрация невозбужденных водородных связей у поверхности.

Диффузия в невозбужденной части водородной подсистемы описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} &= \Gamma_1 n^v(x, t), \\ D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= -\Gamma_{ex} L_{ex} n(0, t) - v_D^v n(0, t); \\ D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -v_D^v n(d, t); \end{aligned}$$

$n(x, t = 0) = n_0$ — граничными и начальными условиями.

Атомы водорода колебательно-возбужденных и невозбужденных связей в приповерхностной области диффузионно выходят на поверхность со скоростью v_D^v и v_D и рекомбинируют в молекулы. Последние десорбируются неравновесно после их колебательного возбуждения излучением. Стационарная модель такого процесса имеет вид:

$(H + L)^v \xrightarrow{v_D^v} H_S$ — диффузионный выход атома H на поверхность S из колебательно-возбужденной связи со скоростью v_D^v ; $(H - L) \xrightarrow{v_D} H_S$ — соответственно из невозбужденной связи со скоростью v_D ; $H_S + H_S \xrightarrow{v} (H_2)_S^v$ — рекомбинация на поверхности с образованием колебательно-возбужденной молекулы; $(H_2)_S^v + hv, e \xrightarrow{\Gamma_2} (H_2)_S^v$ — колебательное возбуждение молекул на поверхности излучением; $(H_2)_S^v \xrightarrow{\Gamma_3} (H_2)_S$ — релаксация молекул на поверхности; $(H_2)_S^v \xrightarrow{\Gamma_4} H_2 + S$ — десорбция колебательно-возбужденных молекул; $(H_2)_S \xrightarrow{v_3} H_2 + S$ — десорбция невозбужденных молекул. Здесь v_D^v и v_D — скорости диффузионного выхода водорода на поверхность с колебательно-возбужденными и релаксировавшими связями; v — константа скорости рекомбинации атомов H на поверхности; Γ_2 — скорость колебательного возбуждения излучением адсорбированной на поверхности молекулы H_2 ; Γ_3 — скорость релаксации $(H_2)_S^v$; Γ_4 и v_3 — скорости неравновесной и равновесной десорбции $(H_2)_S^v$, $(H_2)_S$. Переобозначим поверхностные концентрации в момент времени t : $H_S \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_S \rightarrow N_2(t)$, $(H_2)_S^v \rightarrow N_2^v(t)$. Их изменение принимает вид:

$$dN_1/dt = v_D^v n^v(0, t) + v_D n(0, t) - v N_1^2;$$

$$dN_2/dt = \Gamma_3 N_2^v - (\Gamma_2 + v_3) N_2;$$

$$dN_2^v/dt = \Gamma_2 N_2 + v N_1^2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) N_2^v.$$

Данная система позволяет определить концентрации адсорбированных молекул N_2 и N_2^v на поверхности и вычислить плотность потока десорбирующихся молекул водорода: $I = \Gamma_4 N_2^v + v_3' N_2$. Решение диффузионного уравнения, описывающего блуждание атомов H освободившихся колебательно-возбужденных H -содержащих связей (или колебательного возбуждения), на основе преобразования Лапласа по переменной t и перевода системы в p -пространство, имеет вид ($n^v(x, 0) = 0$):

$$\begin{aligned} n^v(x, p) &= c_1 \exp \left[\sqrt{(p + \Gamma_1)/D^v} x \right] + \\ &+ c_2 \exp \left[-\sqrt{(p + \Gamma_1)/D^v} x \right], \end{aligned}$$

а c_1 и c_2 определяются из условий:

$$\begin{aligned} \left. -D^v \frac{\partial n^v(x, p)}{\partial x} \right|_{x=0} &= L_{ex} \Gamma_{ex} n(0, p) - v_D^v n^v(0, p); \\ \left. D^v \frac{\partial n^v(x, p)}{\partial x} \right|_{x=d} &= -v_D^v n^v(d, p). \end{aligned}$$

При этом концентрация возбужденных H -связей у поверхности равна:

$$\begin{aligned} n^v(0, p) &= c_1 + c_2 = L_{ex} \Gamma_{ex} n(0, p) \times \\ &\times \frac{\left[\sqrt{(p + \Gamma_1)D^v} + v_D^v \right]^2 + a^2 \left[\sqrt{(p + \Gamma_1)D^v} - v_D^v \right]^2}{\left[\sqrt{(p + \Gamma_1)D^v} + v_D^v \right]^2 - a^2 \left[\sqrt{(p + \Gamma_1)D^v} - v_D^v \right]^2}, \end{aligned}$$

здесь $a = \exp(-d\sqrt{(p + \Gamma_1)/D^v})$. Скорость релаксации колебательно-возбужденных связей в металлах относительно высока ($\Gamma_1 \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$), поэтому условие квазиравновесия между возбужденными и невозбужденными H -связями имеет вид:

$$n^v(0, p) \approx L_{ex} \Gamma_{ex} n(0, p) / \sqrt{D^v \Gamma_1 + v_D^v}.$$

Совместное решение двух диффузионных уравнений, связанных через граничные условия, найдем сложив первое и второе уравнения и соответствующие граничные условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(n^v + n)}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} (n^v D^v + n D) &= 0; \\ \left. \frac{(n^v D^v + n D)}{x} \right|_{x=0} &= - \left[v_D^v n^v(0, t) + v_D n(0, t) \right]; \\ \left. \frac{(n^v D^v + n D)}{x} \right|_{x=d} &= - \left[v_D^v n^v(d, t) + v_D n(d, t) \right]. \end{aligned}$$

Используя условие квазиравновесия между n^v и n , введем эффективные скорости и коэффициенты диффузии:

$$n^v D^v + n D = n(x, t) D^{\Phi},$$

$$D^{\Phi}(x) = D + D^v \left\{ L_{ex} \Gamma_{ex} \exp(-x\sqrt{\Gamma_1 D^v}) / \sqrt{D^v \Gamma_1} + v_D^v \right\};$$

$$n^v v_D^v + n v_D = n(x, t) v_D^{v\phi};$$

$$v_D^{v\phi}(x) = v_D + v_D^v \left\{ L_{\text{ex}} \Gamma_{\text{ex}} \exp(-x\sqrt{\Gamma_1 D^v}/\sqrt{D^v \Gamma_1} + v_D^v) \right\}.$$

Концентрация возбужденных Н-связей в объеме металла, как правило, значительно меньше числа невозбужденных связей, $n^v(x, t) \ll n(x, t)$, поэтому задача сводится к решению диффузионного уравнения с переменным по глубине эффективным коэффициентом диффузии:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{v\phi}(x) n(x, t) = 0.$$

Для его решения применим приближение: до глубины $x \leq L$:

$$D^{v\phi}(x) = D + D^v \Gamma_{\text{ex}} L / (\sqrt{D^v \Gamma_1} + v_D^v),$$

а при $x \geq L$ имеем $D^{v\phi}(x) = D$, где $L \geq (L_{\text{ex}}, \sqrt{D^v / \Gamma_1})$.

Это приближение означает, что до границы распространения возбуждения L от поверхности образца диффузия термически неравновесна и идет с эффективным коэффициентом $D^{v\phi}(x) = D + D^v \Gamma_{\text{ex}} L / (\sqrt{D^v \Gamma_1} + v_D^v)$, а за этой границей диффузия равновесна $D^{v\phi}(x) = D$. Аналогичные условия задаются для эффективной скорости диффузии: $v_D^{v\phi}(x \leq L) = v_D + v^v \Gamma_{\text{ex}} L / (\sqrt{D^v \Gamma_1} + v_D^v)$; $v_D^{v\phi}(x \geq L) = v_D$. Решением уравнения диффузии в p -пространстве (преобразования Лапласа по пе-

ременной $t \rightarrow p$) получаем концентрацию Н-содержащих связей у поверхности образца

$$pn(0, p) = n_0 \left[1 + \frac{v_D^{v\phi}(A - B) + 2v_D b(C - F)}{AF - BC} \right], \quad (1)$$

где

$$b = \exp[(L - d)\sqrt{p/D}], \quad G = \exp(L\sqrt{p/D^{v\phi}});$$

$$A = \left\{ 1 + \sqrt{D^{v\phi}/D} \right\} (\sqrt{D_p} + v_D) -$$

$$- \left[1 - \sqrt{D^{v\phi}/D} \right] (\sqrt{D_p} - v_D) b^2 \} G,$$

$$B = \left[(1 - \sqrt{D^{v\phi}/D})(\sqrt{D_F} + v_D) - \right.$$

$$\left. - (1 + \sqrt{D^{v\phi}/D})(\sqrt{D_F} - v_D) b^2 \right] G^{-1};$$

$$C = \sqrt{p D^{v\phi}} - v_D^{v\phi}, \quad F = \sqrt{p D^{v\phi}} + v_D^{v\phi}.$$

Аналитическая аппроксимация экспериментальных данных

Полученные выражения для концентрации водорода (дейтерия) в приповерхностной области твердых тел позволяют проанализировать особенности неравновесного выхода водорода (дейтерия) из металлов под действием облучения. В частности для массивного образца ($d \gg 2D^v v_D^v$) из (1) получаем:

$$n(0, p) = n_0 \left\{ \left[1 - \exp(-2L\sqrt{p/D^{v\phi}}) \right] \sqrt{D^{v\phi} p} / \left[\sqrt{D^{v\phi} p} + v_D^{v\phi} - (\sqrt{D^{v\phi} p} - v_D^{v\phi}) \exp(-2L\sqrt{p/D^{v\phi}}) \right] \right\}.$$

Если возбуждение захватывает значительную часть образца $L > L_D^v = 2D^v/v_D^v$, то $\tau_D^{v\phi} = D^{v\phi}/(v_D^{v\phi})^2$ и уменьшение концентрации водорода в объеме происходит по закону: $n(0, t) = n_0 \exp(t/\tau_D^{v\phi}) \operatorname{erfc} \sqrt{t/\tau_D^{v\phi}}$.

При малой глубине возбуждения ($L < L_D^v$) выход водорода из массивного образца имеет в основном равновесный характер ($\tau_D = D/v_D^2$):

$$n(0, t) = n_0 \exp(t/\tau_D) \operatorname{erfc}(t/\tau_D)^{1/2}.$$

Если возбуждается тонкий образец ($v_D^{v\phi} d / 2D^{v\phi} \ll 1$), то выход водорода на поверхность определяется выражением:

$$n(0, t) = n_0 \exp(-2v_D^{v\phi} t/d).$$

Полученные приближенные кинетические зависимости выхода водорода на поверхность позволяют найти поток десорбирующихся молекул водорода под действием облучения. Учтем, что в кинетических уравнениях выполняется условие квазиравновесия между возбужденными и невозбужденными молекулами, а при выходе на поверхность атомы Н рекомбинируют в молекулы H_2 .

Учитывая эти предположения, получаем уравнение для концентрации адсорбированных молекул

$$\frac{dN_2}{dt} = v_D^{v\phi} n(t) - \frac{1}{\tau_2} N_2(t),$$

где $1/\tau_2 = v_3' + \Gamma_2 \Gamma_4 / (\Gamma_3 + \Gamma_4)$. В случае тонкого образца, возбуждаемого практически по всей глубине:

$$n(0, t) = n_0 \exp(-t/\tau_1),$$

где $\tau_1^{-1} = 2v_D^{v\phi}/d$. Соответственно находим зависимость $N_2(t)$:

$$N_2(t) = \frac{n_0 v_D^{v\phi}}{1/\tau_2 - 1/\tau_1} (\exp\{-t/\tau_1\} - \exp\{-t/\tau_2\}).$$

Плотность потока десорбирующих молекул H_2 при облучении образца $I = (v_3' N_2 + \Gamma_4 N_2^v) = (v_3' \Gamma_2 \Gamma_4 / (\Gamma_3 + \Gamma_4)) N_2(t)$. При "малых" $t(t/\tau_1, t/\tau_2 \ll 1)$ плотность потока $I(t) = (v_3' \Gamma_2 \Gamma_4 / (\Gamma_3 + \Gamma_4)) n_0 v_D^{v\phi} t$, и имеет максимум в момент времени $t_{\max} = [\tau_1 \tau_2 / (\tau_2 - \tau_1)] \ln \tau_2 / \tau_1$. Скорости накопления на поверхности колебательно-возбужденных молекул Γ_2 и $v_D^{v\phi}$ пропорциональны потоку радиации,

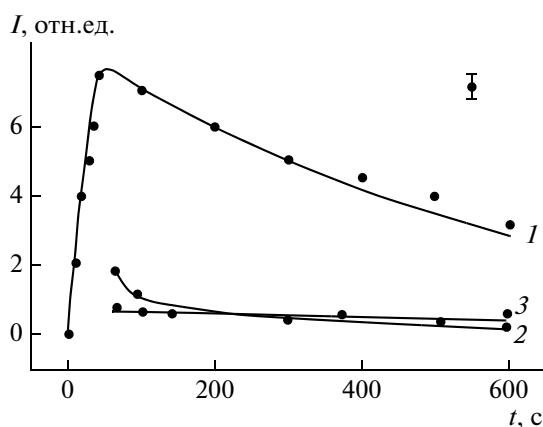


Рис. 2. Интенсивность выхода дейтерия из палладия под действием электронного пучка (1 – 20 мкА, $E = 20$ кэВ; 2 – 6 мкА, $E = 40$ кэВ; 3 – 3 мкА, $E = 80$ кэВ). За “0” принято содержание водорода в вакуумной камере до облучения металла электронами. Точки – эксперимент, сплошные кривые – аппроксимация.

поэтому в целом зависимость I от уровня возбуждения образца на начальном участке кинетической кривой нелинейна, что и наблюдается экспериментально (рис. 2–4). Для массивного образца ($d \gg 2D/\nu_D^v$) изменение концентрации молекул на поверхности в условиях возбуждения описывается уравнением

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \nu_D^{e\Phi} n_0 \exp(t/\Gamma_D^{e\Phi}) \operatorname{erfc}(t/\tau_D^{e\Phi})^{1/2} - N_2(t)/\tau_2,$$

где

$$N_2(t) = \frac{n_0 \nu_D^{e\Phi}}{t/\tau_D^{e\Phi} + 1/\tau_2} \left[\exp(t/\tau_D^{e\Phi}) \operatorname{erfc} \sqrt{t/\tau_D^{e\Phi}} - i \left[\tau_2/\tau_D^{e\Phi} \exp(-t/\tau_2) \right]^{1/2} \operatorname{erfc} i(t/\tau_2)^{1/2} - \exp(-t/\tau_2) \right].$$

При “малых” $t(t/\tau_D^{e\Phi} \ll 1, t/\tau_2 \ll 1)$ имеем нарастание интенсивности неравновесного выхода и десорбции молекул

$$I(t) = (\nu_3' + \Gamma_2 \Gamma_4 / (\Gamma_3 + \Gamma_4)) n_0 \nu_D^{e\Phi} \left[1 - (5/3)(t/\tau_D^{e\Phi})^{1/2} \right] t,$$

которое тормозится диффузионным истощением приповерхностного слоя образца. При “больших”

$t(t/\tau_2 \gg 1, t/\tau_D^{e\Phi} \gg 1)$ десорбция молекул лимитируется процессом диффузии $I(t) = n_0 (D^{e\Phi} 4\pi t)^{1/2}$. Аппроксимация экспериментальных данных расчетами позволяет оценить параметры процессов неравновесной диффузии и выхода водорода из металлов. Так, при облучении палладия электронами при токе пучка 20 мкА и температуре образца 40°C получаем $(\tau_D^{e\Phi})^{-1} \approx 6.3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $\tau_2^{-1} \approx 0.1 \text{ с}^{-1}$. Аппроксимирующая кривая показана на рис. 2. При длительном газовыделении плотность пото-

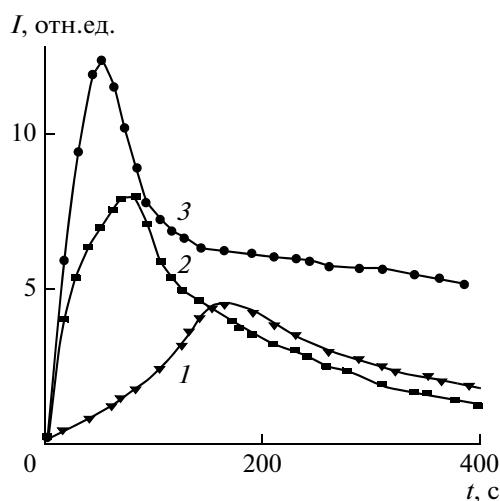


Рис. 3. Выход дейтерия из нержавеющей стали под действием электронного пучка; $E = 20$ кэВ, 1 – 50, 2 – 100, 3 – 150 мкА.

ка H_2 убывает $\sim t^{-1/2}$, что характерно для “массивных” образцов ($d > L_D^v$). Подобные же кинетические зависимости $\sim t^{-1/2}$ на убывающем участке $I(t)$ характерны для нержавеющей стали. Кинетические кривые газовыделения H_2 для нержавеющей стали при облучении (рис. 3) образцов электронами с токами 50, 100 и 150 мкА описываются параметрами: $(\tau_D^{e\Phi})^{-1} = 3 \times 10^{-2}, 5.1 \times 10^{-2}$ и $7.3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $\tau_2^{-1} = 3 \times 10^{-2}, 3 \times 10^{-2}$ и $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; для ниобия (рис. 4) $(\tau_D^{e\Phi})^{-1} \leq 6 \times 10^{-4}, 8 \times 10^{-4}$ и $3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $\tau_2^{-1} \leq 1.5 \times 10^{-2}, 3 \times 10^{-2}$ и $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Скорости эффективной диффузии $(\tau_D^{e\Phi})^{-1}$ и неравновесной десорбции τ_2^{-1} нарастают нели-

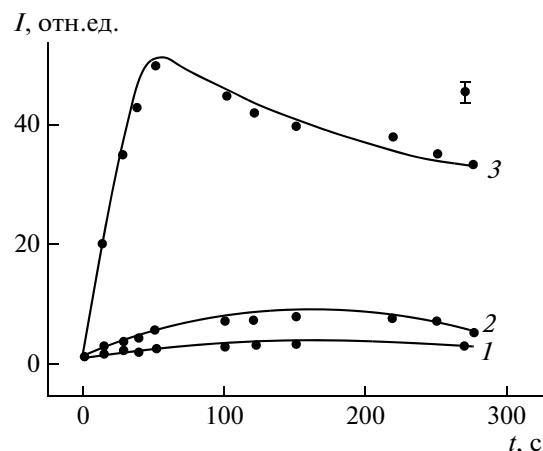


Рис. 4. Выход дейтерия из ниобия под действием электронного пучка; $E = 20$ кэВ, 230°C, 1 – 50, 2 – 100, 3 – 150 мкА.

нейно с увеличением плотности тока пучка электронов. Такое поведение $(\tau_D^{\phi})^{-1}$ и τ_2^{-1} , соответствует эксперименту (рис. 2–4).

Заключение

Предложенная модель соответствует, по меньшей мере, двум установленным экспериментальным фактам. 1) нелинейной зависимости выхода изотопов водорода от плотности тока электронного пучка, действующего на образец, 2) зависимости выхода водорода от времени облучения образца. Диффузия со скоростью, заметно превосходящей скорость термически равновесной диффузии в металлах, может протекать при наличии долгоживущих (в масштабе времени однофононной и электронной релаксаций) колебательно-возбужденных Н-содержащих связей. Возбужденная водородная подсистема металлов стимулирует процесс диффузии не энергией тепловых флуктуаций, а избыточной энергией неравновесных колебаний в водородной подсистеме $\hbar\omega$, подпитываемой излучением. В этом случае эффективные коэффициент D^{ϕ} и скорость диффузии $v_D^{\phi} \sim \exp(E_a/\hbar\omega)$, где E_a – энергия активации диффузии, могут заметно превосходить равновесные D и $v \sim \exp(-E_a/kT)$.

Нелинейность зависимости плотности потока водорода из металлов от тока электронного пучка объясняется, в рамках приведенной модели, увеличением скорости выхода атомов водорода на поверхность и стимуляцией излучением десорбции молекул водорода с поверхности.

Ярко выраженные эффекты стимуляции выхода водорода из металлов под действием электронов могут быть объяснены снижением потенциального барьера на пути выхода водорода из металла в вакуум. Это снижение эффективнее под действием пучка электронов, поскольку ускоренные электроны способны нейтрализовать ионы H^+ , выходящие из объема на поверхность; при

взаимодействии с электронами с энергией в несколько десятков кэВ атомы и молекулы водорода получают достаточно энергии для ухода с поверхности в вакуум. Сопоставимую для простого кинетического выбивания массу фотоны приобретают лишь при энергии ≈ 500 кэВ. В этом случае проницаемость материалов для излучения столь велика, что возбуждение водородной атмосферы становится вновь малоэффективным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. // УФН. 2003. Т. 173. № 10. С. 1107.
- Магазин И.О. Моделирование процесса диффузии водорода сквозь металлические мембранны. Автoref. дис. ... канд. ф.-м. н. Владимир: ВГУ, 2006. 15 с.
- Смирнов Л.И. Диффузия и закономерности поведения водородной подсистемы в системах металл–водород. Автореф. дис. ... докт. ф.-м. н. М.: МГУ, 2003. 39 с.
- Давыдов С.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 19. С. 90.
- Оура К., Лишиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
- Вудраф Д., Делчар Т. Методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.
- Lee Jai-Young // Surf. and Catal. Technol. 1986. V. 28. № 3–4. P. 301.
- Donovan J.A. // Met. Trans. 1975. V. 4A. P. 1677.
- Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
- Stuszynska M. // Ser. Mal. 1985. V. 19. № 12. P. 1409.
- Фремкель И., Амфель Г. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. С. 379.
- Кожушнер М.А., Шуб Б.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 871.
- Cox M., Ford J., Lambert R. // Surf. Sci. 1983. V. 129. № 2–3. P. 375.
- Miki T. // J. Nucl. Phys. Mater. 1981. V. 101. P. 350.
- Caysey R.A., Steck L.M. // J. Nucl. Phys. Mater. 1984. V. 122–123. P. 1518.