

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЙ
ВЫХОД ВОДОРОДА
ИЗ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 539.16.04+669.788(075.8)

ББК 22.37я73

Т98

Тюрин Ю.И.

Т98 Радиационно-стимулированный выход водорода из твердых тел: учебное пособие / Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 252 с.

ISBN 5-98298-303-9

Изложены физические основы неравновесных процессов миграции и выхода изотопов водорода из твердых тел под действием излучения. Экспериментально и теоретически рассмотрены неравновесные электронные, эмиссионные, диффузионные процессы, обусловленные возбуждением водородной подсистемы твердого тела, процессы водородного охрупчивания металлов и сплавов и радиационные методы модификации свойств гидрогенизированных материалов.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Технология водородной энергетики, энерго-сбережение и возобновляемые источники энергии» и предназначено для научных и инженерно-технических работников, аспирантов, магистрантов, студентов, занимающихся радиационной физикой твердого тела, модификацией свойств полупроводников и металлов, проблемой материалов для термоядерных и ядерных реакторов, вопросами водородной энергетики.

УДК 539.16.04+669.788(075.8)

ББК 22.37я73

Рецензент

Доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией ПФПМ РАН

А.В. Панин

ISBN 5-98298-303-9

© Тюрин Ю.И., Чернов И.П., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема водорода в твердом теле постоянно находится в центре внимания широкого круга исследователей – физиков, химиков, металлургов и др. Интерес к этой проблеме из года в год растет.

Стабилизация и улучшение рабочих характеристик изделий микроэлектроники при введении в объем полупроводников водорода является в настоящее время важным элементом технологического процесса. Водород в объем полупроводниковых материалов вводится в ходе роста монокристаллов в атмосфере H_2 , обработкой готовых изделий в плазме высокочастотного разряда в H_2 , травлением образцов в H_2O и H_2O_2 , электролитически.

Улучшение и стабилизация свойств изделий при насыщении водородом происходит благодаря высокой подвижности атомов H и их большой реакционной способности. Атомы H эффективно «залечивают» оборванные связи на границах раздела, нестехиометрических примесей, радиационных дефектов и пр. Это приводит к исчезновению в электронном спектре кристаллов электрически и оптически активных центров рекомбинации свободных носителей.

При различных видах технологических обработок образцов водород изменяет профиль электрической активности примесей у поверхности, пассивирует мелкие акцепторы и донорные примеси в Si, Ge и GaAs. Атомарный водород пассивирует трехвалентные дефекты в Si и на границе раздела Si–SiO₂. Технологические достижения в создании солнечных элементов на основе a-Si (аморфного кремния) и поликристаллического Si связаны с уменьшением плотности электрически активных «висячих» связей (dangling bands) и дислокаций в этих материалах. Атомарный водород способен формировать заданный стехиометрический состав поверхности многокомпонентных полупроводников и вызывать неравновесную, низкотемпературную хемостимулированную диффузию металлов с поверхности в объем. Взаимодействие атомов H(D) с поверхностью полупроводников сопровождается генерацией неравновесных электронно-дырочных пар и в этом аналогично воздействию света, с тем существенным отличием, что атомы возбуждают самый первый атомный слой кристаллической решетки.

Важным вопросом процесса H-стабилизации изделий является вопрос о термической и радиационной стабильности введенного в материалы водорода. Так, в Ge, Si, GaAs введенный водород начинает актив-

но выходить из материалов при температурах $T_{\text{Ge}} \geq 100$ °С, $T_{\text{Si}} \geq 200$ °С, $T_{\text{GaAs}} \geq 400$ °С. Температура выхода водорода из образцов тем выше, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводниковых материалов.

Представляется актуальным изучение процессов термической и радиационной стабильности водорода, свойств водородных связей в соединениях A_2B_6 (CdS, ZnS, ZnSe). Поскольку, как было показано ранее, обработка, например, CdS, ZnS и ZnO в УВЧ-плазме Н сопровождается его вхождением в объем образцов и увеличением выхода катодолуминесценции, что важно при изготовлении активных элементов квантоскопов и повышения их радиационной стойкости.

В металлах и сплавах водород, растворяясь в конденсированных средах в ходе, плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов (водородная хрупкость), приводящих к разрушению изделий. Помимо этого металлы и сплавы обладают уникальным свойством накапливать на единицу объема большое количество водорода, и следовательно, способны хранить водород, что актуально в современных проблемах водородной энергетики. И, наконец, проблема водорода в металлах становится все более современной в связи с задачами ядерной и термоядерной энергетики. При накоплении водорода и его изотопов в защитных стенках ядерных и термоядерных реакторов в условиях облучения изменяются их эксплуатационные свойства, что необходимо учитывать при решении проблемы первой стенки реактора и защитных систем.

Водород может оказывать как отрицательное, так и положительное (с точки зрения эксплуатационных характеристик) воздействие на материалы. Облучая металлы и сплавы, можно стимулировать неравновесный выход и перераспределение водорода у ядер дислокаций, вершин трещин, межзеренных границ. Тем самым появляется возможность неравновесного, низкотемпературного управления свойствами материалов. Катодное насыщение металлов и сплавов водородом в условиях воздействия излучения открывает новые перспективы как с точки зрения чисто научных, так и практических интересов по формированию материалов и структур, недостижимых в равновесных и слабо-неравновесных условиях.

Принципиальным становится вопрос о процессах радиационно-стимулированной миграции, диффузии и выхода водорода, наблюдаемых экспериментально, поскольку в металлах практически исключены возможности запасаения энергии первичного излучения как на электронных степенях свободы, в силу очень малых времен релаксации (10^{-13} – 10^{-14} с), так и на колебательных степенях свободы кристаллической решетки –

из-за быстрого расплывания локального избыточного разрыва от места θ -вспышки.

Фундаментальный интерес представляет исследование неравновесного выхода водорода для управления прочностными, упругими, усталостными и другими характеристиками металлов и сплавов.

Коллективной подсистемой в металлах и сплавах, способной аккумулировать энергию на время, значительно превышающее время электронной и однородной релаксации может служить внутренняя водородная подсистема.

В работе рассмотрены физические основы эффектов, связанных с накоплением и обменом энергией водородной подсистемы с дефектными и примесными состояниями твердых тел. Приведен обширный экспериментальный и теоретический материал по неравновесным процессам проницаемости, диффузии и выхода атомарного водорода из твердых тел под действием излучения. Изложены результаты исследований накопления выхода водорода и эмиссии положительных ионов H^+ , D^+ из металлов под действием излучения, а также процессы обмена изотопами водорода между контактирующими металлами. Подробно описаны экспериментальные методы исследования неравновесных процессов миграции и выхода водорода из твердых тел, в том числе *in situ*, изложены способы регистрации выхода атомарного водорода и ионов H^+ , D^+ из металлов при облучении.

Авторы благодарят своих коллег по интересной и плодотворной работе Ю.Ю. Крючкова, Ю.П. Черданцева, Н.Н. Никитенкова, а также Н.Н. Чернову, Т.Н. Мельникову, Л.М. Пахомову, Т.В. Смекалину за помощь при оформлении рукописи к изданию.

Авторы

Глава 1

ВОДОРОД В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

1.1. Введение

Стабилизация и улучшение рабочих характеристик изделий микроэлектроники при введении в объем полупроводников водорода является в настоящее время важным элементом технологического процесса. Водород в объем полупроводниковых материалов вводится в ходе роста монокристаллов в атмосфере H_2 , обработкой готовых изделий в плазме высокочастотного разряда в H_2 , травлением образцов в H_2O и H_2O_2 , электролитически.

Улучшение и стабилизация свойств изделий при насыщении водородом происходит благодаря высокой подвижности атомов H и их большой реакционной способности. Атомы H эффективно «залечивают» оборванные связи на границах раздела, нестехиометрических примесей, радиационных дефектов и пр. Это приводит к исчезновению в электронном спектре кристаллов электрически и оптически активных центров рекомбинации свободных носителей.

При различных видах технологических обработок образцов водород изменяет профиль электрической активности примесей у поверхности, пассивирует мелкие акцепторы и донорные примеси в Si, Ge и GaAs. Атомарный водород пассивирует трехвалентные дефекты в Si и на границе раздела Si–SiO₂. Технологические достижения в создании солнечных элементов на основе a–Si (аморфного кремния) и поликристаллического Si связаны с уменьшением плотности электрически активных «висячих» связей (dangling bands) и дислокаций в этих материалах. Атомарный водород способен формировать заданный стехиометрический состав поверхности многокомпонентных полупроводников и вызывать неравновесную, низкотемпературную хемостимулированную диффузию металлов с поверхности в объем. Взаимодействие атомов H(D) с поверхностью полупроводников сопровождается генерацией неравновесных электронно-дырочных пар и в этом аналогично воздействию света, с тем существенным отличием, что атомы возбуждают самый первый атомный слой кристаллической решетки.

Важным вопросом процесса H-стабилизации изделий является вопрос о термической и радиационной стабильности введенного в материалы водорода. Так, в Ge, Si, GaAs введенный водород начинает активно выходить из материалов при температурах $T_{Ge} \geq 100$ °C, $T_{Si} \geq 200$ °C,

$T_{\text{GaAs}} \geq 400$ °С. Температура выхода водорода из образцов тем выше, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводниковых материалов.

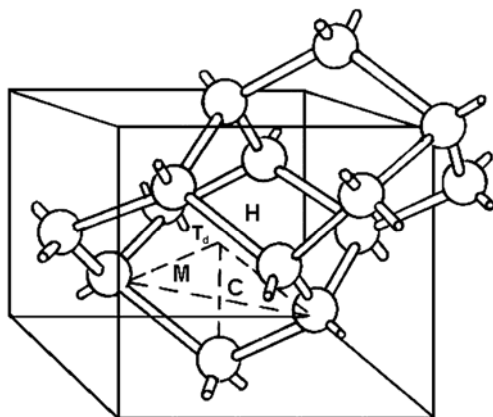


Рис. 1.1. Равновесное положение водорода в решетке Si:
M – междуузельное положение H,
T_d – тетраэдрическое положение H₂

Представляется актуальным изучение процессов термической и радиационной стабильности водорода, свойств водородных связей в соединениях A₂B₆ (CdS, ZnS, ZnSe). Поскольку, как было показано ранее, обработка, например, CdS, ZnS и ZnO в УВЧ-плазме H сопровождается вхождением его в объем образцов и увеличением выхода катодоллюминесценции, что важно при изготовлении активных элементов квантоскопов и повышения их радиационной стойкости.

1.2. Способы введения водорода

Водород может вводиться в полупроводники при изготовлении образцов в таких технологических стадиях, как кипячение в воде и оксиде водорода, полировка, лавинная инжекция электронов, зонная плавка в водородосодержащей атмосфере, реактивное ионное травление контактов в плазме CF₄/H₂ или CClF₃/H₂. Но общепринятым, контролируемым способом введения атомарного водорода служит введение из УВЧ (10–60 МГц) безэлектродной плазмы H+H₂, зажигаемой в кварцевой трубке при мощности генератора $W = 40 \div 400$ Вт, общем давлении газа $P = 0,1 \div 0,3$ торр, температуре введения $T = 100 \div 350$ °С, времени экспозиции $t = 0,5 \div 3$ ч. Малые количества H₂O или O₂ (0,1–0,3 %) в разряде могут уменьшить коэффициент рекомбинации атомов H в плазме и увеличить их концентрацию более чем на порядок.

Пассивация примесей и дефектов в полупроводниках, например, a-Si, может осуществляться пучком протонов с энергией $E = 400 \div 1500$ эВ при дозе $[H^+] \geq 10^{17}$ см⁻².

1.3. Состояния водорода в полупроводниках

Кремний. Атомы Н создают связь в дефектных областях с образованием связи Si–Н (силан). В несовершенной решетке Н занимает тетраэдрическое междоузлие и насыщает свободные связи. Основное состояние Н(T_d) лежит в валентной (V) зоне. Водород, удаленный из этой позиции, имеет уровень в верхней половине запрещенной зоны и является электрически активным. Атомы Н эффективно образуют связи с вакансиями и бивакансиями ($V_{Si}H_2$, $(V_{Si})_2H_6$) [1]. В совершенной решетке состояние H_2 выгоднее, чем Н+Н (на 1,6 эВ). Молекулярный водород электрически и оптически неактивен и совершенно неподвижен при $T < 500$ °С. Молекулярный водород в кремнии занимает тетраэдрическое положение T_d . Наиболее подвижной формой водорода являются атомы Н в междоузельном положении (рис. 1.1). Атомы Н диффундируют между М-позициями вдоль оси С (рис. 1.1) с некоторой энергией активации (табл.1.1).

Таблица 1.1

Энергетические характеристики водорода в кремнии

Параметр	Si – Н	H_2	Н
Потенциальная энергия, эВ	-14...-15,8	-26,6	-12,5
Равновесное положение	Антисвязанное или связанное	T_d , вдоль $\langle 111 \rangle$	М
Теплота растворения, эВ	–	1,7	1,65 (1,87)
Энергия активации диффузии, эВ	–	2,7	0,32
Энергия диссоциации, эВ	1,5–3,3	1,6	0,5–1,2

При низких температурах Si–Н- и H_2 -формы преобладают. При высоких температурах атомы Н активно диффундируют.

Атомарный водород диффундирует в кремний при сравнительно умеренных температурах, при этом у поверхности в слое толщиной $d \sim 0,1$ мкм, формируется сильно обогащенный водородом слой с концентрацией $n_H \sim 10^{20}$ см⁻³, где неравновесные атомы Н образуют молекулы H_2 , которые «неподвижны» при средних температурах. Атомы Н(D) эффективней диффундируют в кремнии *p*-типа, чем в *n*-Si и собственном Si (рис. 1.2).

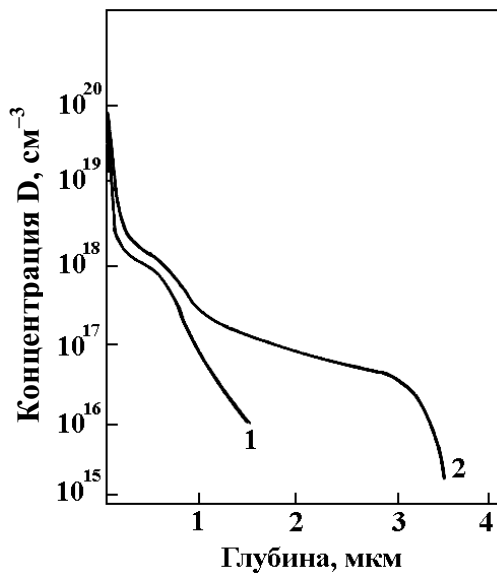


Рис. 1.2. Распределение дейтерия в Si [2]. Дейтерий вводился из УВЧ-плазмы $D+D_2$ при $T = 150$ °C, $t = 60$ мин:
 1 – n -Si, активированный фосфором ($P, 10^{17}$ см⁻³);
 2 – p -Si, активированный бором ($B, 10^{17}$ см⁻³)

Германий. Водород – одна из четырех основных примесей в Ge высокой чистоты (кроме того, присутствуют Si, O, C). Водород образует донорные и акцепторные комплексы в Ge. Атомы H прочно захватываются акцепторами или вакансионными состояниями.

Исследования, проведенные на сверхчистом германии (примесей $\leq 10^{10}$ см⁻³) показали, что введенный атомарный водород образует акцепторные (H, ZnH, CuH₂, BeH, SiH, CH) и донорные (OH) комплексы [3, 4]. Считается, что водород пассивирует мелкие акцепторы и уменьшает валентности многозарядных акцепторов.

Диффузия водорода в Ge подобна диффузии H(D) в Si.

Арсенид галлия. Пассивация атомарным водородом (дейтерием) мелких акцепторов и доноров в GaAs и его диффузионные характеристики указывают на наличие нескольких зарядовых состояний атомов H(D) в решетке GaAs и равновесном сосуществовании трех различных форм водорода (H–V_{As}), H–(GaAs)_M, H₂–(GaAs)_{Td} в решетке GaAs. При сравнимых условиях пассивация и диффузия водорода эффективней происходит в GaAs p -типа, чем в собственном или GaAs n -типа.

Диффузионный профиль атомарного водорода и дейтерия определяется профилем легирующей примеси (Zn, Si), а глубина проникновения водорода (дейтерия) близка к глубине комплексации акцептора или донора (рис. 1.3) [5]. Глубина проникновения D, H с увеличением времени пропорциональна \sqrt{t} , отношение концентраций H к концентрации D пропорционально $\sqrt{m_D/m_H}$. Коэффициент диффузии водорода, больше в p -GaAs, чем в n -GaAs.

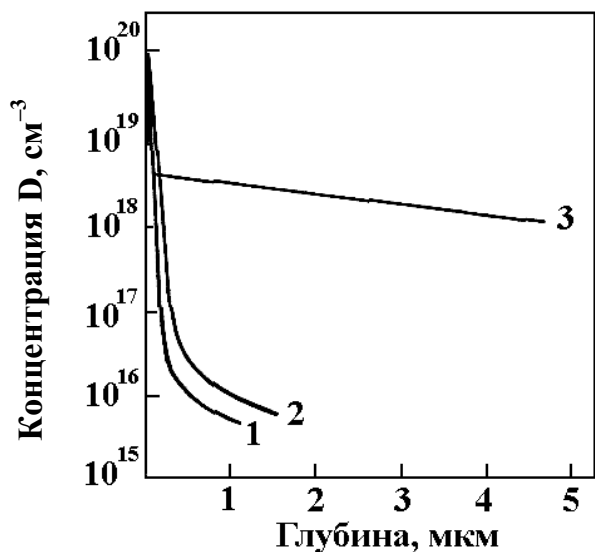


Рис.1.3. Распределение дейтерия в GaAs [5].
 Дейтерий вводился из УВЧ-плазмы $D+D_2$ при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин:
 1 – собственный GaAs;
 2 – n-GaAs активированный кремнием ($Si, 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$);
 3 – p-GaAs активированный цинком ($Zn, 10^{19}\text{ см}^{-3}$)

Комплекса́ция мелких доноров наблюдается в приповерхностной области n-GaAs после обработки в H(D). Комплекса́ция достигает глубины 0,4 мкм, на той же глубине регистрируется водород (дейтерий) (рис. 1.4) [5,6].

1.4. Влияние водорода на электронные свойства полупроводников

Кремний. Водород в Si при умеренных температурах не ионизируется [7]. Согласно [8] атомы H в кремнии могут образовывать глубокие донорные состояния, на 0,1 эВ ниже уровня Ферми. Обработка монокристаллов Si в плазме H_2 ($T = 120\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к уменьшению почти на два порядка концентрации термодоноров у поверхности Si (слой в несколько мкм). При этом появляются донорные состояния с энергией ионизации чуть меньше, чем у нейтрального и однократно ионизованного термодонора. Отжиг при $200\text{ }^\circ\text{C}$ восстанавливает концентрацию термодоноров [9]. Спектры глубоких уровней после отжига Si в N_2 ($750\text{ }^\circ\text{C}$, $t \leq 48$ ч) вслед за обработкой в плазме $H+H_2$ ($T = 250\div 300\text{ }^\circ\text{C}$), имеют меньшую по сравнению с необработанными в водороде концентрацию глубоких уровней и содержат дополнительную зону мелких уровней (слой $d \leq 5\div 20$ мкм). Атомы H частично пассивируют оборванные связи термических дефектов, ответственных за глубокие уровни.

Локальное увеличение концентрации атомов H вблизи объемных дефектов может вызвать появление глубоких уровней нового типа. Реконструкция таких дефектов сопровождается возникновением зоны уровней [10].

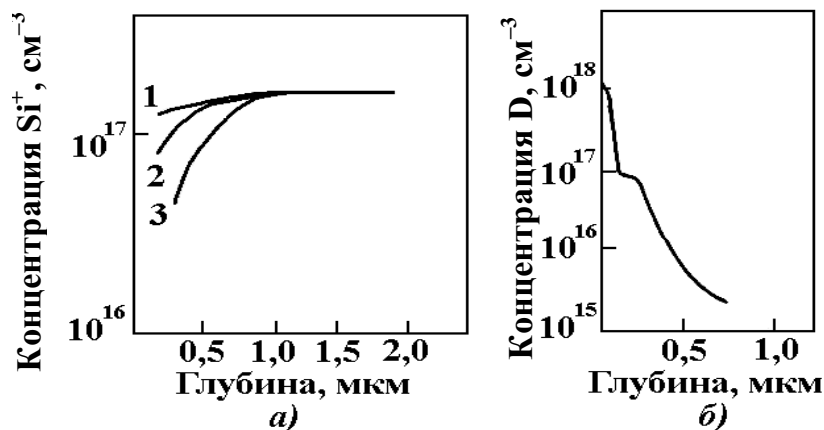


Рис. 1.4. а) распределение Si^+ в $n-GaAs$:
 1 – исходный образец; 2, 3 – обработанный в плазме $D+D_2$
 при $T = 250$ и 300 °C, $t = 30$ мин;
 б) распределение дейтерия в $n-GaAs$ ($Si, 10^{17} \text{ см}^{-3}$),
 обработка в плазме $D+D_2$ при 300 °C, $t = 30$ мин

Гидрогенезация в УВЧ-плазме $H+H_2$ при 150 °C в течение 1 ч кремния, легированного S, Se, Te с концентрацией примерно $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, приводит к уменьшению до 10^{13} см^{-3} концентрации связанных с этими примесями двойных доноров. Восстановление исходной концентрации этих доноров происходит после отжига наводороженного кремния при 500 °C в вакууме в течение 10 мин [11].

Проведенные исследования [12, 13] показали, что наведенные лазером дефекты в кремнии n - и p -типа могут быть пассивированы обработкой в атомарном водороде при $T = 150$ °C (10 мин), при этом обработка в H_2 при 200 °C в течение 1 ч не влияет на концентрацию дефектов на глубине ≥ 2 мкм. Отжиг Si после гидрогенезации в течение 1 ч при 250 °C, $P = 10^{-5}$ торр приводит к восстановлению концентрации ловушек. Данные получены методом емкостной спектроскопии глубоких уровней (ЕСГУ) (рис. 1.5).

Обработка кремния в водородной плазме сопровождается нейтрализацией не всех примесных уровней. Нейтрализация глубоких уровней Pt и Pd в Si после гидрогенезации ($T = 300$ °C, 2 ч) наблюдалась в Si n -типа: $E_C - 0,22$ эВ (Pd), $E_C - 0,28$ эВ (Pt), но на уровень $E_V + 0,32$ эВ (Pt) атомарный водород не влияет ($T = 300$ °C, 2 ч) (рис. 1.6, 1.7).

Пассивация глубоких примесей ($\sim 10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$) в кремнии достигается экспозицией Si в потоке водородной плазмы при давлении $0,1 - 0,5$ торр и температуре $T = 100 - 400$ °C.

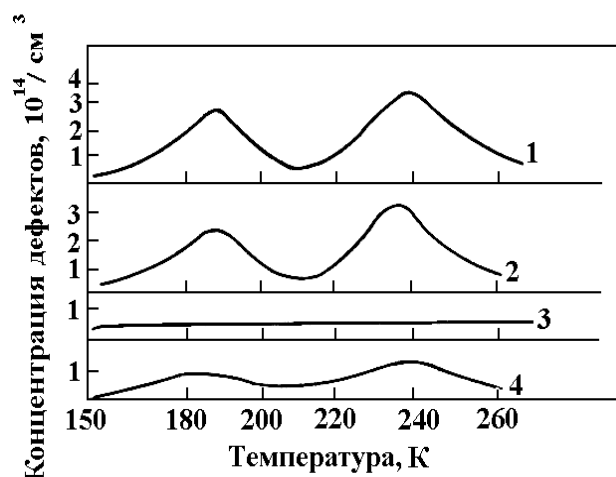


Рис. 1.5. Спектры ЕСГУ p -Si ($E_V + 0,23$ эВ, $E_V + 0,38$ эВ) [14]:
 1 – облученный лазером ($\tau = 10$ мс); 2 – отожженный в H_2 после (1), 60 мин, 200 °С;
 3 – отожженный в УВЧ-плазме $H+H_2$ после (1), 10 мин, 150 °С;
 4 – отожженный после (3) в вакууме 10^{-5} торр, 60 мин, 250 °С

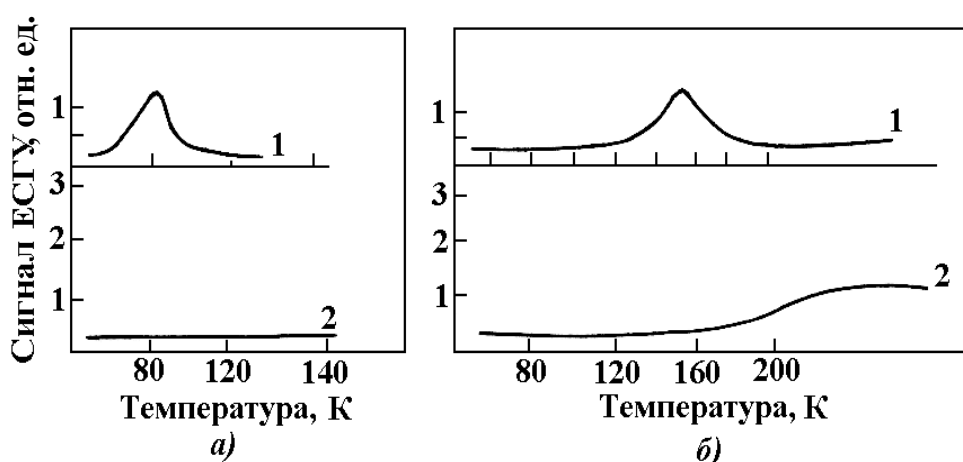


Рис. 1.6. Спектры ЕСГУ n -Si ($Pd, 9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}, E_C - 0,22$ эВ)
 и p -Si ($Pd, 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}, E_V + 0,32$ эВ) [15]:
 1 – исходный образец; 2 – обработанный в плазме $H+H_2$, 2 ч, $T = 300$ °С

Глубина нейтрализации примесей зависит от типа дефектов примесей, которые могут связывать атомы водорода, температуры образца и слабо зависит от мощности разряда и давления. Например, в p -Si, активированном Au, уровень $E_V + 0,35$ эВ и $E_C - 0,54$ эВ пассивируется атомами H при $T = 200$ °С, $t = 1$ ч на глубине $d > 10$ мкм (табл. 1.2).

Водород, введенный в кремний, подвергается в дальнейшем действию ионизирующего излучения, подавляет образование вторичных, индуцированных дефектов [16].

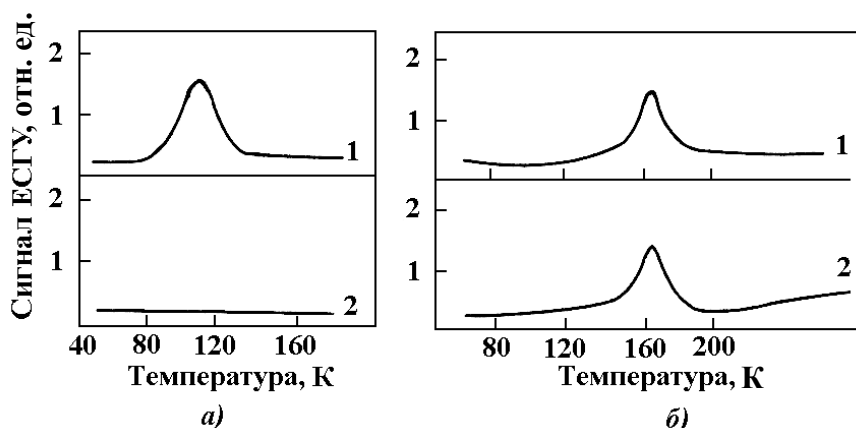


Рис. 1.7. Спектры ЕСГУ в n -Si (Pt, $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) $E_c - 0,28 \text{ эВ}$ (а) и p -Si (Pt, $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) $E_v - 0,33 \text{ эВ}$ (б) [15]:

1 – исходный образец; 2 – обработанный в плазме $\text{H} + \text{H}_2$, 2 ч, $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 1.2

Примеси и дефекты в Si, пассивируемые атомарным водородом (e – электронная, p – дырочная ловушки) [1]

Примесь и вносимый уровень ($E_c - a$, эВ), ($E_v + b$ эВ)	Энергия реактивации (E , эВ)	Примесь и вносимый уровень ($E_c - a$, эВ), ($E_v + b$, эВ)	Энергия реактивации (E , эВ)
Au $e(0,54) p(0,35)$	2,3	O–V $e(0,18)$	1,9
Pd $e(0,12) p(0,32)$	2,4	V–V $e(0,220)$	1,9
Pt $e(0,28)$	2,3	Лазер $e(0,19,03)$	2,4
Cu $e(0,2; 0,35; 0,53)$	2,5	Распыление	1,8
Ni $p(0,18; 0,21; 0,33)$	2,5	Пластическая деформация	3,1
Ag $e(0,54) p(0,29)$	2,2	Границы зерен В, Ga, Al, Zn	$\begin{cases} 2,5 \\ 1,1,1,6 \\ 1,9,2,1 \end{cases}$
Fe $p(0,32; 0,39)$	1,5	$\text{O}_D e(0,07,0,15)$ S, Se < Te	$\begin{cases} 1,1 \\ 1,1 \end{cases}$

Примечание: e , p – электронный и дырочный уровень глубиной a под дном зоны проводимости (C -зоны) и b над потолком V -зоны.

Например, в образцах Si и Ge под действием e^- и γ -облучения, вводятся дефекты вакансионного типа, но предварительная выдержка Si и Ge в $\text{H} + \text{H}_2$ -плазме подавляет действие радиации.

Спектры ЕСГУ показывают, что в области, где есть атомы H, уменьшается образование O–V-, V–V-, P–V-центров. Водород мигрирует к местам с разорванными связями и насыщает их в ходе действия радиации.

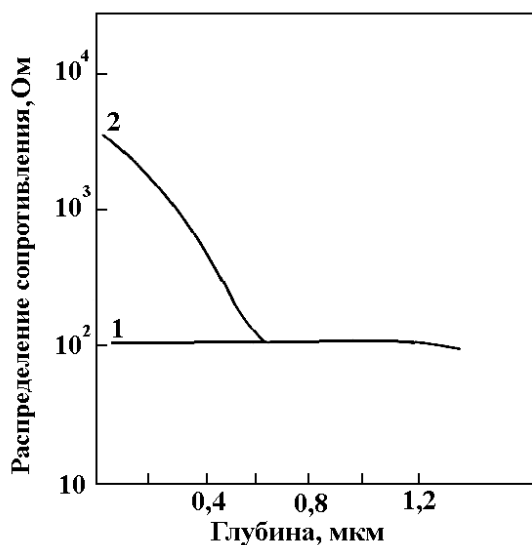


Рис. 1.8. Распределение сопротивления в *p*-Si:

1 – исходный образец;
2 – обработанный в плазме $D+D_2$,
30 мин, $T = 150$ °C

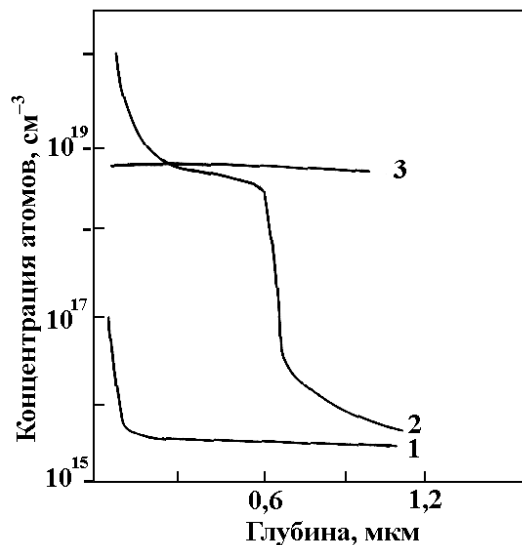


Рис. 1.9. Распределение атомов в *p*-Si, обработанном в плазме

$D+D_2$, 30 мин, $T = 150$ °C:
1 – O^{18} ; 2 – D; 3 – B

Механизм пассивации электрически активных дефектов водородом, вероятно, связан с заполнением свободных связей примесных центров [17]. В кремнии под действием атомов H концентрация оборванных связей уменьшается от 10^{20} до 10^{15} см^{-3} [18]. Сам атом H, связанный с дефектом, находится в междоузлии.

Примесный водород пассивирует Si *p*-типа, так как атомы H образуют в запрещенной зоне глубокие донорные уровни. В кремнии *p*-типа пассивация идет благодаря прямой компенсации по реакции $A^- + p^+ + H^0 \rightarrow (AH)^0$, где A^- – ионизованный мелкий акцептор; p^+ – свободная дырка; H^0 – нейтральный атом водорода. Атом H локализуется у атома Si, соседствующего с трехвалентной примесью (A). Пассивация мелких акцепторов подавляется введением контрпримеси *n*-типа, например, фосфора, так как исчезают свободные дырки. Так, после обработки в H около 99 % введенного бора у поверхности Si нейтрализовано [19].

В кремнии *n*-типа идет спаривание спинов валентных электронов атомов H и атомов мелких донорных примесей. Этот процесс частично подавляется образованием молекул H_2 [12].

Пассивация мелких примесей водородом (доноров и акцепторов) наблюдается в Si, GaAs, Al-GaAs; акцепторов в Ge, CdTe, ZnTe и является общей закономерностью. Связь H-примесь может быть нестабильна. Пассивация мелких уровней служит примером термически индуцированной реконструкции связей водородом. В кремнии все мелкие ак-

цепторы (B, Al, Ga, Zn, Te) пассивируются атомами H. При $T \geq 100$ °C [21–23] пассивируется более 99 % акцепторов. Ярким контрастом выступают мелкие доноры (P, As, Sb), плохо пассивирующиеся после обработки в $H+H_2$ [24]. Изменения проводимости в этом случае пренебрежимо малы [21, 22, 25]. Глубина пассивации акцепторов равна глубине проникновения атомов H(D) (рис. 1.8, 1.9). Электрическое поле, приложенное в направлении обратного смещения на барьере Шотки, в ходе обработки атомами H сильно изменяет профиль активных акцепторов. В [26–28] показано, что атом водорода движется как положительно заряженная частица при действии электрического поля в области истощения диода. Захват инжектируемых электронов протоном приводит к образованию H и ассоциации $2H$ в H_2 , с чем связана нестабильность эффекта пассивации. Если реакция $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2$ является доминирующей, то она препятствует пассивации доноров $D^+(D^+ + e^- + H \rightarrow (DH)^0)$. Эта реакция включает образование связи с поделенным электроном водорода и неспаренным электроном. При пассивации донора водород расположен в междоузлии.

Компенсация мелких акцепторов происходит по реакции $A^- + H^+ \rightarrow (AH)$, причем H^+ имеет донорный уровень в верхней половине запрещенной зоны.

Пассивация водородом мелких примесей в Si термически нестабильна. Значения температур отжига для акцепторов в Si приведены в табл. 1.3. Пассивация доноров водородом в Si менее стабильна, чем акцепторов и полностью снимается после короткого отжига при $T > 150$ °C. При этом заполненная связь разрывается и водород уходит от примеси. Образование H_2 может препятствовать выходу водорода из образца при температурах ≤ 500 °C.

Помимо этого установлено [29], что водород наводит микродефекты и глубокие электронные ловушки в монокристалле кремния. После гидрогенезации кремния *n*- и *p*-типа просвечивающая электронная микроскопия обнаруживает дефекты, которые могут быть стабилизированы атомами H: «пластинки» (диаметр 3–12 нм) или микротрещины, на расстоянии 0,1 мкм от поверхности $\langle 111 \rangle$. Эти дефекты коррелируют с высокой концентрацией атомов H, как показывает метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), и обусловлены связями H-Si (примерно 400 связей на «пластинку»). Концентрация таких дефектов равна $7 \cdot 10^{16}$ см⁻³ в 70 нм от поверхности. В спектре фотолюминесценции с этим типом дефектов связан пик с максимумом 0,95 эВ. Прогрев в вакууме при 350 °C, $t = 60$ мин уменьшает плотность «пластинок».

Таблица 1.3

Температуры и энергии активации отжига пассивированных атомарным водородом акцепторов в кремнии

Акцептор	Температура отжига, °С	$E_{акт}$, эВ
B	160	1,5
Ga	320	1,9
Al	350	1,5

В диоде Шотки на основе Si *n*-типа ($[Pt] = 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, Pt – электрод) после наводораживания ($t = 50$ мин, $T = 150$ °С) появляются два пика в спектрах ЕСГУ 0,06 и 0,51 эВ. Эти дефекты лежат под поверхностным слоем. Их концентрация мала ($\leq 10^{13} \text{ см}^{-3}$, акцептороподобные), они отжигаются с энергией активации 0,3 эВ.

Германий. Водород пассивирует многие дефекты в германии. Наиболее нежелательная примесь в Ge – трехвалентная примесь Cu с большим коэффициентом диффузии $D = 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (450 °С). Медь хорошо пассивируется водородом при 300 °С за 3 ч (табл. 1.4). Видимо, примесь переходит в CuH_3 , которая электрически нейтральна (рис. 1.10, 1.11 [1]). Атомы H проникают в Ge на глубину до 80 мкм.

Механизм пассивации мелких акцепторов в Ge подобен механизму пассивации в Si [12]. Отжиг пассивируемых дефектов в Ge идет при $T \leq 100$ °С (B в Ge). Не наблюдается пассивация мелких доноров в *n*-Ge, хотя этот вывод не окончательный.

Арсенид галлия. Главный дефект в GaAs, выращенном по методу Чохральского – EL-2 центр, антиструктурный дефект As_{Ga} с концентрацией примерно 10^{16} см^{-3} . Это глубокий двойной донор $E_c - 0,83$ эВ. Он компенсируется в присутствии примесей с мелкими уровнями. Центр EL-2 пассивируется атомарным водородом [31], как и большинство уровней в GaAs [32] при 250 °С за 2 ч. Электрическая активность EL-2 может быть восстановлена после отжига образца в вакууме 10^{-5} торр при 400 °С. Связь атомарного водорода в GaAs несколько больше, чем в Ge, Si. Это свидетельствует о росте энергии связи атомов H с дефектами при росте ширины запрещенной зоны.

Отжиг пассивированных примесей в GaAs осуществляется при 500–600 °С, а пассивированных мелких доноров – при 400 °С.

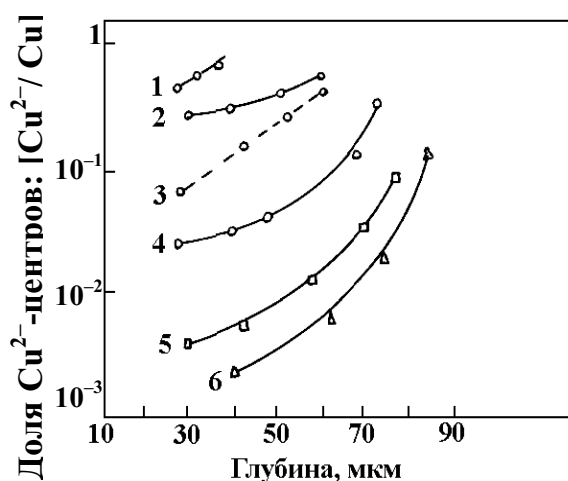


Рис. 1.10. Распределение Cu^{2+} -центров (уровень $E_V + 0,33$ эВ) в $p\text{-Ge}$ после обработки в $\text{H}+\text{H}_2$ -плазме:
 1 – 180 мин, 150 °С;
 2 – 180 мин, 200 °С;
 3 – 30 мин, 300 °С;
 4 – 180 мин, 250 °С;
 5 – 180 мин, 300 °С;
 6 – 180 мин, 350 °С

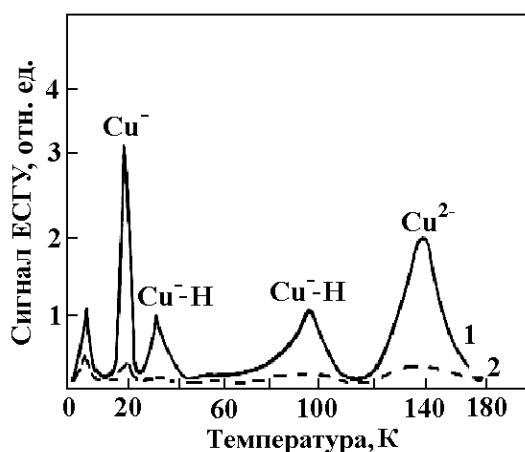


Рис. 1.11. Спектры ЕСГУ $p\text{-Ge}$, активированного Cu :
 1 – исходный образец;
 2 – обработанный в $\text{H}+\text{H}_2$ -плазме, 180 мин, 300 °С

Таблица 1.4

Примеси и дефекты, пассивируемые водородом в германии (p – дырочный, e – электронный уровни захвата)

Примесь, пассивированный уровень ($E_c - a$, эВ), ($E_V + b$, эВ)	Энергия реактивации электронных и дырочных центров ($E_{\text{акт}}$, эВ)
Cu , $p(0,04; 0,33$ эВ)	2,4
Ni , $p(0,14)$	2,4
Cd , $e(0,46)$	2,1
Cr , Te , $e(0,31)$	2,1
O $p(0,39)$	1,9
Zr $e(0,31)$	2,1
Ti $e(0,18)$	2,1
Co $e(0,18)$	2,1
Лазер, $e(0,17; 0,36)$	1,5
Дислокации	2,0
Границы зерен	2,2
Дефекты распыления	2,0

При гидрогенезации *n*-GaAs концентрация свободных электронов уменьшается в 4–10 раз (рис. 1.4, 1.12), уменьшается и концентрация ловушек EL-2 ($E_1 = 0,8$ эВ) и ловушек с потенциалом ионизации E_i : 0,13; 0,36; 0,38; 0,54 и 0,73 эВ (эпитаксиальные пленки GaAs) [33] (табл. 1.5).

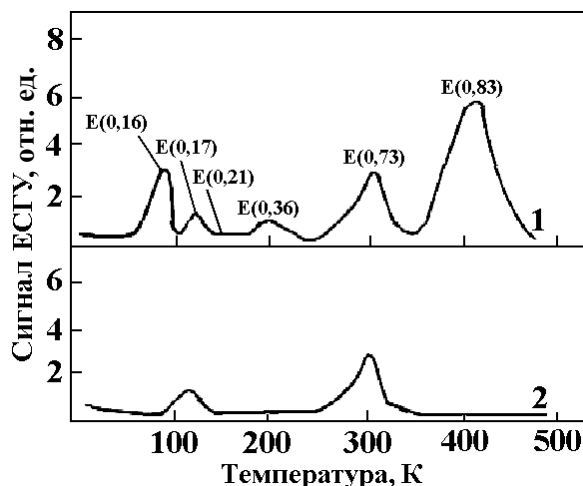


Рис. 1.12. Спектры ЕСР GaAs ($Si \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) [32]:
1 – исходный образец;
2 – обработанный в плазме $H+H_2$,
180 мин, 250 °С

Таблица 1.5

Глубокие примеси в GaAs, пассивированные атомами H
(*p* – дырочный, *e* – электронный уровни захвата)

Примеси и дефекты, энергия электронных состояний ($E_c - a$), эВ	Энергия активации для реактивации электронных и дырочных центров ($E_{акт}$, эВ)
EL-2 <i>e</i> (0,82)	2,5
МГЭ, <i>e</i> (0,13; 0,38; 0,54; 0,73)	2,2
МЧ, <i>e</i> (0,16; 0,24; 0,36)	2,2
Поликристаллические <i>e</i> (0,36)	1,9
Границы зерен	2,1
Распыление	2,0
МЛЭ, <i>e</i> (0,17; 0,28; 0,45)	2,9
Si, S, Se, Te, Sn, Ge	2,1
Zn, Cd, Mg, Be	1,6

Примечание: МЧ – образец, выращенный по методу Чохральского, МЛЭ – молекулярная эпитаксия, МГЭ – метод газовой эпитаксии.

Исследования GaAs (собственного, *n*-типа, легированного Te и Zn) показали [34], что обработка в плазме H_2 при $T = 250 \div 400$ °С, $t = 10$ мин, резко снижает концентрацию носителей зарядов и электрически активных центров (рис. 1.13). Значительные уменьшения наблюдались при $T \geq 300$ °С. При обработках в $H+H_2$ при 400–450 °С, концентрация свободных электронов уменьшалась на 1–3 порядка (табл. 1.6).

Наблюдаемый эффект похож на отжиг GaAs в вакууме при $T \geq 600$ °С, когда концентрация As на поверхности снижается и уменьшается концентрация всех электрически активных, глубоких центров. Но пассивация GaAs в H происходит при значительно более низких температурах.

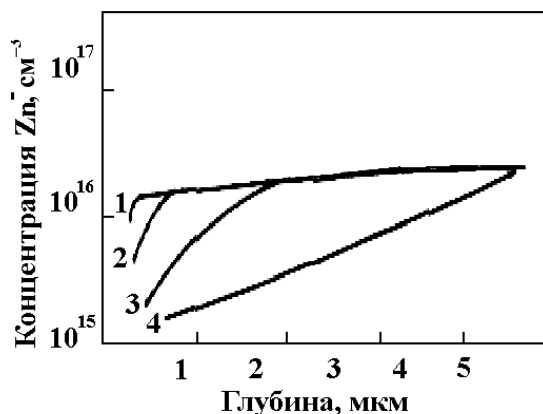


Рис. 1.13. Распределение акцепторов Zn^- в GaAs после обработки в D_2 (1) и в плазме $D+D_2$ (2–4) в течение 30 мин:
1 – 300 °С; 2 – 250 °С;
3 – 300 °С; 4 – 350 °С

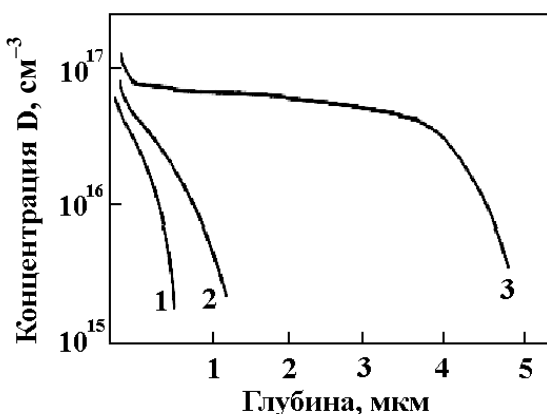


Рис. 1.14. Распределение дейтерия в p -GaAs после обработки в плазме $D+D_2$ в течение 30 мин:
1 – 250 °С; 2 – 300 °С; 3 – 350 °С

Таблица 1.6

Влияние обработки атомарным водородом на концентрацию свободных электронов и уровней EL-2 в GaAs (данные получены методом ЕСГУ [34, 35])

Образец	n_s, cm^{-3}		EL-2, cm^{-3}	
	до	после	до	после
n-GaAs	$6,4 \cdot 10^{16}$	$7,3 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{14}$
Si-GaAs	$6,4 \cdot 10^{16}$	$7,3 \cdot 10^{13}$		
Te-GaAs	$6,4 \cdot 10^{16}$	$5,1 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$
Sn-GaAs	$6,4 \cdot 10^{16}$	$7,3 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{16}$
H-экспозиция	до	после	до	после

Энергия активации образования нейтральных комплексов при введении атомов в GaAs $E_{\text{акт}} = 0,2$ эВ.

При введении атомарного водорода ($T = 400$ °С) увеличивается подвижность свободных электронов (табл. 1.7).

Показано, что пассивация более эффективна и распространяется на большую глубину в p -GaAs по сравнению с собственным GaAs и n -GaAs [5]. Глубина проникновения атомов H(D) и глубина компенсации примесей равны в пределах погрешности эксперимента. В p -GaAs глубина проникновения > 5 мкм ($T \geq 300$ °С) (рис. 1.14, 1.15) в n -типе $\geq 0,4$ мкм ($T \geq 300$ °С). Отметим, что согласно [35] GaAs n - и p -типа пассивируются одинаково.

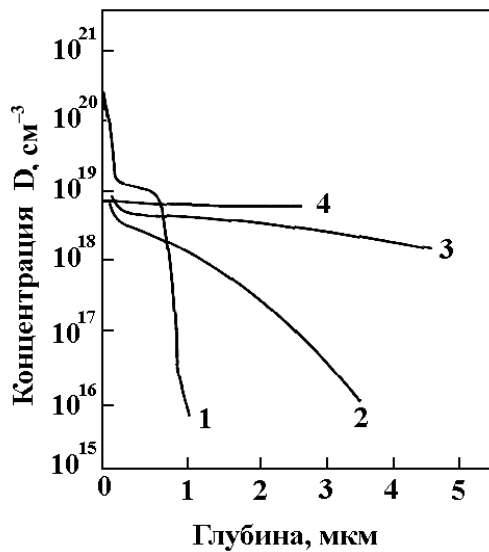


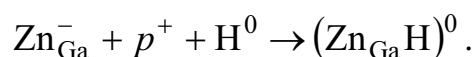
Рис. 1.15. Распределение дейтерия в *p*-GaAs. Дейтерий вводится из плазмы $D+D_2$ в течение 30 мин ($Zn, 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [5]:
 1 – 200 °C; 2 – 250 °C; 3 – 300 °C;
 4 – 320 °C

Таблица 1.7

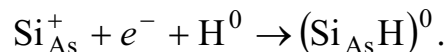
Изменение подвижности $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, свободных электронов в GaAs при введении водорода

Температура, К	μ	μ_n
78	$1,1 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$
300	$4,8 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^3$

Предполагается, что пассивация водородом включает механизм, установленный для Si. Именно: H диффундирует по междоузлиям, например, к Zn, локализованному в подрешетке Ga: Zn_{Ga} . Атом H взаимодействует с As, находящимся в непосредственной близости от Zn и атом Zn трижды координируется с оставшимся ближайшим As. Суммарная реакция имеет вид



Аналогично может быть записана суммарная реакция для донорной примеси



Так, методом ИК спектроскопии поглощения исследовано взаимодействие H-плазмы с GaAs, легированным Zn до $9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Были обнаружены линии поглощения, соответствующие образованию связей As–H в непосредственной близости от Zn_{Ga} . Образование комплексов Zn–As–H приводит к пассивации (нейтрализации) акцепторов Zn_{Ga} [36].

Обнаружено влияние стехиометрии на форму спектров решеточного отражения GaAs, что связано с собственными дефектами материала [5]. Такими точечными дефектами являются междоузельные атомы и вакансии As. Их концентрации могут превышать 10^{18} см^{-3} (концентрация дефек-

тов в подрешетке Ga на много меньше). После введения атомов H тонкая структура спектров исчезает, так как атомы H образуют комплексы со структурными дефектами, а концентрация введенного атомарного водорода больше концентрации собственных точечных дефектов решетки в приповерхностной области и большинство дефектов связано в комплексы с H.

Акцепторами, пассивируемыми атомами H, могут быть, в частности, атомы углерода. При введении атомов H в *p*-GaAs, выращенный методом газовой эпитаксии, сопротивление образца возрастает настолько, что холловские измерения концентрации носителей провести невозможно [37].

Взаимодействие атомов H с поверхностью GaAs сопровождается обеднением поверхности Ga, и атомарный водород, главным образом, связан с As. В результате появляются новые полосы состояний на 0,6 и 0,9 эВ выше дна зоны проводимости и на 4,25–5,1эВ ниже потолка валентной зоны [38, 39].

Приведенные результаты показывают, что обработка GaAs в плазме водорода снижает концентрацию глубоких электронных ловушек и улучшает свойства изолирующих слоев в дефектных структурах.

Было исследовано влияние обработки водородной плазмой и последующего отжига на электрические свойства диодов Шотки из эпитаксиального GaAs, выращенного на Si-подложке. Напряжение пробоя диодов возрастало с 2,5 до 6,5 В. Это связано с пассивацией водородом дефектов в GaAs, вызванных большим несоответствием между постоянными решетки Si и GaAs [40].

Обработка поверхности GaAs плазмой $H+N_2$ эффективно уменьшает толщину оксидов As и Ga и обедняет поверхность мышьяком. Эффективность удаления оксидов возрастает при $T > 200$ °C. Последующее осаждение Si_3N_4 дает почти атомарно чистую поверхность Si_3N_4 -GaAs. В результате в полевых транзисторах с барьером Шотки токи утечки уменьшаются на 2–3 порядка, частотная дисперсия крутизны сглаживается, квантовый выход фотолюминесценции на границе Si_3N_4 -GaAs увеличивается. Считается, что плотность поверхностных состояний и положение уровня Ферми определяется, главным образом, избытком As на поверхности [41].

1.5. Нарушения в полупроводниках при обработке водородом

Кремний. Многие этапы изготовления кремниевых приборов включают обработку поверхности ионами H^+ . Реактивное ионное травление служит стандартным методом травления дырочного контакта через диэлектрические пленки [42, 43]. Низкоэнергетическая имплантация ионов H^+ (1–2 кэВ) в аморфный или поликристаллический кремний ис-

пользуется при изготовлении элементов солнечных батарей. При реактивном травлении кремния имеется три типа повреждений [44]: 1) остаточный слой $d \leq 100 \text{ \AA}$ из C, H и других компонент плазмы после плазменной обработки поверхности; 2) околоповерхностная область, проникаемая для водорода. Приповерхностная область после плазменной обработки в CF_4/H_2 содержит большое количество атомов водорода ($\approx 10\%$ в области $\leq 500 \text{ \AA}$). В указанной области имеются существенные нарушения структуры решетки. Повреждений после обработки в плазме CF_4/H_2 намного меньше, чем после обработки плазмой CF_4 . В этом слое присутствуют небольшие дислокационные пластинки; 3) третий слой, примыкающий ко второму ($\leq 100 \text{ \AA}$), характеризуется высокой степенью нарушений решетки, так что часть этого слоя является поликристаллической.

Водород способен пассивировать дефекты при обработке в плазме. Эффект пассивации термостабилен при $T \leq 450 \text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому после реактивного ионного распыления или ионного отжига образцы облучают ионами H^+ из источника Кауфмана.

Подобная методика используется для понижения температуры отжига p - n -перехода изготовленного имплантацией As в Si или для «отжига» Sb, имплантированного в n -Si для создания барьера Шотки. В последнем случае доза H^+ ($0,4 \text{ кэВ}$) 10^{18} см^{-2} аморфизует имплантированный слой и пассивирует остаточные нарушения. Понижение с помощью водорода электрической активности генерационно-рекомбинационных центров должно быть одним из последних шагов в технологической цепочке, так как высокие температуры приводят к удалению водорода.

В [45] описано сильное нарушение структуры в кремниевых образцах, обработанных ионами H^+ из источника Кауфмана ($I = 1,4 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, $T = 1,6 \text{ кэВ}$, доза $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$). Под поверхностью Si на глубине 5000 \AA образуется тонкий аморфизированный слой. Эта глубина типична для p - n -перехода солнечного элемента. При этом не было зарегистрировано различий в плотности неспаренных спинов электронов в бомбардируемом и контрольном образцах, так как водород пассивирует эти нарушения.

Арсенид галлия. Имплантация H^+ в GaAs снижает концентрацию свободных носителей заряда через компенсацию дефектов и введение глубокого уровня в запрещенную зону. Имплантация протонов в GaAs сопровождается появлением протяженных дефектов и петель дислокаций, пустот и микротрещин после отжига при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Концентрация введенных дефектов сильно зависит от дозы H^+ [46]. До отжига каких-либо видимых нарушений не наблюдается [47]. Арсенид галлия особенно чувствителен к обработке его поверхности (плазмой, ионами) в слое

глубиной до 100Å [42–51]. Обработка в плазме водорода или CF₄/H₂ приводит к уменьшению концентрации свободных носителей заряда, по сравнению с обработкой без участия водорода [49], а глубина уменьшения концентрации носителей совпадает с глубиной гидрогенизации мелких уровней. Пассивация доноров и акцепторов в GaAs стабильна до 400 °С, водород удаляется из материала при $T \approx 600$ °С.

1.5.1. Дефекты, связанные с водородом

Кремний, облученный электронами. В облученном электронами (5 МэВ) кремнии, выращенном в атмосфере H₂ или Ar, появляется три типа центров: электронные ловушки $E_c - 0,08$ эВ, $E_c - 0,2$ эВ, дырочная ловушка $E_v + 0,1$ эВ (комплексные дефекты).

Температура отжига большинства этих дефектов в Si (H) равна 250–270 °С, в *p*-Si (H) 180–200 °С. Для тех же дефектов, выращенных в атмосфере аргона Si (Ar), температура отжига на 80–150 °С выше, так как нет подвижного водорода, способного пассивировать эти дефекты.

Кремний, облученный протонами и нейтронами. Имплантация протонов приводит к образованию в Si мелких доноров при дозах облучения $\geq 10^{16}$ см⁻² после отжига при 300–350 °С. При облучении малыми дозами протонов (10^9 – 10^{10} см⁻², $E = 300$ кэВ) или He²⁺ (600 кэВ) в *n*-Si и *p*-Si появляется пять электронных ловушек $E_c - 0,01$ эВ, $E_c - 0,13$ эВ, $E_c - 0,32$ эВ, $E_c - 0,41$ эВ, $E_c - 0,45$ эВ и одна дырочная ловушка $E_v + 0,28$ эВ, связанные с водородом [52].

Тепловые нейтроны в Si, выращенном по методу Чохральского в атмосфере водорода, дают три стандартных дефекта (доза $7 \cdot 10^{13}$ – 10^{16} см⁻²): А-центр (0–V), бивакансии и Е-центр (P–V). Также есть уровень $E_c - 0,2$ эВ, который не наблюдается в Si, выращенном в аргоне. В присутствии водорода в Si температура отжига этих дефектов снижается с 350 до 250 °С.

Мелкие доноры, связанные с водородом. Имплантация H⁺ при дозе (10^{17} – 10^{18} см⁻²) приводит к появлению в кремнии мелких доноров ($E_c - 26$ МэВ), после отжига при 300–450 °С [53]. Наблюдается корреляция в поведении Si–H-связи (2162 см⁻¹) и мелких доноров при отжиге [54]. Отжиг дефектов и обращение проводимости в Si, активированном фосфором, происходит у Si(H) при 300 °С и у Si(Ar) при 150 °С, что связано с образованием мелких доноров путем разрыва Si–H-связи и диффузионного ухода водорода.

Уровни, связанные с водородом в германии. Большое количество связанных с H мелких и глубоких уровней дефектов наблюдается в Ge [55]. Все центры имеют характерную структуру, обусловленную между-

узельным туннелированием водорода вокруг примесных центров (Cu, C, Si, O, Be, Zn).

Многокомпонентные полупроводники. О глубоких или мелких уровнях водорода в GaAs не сообщалось. Вероятно, что изучение H в этих материалах даст большое число центров, связанных с дефектами [56]. В ZnS присутствует Zn–H-дефектные комплексы и ассоциации водорода с вакансиями серы.

1.6. Диффузия водорода в полупроводниках

1.6.1. Термостимулированная диффузия в полупроводниках

Кремний. Первые масс-спектрометрические исследования [57] диффузии водорода в кремнии ($T = 970 \div 1200$ °C) дали значения коэффициента диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для водорода:

$$D_{\text{H}} = 9,4 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{0,48}{kT}\right)$$

для трития [58]: $D_{\text{T}} = 4,2 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{0,56}{kT}\right)$.

Это соответствует $D_{\text{H}}(350 \text{ °C}) \cong 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_{\text{T}}(350 \text{ °C}) \cong 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

По сообщению других авторов:

$$D_{\text{H}}(n\text{-Si}) = 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} (350 \text{ °C}) [60];$$

$$D_{\text{H}}(\text{деформированный Si}) = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} (400 \text{ °C}) [61];$$

$$D_{\text{H}}(\text{Au-Si}) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} (350 \text{ °C}).$$

Движение атомарного водорода в Si по C-позициям (рис. 1.1) происходит с $E_{\text{акт}} = 0,32$ эВ. Коэффициент диффузии очень чувствителен к полной концентрации водорода (рис. 1.16).

Эффективный коэффициент диффузии H должен включать захват на примеси, дефекты, образование H_2 :

$$D_{\text{эф}} = D_{\text{H}} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}] + 4[\text{H}_2]}.$$

Водород в Si, вероятно, диффундирует в двух формах H и H^+ . В p -Si ион H^+ диффундирует в поле примесей, в n -Si воздействие полей отсутствует, так как H нейтрален (рис. 1.17).

В Si n -типа образование H_2 будет преобладать и процесс диффузии затруднен по сравнению с p -Si.

Для коэффициента растворимости H в Si, см^{-3} имеем [57]:

$$S_{\text{H}} = 1,6 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{1,46}{kT}\right), \text{ что дает } S_{\text{H}} = 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}, (T = 300 \text{ °C}).$$

Конечно, ловушки и примеси могут захватить водород и во много больших концентрациях.

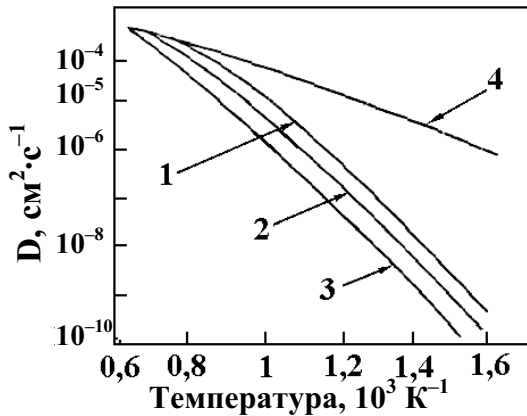


Рис. 1.16. Коэффициент диффузии водорода в Si [62]:
 1 – $C_H = 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 2 – $C_H = 10^{15} \text{ см}^{-3}$;
 3 – $C_H = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 4 – атомарный водород

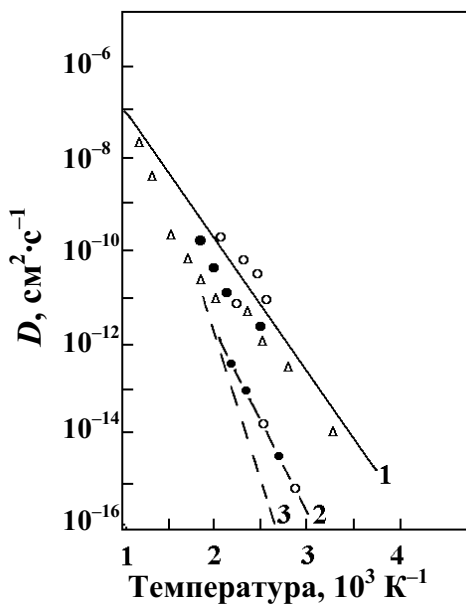


Рис. 1.17. Коэффициент диффузии водорода в Si:
 1 – экспериментальные данные [63, 64, 57];
 теоретические данные 2 – H_0 [5]; 3 – H^+ [65]

Германий. При $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ атомов H в Ge [66]:

$$D_H = 2,7 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{0,38}{kT}\right).$$

Данная формула дает $D_H(350 \text{ }^\circ\text{C}) \cong 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что в 200 раз больше, чем наблюдается экспериментально [67, 68]. С учетом наличия H в Ge и его диссоциации результаты расчетов и экспериментальных измерений приведены на рис. 1.18.

Отклонение от прямой при низких температурах (рис. 1.18), вероятно, связано с диффузией H^+ .

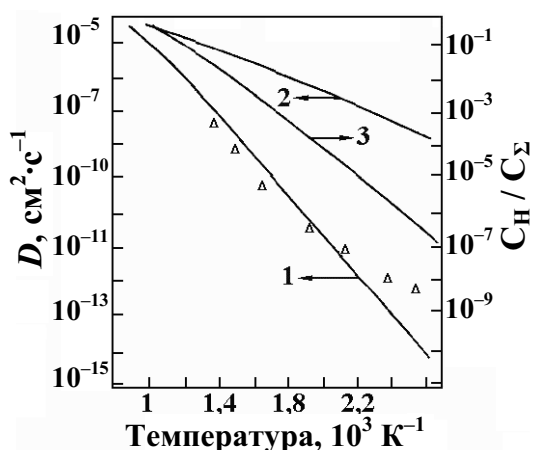


Рис. 1.18. Коэффициент диффузии водорода в Si:

1 – $D_{эф}$; 2 – D_H ; 3 – $C_H/C_Σ$;
 C_H – концентрация атомарного H;
 $C_Σ$ – полная концентрация водорода

Растворимость H в Ge

$$S_H = 1,6 \cdot 10^{24} \exp\left(-\frac{2,3}{kT}\right).$$

При 900 °C $S_H = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, при 300 °C и $S_H = 10^5 \text{ см}^{-3}$.

Эксперимент, выполненный по β -распаду трития в Ge, дает значение $S_T = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [68].

Арсенид галлия. В работе [70] методом ВИМС найден профиль H^+ , имплантированных в *n*-GaAs и получен коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, атомов H (GaAs с концентрацией доноров $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $T = 200 \div 600$ °C):

$$D_H = 1,5 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{0,62}{kT}\right).$$

В этом образце было важно учесть захват атомов H примесями. Эффективная длина пассивации в *n*-GaAs обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации примесей [71] (рис. 1.19).

Диффузия атомов H в *p*-GaAs быстрее, чем в *n*-типе, что согласуется с наличием донорного уровня в верхней половине запрещенной зоны $E_{акт} = 0,5$ эВ при малых концентрациях примесей ($8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$).

Для анализа экспериментальных диффузионных профилей носителей заряда, электрически активных дефектов и водорода (дейтерия) в GaAs после воздействия водородной плазмы и молекулярного водорода в [72] использовалась модель диффузии водорода с реакциями второго порядка. Установлено, что энергия активации диффузии водорода и диссоциации дефектных комплексов зависят от концентрации водорода. Вдали от приповерхностной области отсутствует образование молекулярного водорода и не наблюдается быстрой диффузии водорода. При высокотемпературном отжиге (≈ 900 °C) полуизолирующего GaAs в среде молекулярного водорода возможна диффузия атомарного водорода по междуузельному механизму с последующей пассивацией EL-2 дефектов.

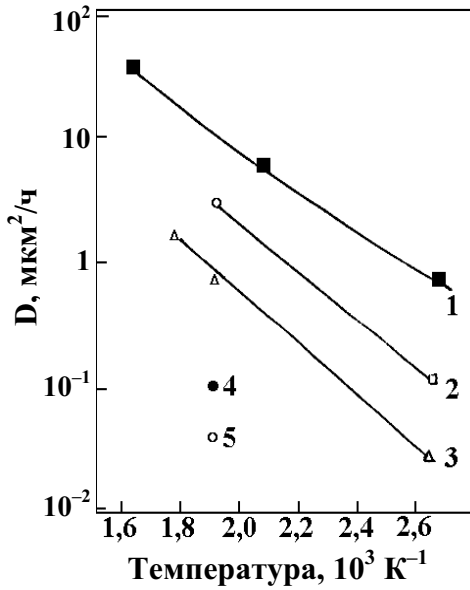


Рис. 1.19. Квадрат глубины нейтрализации на час экспозиции в $H+H_2$ плазме $AsGa$, активированного кремнем, в зависимости от температуры и концентрации

примесей [71]:
 $1 - 8 \cdot 10^{13}$; $2 - 2 \cdot 10^{15}$; $3 - 2 \cdot 10^{16}$;
 $4 - 2,5 \cdot 10^{17}$; $5 - 1,5 \cdot 10^{18}$

1.6.2. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках

Если в материалах нет долгоживущих электронно- и колебательно-возбужденных состояний («прямозонные» полупроводники), то ускоренная диффузия примесей при воздействии излучения возможна по следующим причинам:

1. Появление сверхравновесных при данной температуре вакансий и ускоренная диффузия по вакансиям. Источниками вакансий служат, в частности, границы раздела. Ускоренная диффузия в этом случае наблюдается и в предварительно облученных материалах. Элементарный акт диффузии стимулируется тепловой флуктуацией. Коэффициент диффузии определяется выражением [73]:

$$D(x) \cong D_d^0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \left[1 + I(x) \sigma_d \tau_d^0 \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) \right],$$

где E_a – энергия активации миграции дефекта; E_0 – энергия активации отжига вакансий; $I(x)$ – плотность потока бомбардирующих частиц; σ_d – сечение дефектообразования.

При высоких температурах радиационная добавка исчезает в результате отжига вакансий. Радиационно-стимулированная диффузия происходит при $500 < T < 800$ °С. Коэффициент диффузии для междоузельного механизма нестационарен [73]:

$$D(t) = \frac{K\lambda^2}{c_\alpha \sqrt{(2Kt/c_\alpha) + 1}} \sim t^{-1/2},$$

где λ – длина диффузионного скачка; K – скорость генерации дефектов при облучении; c_α – константа, слабо зависящая от температуры. С ростом дозы облучения D падает.

2. При воздействии на твердое тело низкоэнергетических электронов с высокой плотностью тока ($E = 6\div 8$ кэВ, $I = 20$ А/см²) плотность дислокации в твердом теле резко возрастает и достигает 10^8 см⁻². Диффузия примесей облегчена вдоль дислокации.

3. Диффузия может быть ускорена появлением атомов, смещенных в междоузлии и их быстрым стоком на границы зерен и к дислокациям. Атомы, смещенные в междоузлии, могут стабилизироваться атомами водорода.

В общем случае диффузионный поток:

$$I_D = -cD_m \nabla \mu,$$

где c – плотность диффузионных дефектов; D_m – коэффициент диффузии; μ – химический потенциал.

Каждый из трех сомножителей изменяется под действием облучения поэтому будет меняться и диффузионный поток.

В частности, при облучении возникают «мигающие» пары Френкеля с аномально высокой концентрацией, по которым может происходить неравновесная диффузия.

В процессе образования, перестройки и аннигиляции дефектов в решетке возникают упругие волны, особенно мощные в случае каскадов дефектов, но достаточно заметные даже в случае неустойчивых френкелевских пар. Эти волны избирательно воздействуют на атомы диффузанта, перебрасывая их через барьер на несколько межатомных расстояний [74]. Облучение таким образом «трясет» кристалл и вызывает нетепловую миграцию примесей.

Ускорение диффузии примесей при облучении может быть связано и с присутствием атомов водорода в больших концентрациях ($\sim 10^{18}$ см⁻³).

При облучении в допороговой области возможны срыв стопоров дислокаций и их отрыв от окружающих водородных атмосфер [75, 76], радиационно-стимулированная десорбция водорода с границ зерен [77] неравновесная диссоциация Н₂ в микрополостях [78]. Освободившийся атомарный водород обладает исключительно высокой подвижностью, совершая $\approx 10^{12}$ прыжков/с ($T = 300$ К), что на 15–20 порядков выше, чем для тяжелых примесей типа азота, кислорода, углерода при тех же температурах [79]. Атомарный водород, обладая столь высокой подвижностью, быстро стабилизирует «мигающие» френкелевские пары, способствует увеличению концентрации дефектов вакансионного типа. Обладая вместе с тем малыми размерами, атом Н может быть вытеснен

диффундирующей примесью в междоузлии. Тем самым будут созданы условия для увеличения диффузионного потока.

Второй механизм влияния водородной атмосферы на радиационное ускорение диффузии примесей связан с аккумулирующими свойствами водорода. Колебательно-возбужденная связь, содержащая атом водорода (H_2 , $\text{H}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$), обладает локальными колебательными квантами с энергией 0,5–0,25 эВ, лежащей вне фононного спектра кристаллов. Для рассеяния этой энергии необходимо одновременно генерировать в твердом теле 3–5 фононов, либо электронно-дырочную пару. Скорости таких процессов достигают 10^8 – 10^{10} с^{-1} [80, 81] и сравнимы со скоростью релаксации электронных возбуждений. В этом случае возбужденная при облучении водородная связь будет активировать процессы диффузии за счет энергии неравновесных локализованных колебаний, равной в среднем $\hbar\omega/\rho$ ($\rho > 1$ учитывает ангармонизм связи). Коэффициент диффузии в этом случае

$$D = D_{\text{равн}}^{\text{эф}} + D_{\text{неравн}}^{\text{вак}} \frac{\Gamma^\nu}{\Gamma^\nu + \Gamma_{\text{рел}}} P(x),$$

где Γ^ν – частота неравновесных скачков

$$\Gamma^\nu = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{\hbar\omega} P\right);$$

Вероятность колебательного возбуждения Н-содержащей связи на глубине x от поверхности

$$P(x) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \left(\frac{E_0}{\varepsilon_{e-p}}\right) \frac{\sigma(\nu, E) V_e(E)}{4\lambda \Gamma_{\text{рел}}(\nu) \Gamma_{\text{рел}(e-p)}},$$

E_0 – начальная энергия частиц в пучке; $\varepsilon_{(e-p)}$ – энергия, необходимая для генерации электронно-дырочной пары; $\Gamma_{\text{рел}}(\nu)$, $\Gamma_{\text{рел}(e-p)}$ – скорость релаксации соответственно колебательно-возбужденной молекулы H_2^ν и электронно-дырочной пары ($e-p$); λ – глубина генерации; $V_e(E)$ – скорость движения электронов.

Для H_2 имеем [83]:

$$\sigma(\nu = 3, E \geq 3 \text{ эВ}) = 3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2,$$

$$\sigma(\nu = 2, E \geq 3 \text{ эВ}) = 3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2,$$

$$\sigma(\nu = 1, E \geq 3 \text{ эВ}) = 4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2.$$

Для H_2^ν [83]:

$$\sigma(\nu = 4, E \cong 2 \text{ эВ}) = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Коэффициент диффузии с учетом неравновесной составляющей

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \left[1 + 10^{-28} I_0 \frac{[C_H]}{[C_V]} e^{-\frac{E_a(1-\frac{kTp}{\hbar\omega_0})}{kT}} \right],$$

где $[C_V]$, $[C_H]$ – концентрация вакансий и Н-связей в объеме, соответственно.

Чем больше E_a , ниже T и больше мощность дозы I_0 , тем сильнее эффект неравновесной диффузии ($I_0 > 10^{14} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (20 мкА)).

Описанный механизм аналогичен процессу тепловой Θ -вспышки [82], когда выделение энергии высокоэнергетическими частицами сопровождается локальным повышением температуры. В случае локального возбуждения Н-связей эффективный разогрев составляет 1700 K при $\hbar\omega \approx 0,3$ эВ, $P \approx 2$, в то время как в механизме Θ -вспышки он достигает только 10–100 K.

В полупроводниках и диэлектриках ускорение диффузии возможно за счет образования локализованных экситонных и многократно ионизованных состояний. Например, в NaCl при локализации дырочной компоненты экситона на двух соседних ионах Cl^- : $\text{Cl}^- - (e + p) - \text{Cl}^-$ образуется двухгалоидный автолокализованный экситон. Распад экситона вызывает уход галоида в межузелье в состоянии Cl^0 , а электрон остается локализованным в вакансии с образованием стабильного F -центра. Если в одно межузелье смещаются два атома галоида, то происходит образование Н-центра [82]. Автолокализации экситонов способствует введение примесей, в том числе атомарного водорода. В описанном механизме вакансии образуются неравновесно за счет локализации экситонных и электронных возбуждений. Автолокализация электронно-дырочного возбуждения у атома примеси может ускорить диффузию за счет переключения энергии электронного возбуждения на колебательные ($v-v$ -обмен) и поступательные ($v-T$ -обмен) степени свободы.

Роль локализованной дырки может выполнять ионизованный атом водорода H^+ с последующим распадом комплекса, захватившего электрон, на H^0 и смещенный атом кристаллической решетки (галоид).

Энергетически реализация экситонного и электронно-дырочного механизмов дефектообразования и стимулированной диффузии в полупроводниках затруднена. Однако возможна многократная ионизация анионов рентгеновским излучением $X_\gamma^- \rightarrow X^{n+}$ ($n > 2$). В этом случае образуется неустойчивая система $m\text{Me}^+ \cdot X^{n+}$ ($m \geq 6$), которая начинает перестраиваться. Если время жизни многократно ионизованного галоида достаточно продолжительно ($\tau \geq \omega_{\text{кол}}^{-1}$), то он успевает локализоваться в

междоузлии. Эффективное образование многократно ионизованных анионов возможно при выбивании электронов из внутренних ($K, L, M \dots$) оболочек с последующим Оже-процессом ($As^{n+}mGa^{-}$ с переходом As в междоузлии p -Si и др.). Сечение ионизации глубоких уровней не зависит от температуры.

1.6.3. Модель радиационно-стимулированной диффузии

Облучение твердых тел сопровождается появлением сверхравновесных вакансий [84], смещенных в междоузлии атомов (с.м.а.) [85], избыточной концентрации водорода [86]. Атомы, смещенные в междоузлии, обладают очень высокой подвижностью и захватываются вакансионными стоками, границами зерен, дислокациями [87]. С.м.а. могут быть стабилизированы атомарным водородом. Тем самым будет сохранена избыточная концентрация вакансий в облученном образце, обусловленная участием атомарного водорода. Дополнительная стабилизация вакансий при облучении и блокировка их от с.м.а. связана с захватом атомов H вакансиями. Атом H находится не непосредственно в центре вакансии, а смещен к O -паре (ГЦК) и T -паре (ОЦК).

Появившийся при облучении избыточный водород (дислокации, границы зерен, микрополости, точечные дефекты и комплексы дефектов и пр.), взаимодействуя со с.м.а. обеспечивает ускоренную диффузию и сток с.м.а. на границы зерен, к дислокациям, на поверхность. Диффузия ускоряется и за счет колебательного возбуждения (с.м.а. – H)^v-связи.

Захват атомами H во время облучения с.м.а. вызывает стабилизацию сверхравновесной концентрации вакансий и ускоряет диффузию по вакансиям примесей после прекращения облучения – эффект последствия.

Рассмотрим модель радиационно-стимулированной диффузии атомов H в среде, состоящей из атомов A и вакансий V_A при участии с.м.а. A и B сорта, взаимодействии атомов H с A и B : $H-A$, $H-B$, а также колебательно-возбужденных комплексов $(H-A)^v$, $(H-B)^v$ (рис. 1.20).

Введем обозначения: $V_A(x)$ – концентрация вакансий A с коэффициентом диффузии D_V ; $B_{V_A}(x)$ – концентрация атомов B в вакансиях $V_A(x)$ с коэффициентом диффузии $D_B(V) + D_B^v$; $B(x)$ – концентрация с.м.а. B с коэффициентом диффузии D_{BMV} ; $(B-H)(x)$ – концентрация с.м.а. B с захваченным атомом H и с $D_{B-H}(x)$;

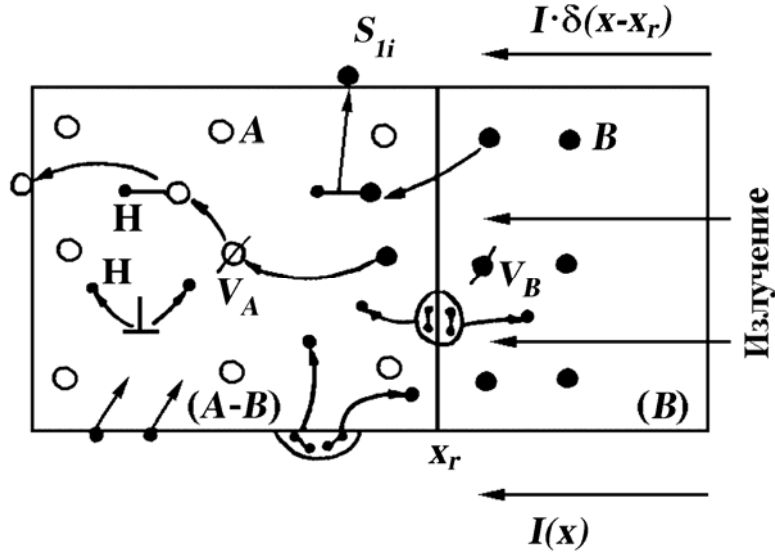


Рис. 1.20. Механизм радиационно-стимулированной диффузии атомов B по вакансиям атомов A при участии атомов H :

○ – атомы A ; ● – атомы B ; • – атомы H ;
 ∅ – вакансии атомов V_A ; ⊥ – дислокации

$(B-H)^v(x)$ – тот же комплекс в колебательно-возбужденном состоянии с $D_{B-H}^v(x)$; $A(x)$ – концентрация с.м.а. A с D_{AMY} ; $(A-H)(x)$ – комплекс A в MY с атомом H и с $D_{A-H}(x)$; $(A-H)^v(x)$ – комплекс $(A-H)$ в колебательно-возбужденном состоянии с $D_{A-H}^v(x)$.

Запишем систему диффузионных уравнений для данных концентраций:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_A}{\partial t} - D_V \frac{\partial^2 V_A}{\partial x^2} &= I_{\text{термо}}^{(x)} + I_{\text{рад}}^{(x)} - \left[\alpha A^M(x) + \beta B^M(x) + \right. \\ &+ \alpha_1 A_H(x) + \beta_1 B_H(x) + \alpha_2 A_H^v(x) + \beta_2 B_H^v(x) \left. \right] V(x); \\ \frac{\partial B_{VA}}{\partial t} - (D_B + D_B^v) \frac{\partial^2 B_{VA}}{\partial x^2} &= (I'_{\text{термо}} + I'_{\text{рад}}) \delta(x - x_r) - \\ &- I_{\text{Врад}}^{(x)} - I_{\text{Втермо}}^{(x)} + \left[\beta B_H(x) + \beta_1 B_H(x) + \beta_2 B_H^v(x) \right] V(x); \\ \frac{\partial B_M}{\partial t} - D_{BMY} \frac{\partial^2 B_M}{\partial x^2} &= (I''_{\text{термо}} + I''_{\text{рад}}) \delta(x - x_r) + I_{\text{Врад}}(x) + \\ &+ I_{\text{термо}}^{(x)} - \beta B_H(x) V(x) - \sigma_A j_H B_M(x) - S_1 \delta(x - x_r) B_M(x); \\ \frac{\partial B_H}{\partial t} - D_{B_H} \frac{\partial^2 B_H}{\partial x^2} &= \sigma j_H B_M(x) (1 - P_v) - \beta_1 B_H V(x) - \\ &- S_H \delta(x - x_r) B_H(x) - \sigma_e j_e B_H(x) + \Gamma_1 B_H^v; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial B_H^v}{\partial t} - D_{B_H^v} \frac{\partial^2 B_H^v}{\partial x^2} &= \sigma j_H B_M(x) P_v + \sigma_e j_e B_H(x) - \\
&- S_{11} \delta(x - x_\Gamma) B_H^v(x) - \beta_2 B_H^v(x) V(x) - \partial_1 B_H^v; \\
\frac{\partial A_M}{\partial t} - D_{AMY} \frac{\partial^2 A_{MY}}{\partial x^2} &= I_{\text{термо}}^{(x)} + I_{\text{рад}}(x) - \alpha A^M(x) V(x) - \\
&- \sigma_A j_H A_M(x) - S_2 \delta(x - x_\Gamma) A_M(x); \\
\frac{\partial A_H}{\partial t} - D_{AH} \frac{\partial^2 A_H}{\partial x^2} &= \sigma_A j_H (1 - P_v) A_M(x) - \alpha_1 A_H(x) V(x) - \\
&- \sigma_e j_e A_H(x) - S_{21} \delta(x - x_\delta) A_H(x) + \Gamma_2 A_H^v(x); \\
\frac{\partial A_H^v}{\partial t} - D_{A_H^v} \frac{\partial^2 A_H^v}{\partial x^2} &= \sigma_A j_H P_v A_M(x) + \sigma_e j_e A_H(x) - \\
&- \alpha_2 A_H^v(x) V(x) - S_{22} \delta(x - x_\delta) A_H^v(x) - \partial_2 A_H^v(x).
\end{aligned}$$

Здесь Γ_1, Γ_2 – скорости релаксации колебательно-возбужденных связей $(A-H)^v, (B-H)^v$; D_{ind} – коэффициенты диффузии; $\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta, \beta_1, \beta_2$ – константы скорости завата атомов A и B на вакансии V_A ; $I_{\text{термо}}(x), I_{\text{рад}}(x), I'_{\text{термо}}, I'_{\text{рад}}, I''_{\text{термо}}, I''_{\text{рад}}$ – интенсивности, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ генерации дефектов в объеме (без штриха) и на границах раздела (со штрихом) при термической и радиационной генерации; S_{ij} – скорости захвата междуузельных атомов на границах раздела; σ – сечение захвата атома H междуузельным атомом; σ_e – сечение колебательного возбуждения (с.м.а. – H) вторичными электронами; j_H, j_e – плотности потока атомов H и вторичных электронов; P^v – вероятность колебательного возбуждения связи при захвате атомов H с.м.а.

В плотности потока атомов H j_H надо выделить две составляющие: j_{0H} – равновесную и j_{1H} – неравновесную, стимулированную действием излучения ($j_H = j_{0H} + j_{1H}$) на границы зерен, дислокаций, микрополостей.

Упрощающими моментами в анализе данной системы уравнений являются: большие скорости диффузии междуузельных атомов $AM, AH, A_H^v, BM, BH, B_H^v$ и их преимущественный сток на границы зерен и свободные поверхности. В этом случае в процессе облучения может происходить быстрая диффузия атомов B на границы зерен. После прекращения облучения ускоренная диффузия атомов B будет продолжаться по сверхравновесным вакансиям – эффект последействия.

Плотность потока атомов B , выходящих на границы зерен в процессе облучения:

$$J = B_M S_1 v_1 + B_H S_{11} v_{11} + B_H^v S_{12} v = \frac{v_1 S_1 (I'_{Spad}{}^{surf} + I_{pad})}{S_1 + \sigma_B j_H} \times$$

$$\times \left(1 + \frac{\sigma_B j_H (1 - P_v) \frac{S_{11} v_{11}}{s_1 v_1}}{\sigma_e j_e + S_{11}} + \frac{\sigma_B j_H P_v \frac{S_{12} v_{12}}{s_1 v_1}}{S_{12} + \Gamma_1} + \frac{\sigma_e j_e \sigma_H j_H (1 - P_v) \frac{S_{12} v_{12}}{s_1 v_1}}{(\sigma_e j_e + S_{11})(S_{12} + \Gamma_1)} \right).$$

Диффузия атомов B по вакансиям в A -подрешетке после прекращения облучения определяется уравнением:

$$\frac{\partial B_{VA}}{\partial t} - D_{B_{VA}}^{сверхравн} \frac{\partial^2 B_{VA}}{\partial x^2} = 0;$$

$$D_{B_{VA}}^{сверхравн} = \left[V_A^{сверхравн} \right] \frac{\psi \cdot r_1^2}{6} v_B e^{-\frac{E_B}{kT}},$$

где r_1 – длина диффузионного скачка; ψ – корреляционный вектор; v_B – эффективная частота колебаний атома B в узле.

Распределение сверхравновесных вакансий после прекращения действия излучения определяется из решения системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial V_A}{\partial t} - D_V \frac{\partial^2 V_A}{\partial x^2} = -[\alpha A^m(x) + \alpha_1 A_H(x)] V(x); \\ \frac{\partial A_M}{\partial t} - D_{AMY} \frac{\partial^2 A_{HY}(x)}{\partial x^2} = -\alpha A^M V(x) - S_2 \delta(x - x_\partial) A_{MY}(x); \\ \frac{\partial A_H}{\partial t} - D_{A_H} \frac{\partial^2 A_H(x)}{\partial x^2} = -\alpha_1 A_H V(x) - S_{21} \delta(x - x_\partial) A_H(x). \end{cases}$$

Совместное решение систем для B_{VA} и $V(x)$ будет определять эффект последствия. Решение всех описанных уравнений возможно и в ситуации, когда роль примеси B выполняет водород.

Основными эффектами рассмотренной модели радиационно-стимулированной диффузии являются:

1. Эффект радиационно-стимулированной диффузии зависит от мощности потока радиационного возбуждения ($I_e \geq 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

2. Введение водорода в образец ускоряет процессы диффузии за счет стабилизации с.м.а.

3. При облучении образцов должно наблюдаться обогащение примесями границ зерен и обеднение водородом, растворяющим и перераспределяющим по объему.

4. Эффект последействия за счет стабилизации с.м.а. атомами Н и захват атомов Н вакансиями. Отсутствие атомов Н в объеме снижает или приводит к исчезновению эффекта последействия.

5. Возможность наблюдения изотопического эффекта при замене атомов Н на D в эффектах стабилизации с.м.а. (уменьшение), изменения $D_{эф}$ (уменьшение) за счет уменьшения энергии локальных колебательных квантов $(D-B)^v$, $(D-A)^v$.

1.6.4. Хемостимулированная диффузия примесей в полупроводниках

Ускоренная диффузия примесей в полупроводниках, обусловленная колебательно-возбужденными Н-связями на поверхности полупроводников и границах зерен была обнаружена экспериментально на Ge, GaAs и других полупроводниках [72–75]. Ускорение диффузии при наличии колебательно-возбужденных водородных связей подтвердила возможность реализации v - T -обмена в неравновесных Н-содержащих системах.

Германий. Эффект состоит в низкотемпературной диффузии атомов из тонких пленок металла, напыленных на поверхность полупроводника в объем при взаимодействии атомов водорода с поверхностью образца.

Хемостимулированную диффузию изучали на германии n -типа при удельном сопротивлении 1 Ом·см. На подвергнутую ультразвуковой очистке полированную поверхность германия термическим испарением в вакууме наносился слой меди 5–10 нм [87, 88] или золота 50 нм [89]. Затем образцы помещали в атомарно-молекулярную смесь $H+H_2$ на время от 5 мин до 2,5 ч. Температура германия при обработке в атомарном водороде не превышала 333 К. Концентрация атомов в смеси $H+H_2$ достигала 10^{15} см^{-3} . Распределение меди (рис. 1.21) и золота по глубине определяли методом ВИМС [88] и по измерению времени жизни неосновных носителей заряда [89].

При рекомбинации атомов Н на поверхности Ge реализуется механизм диффузии меди по междоузлиям. Например, на глубине 0,5 мкм от поверхности Ge после 10-минутной обработки водородом 6 % междоузелий занято ионами меди [88]. Глубина проникновения Cu в объем Ge составляла 1–8 мкм. Значение коэффициента хемостимулированной диффузии меди в германии равно $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [87, 88].

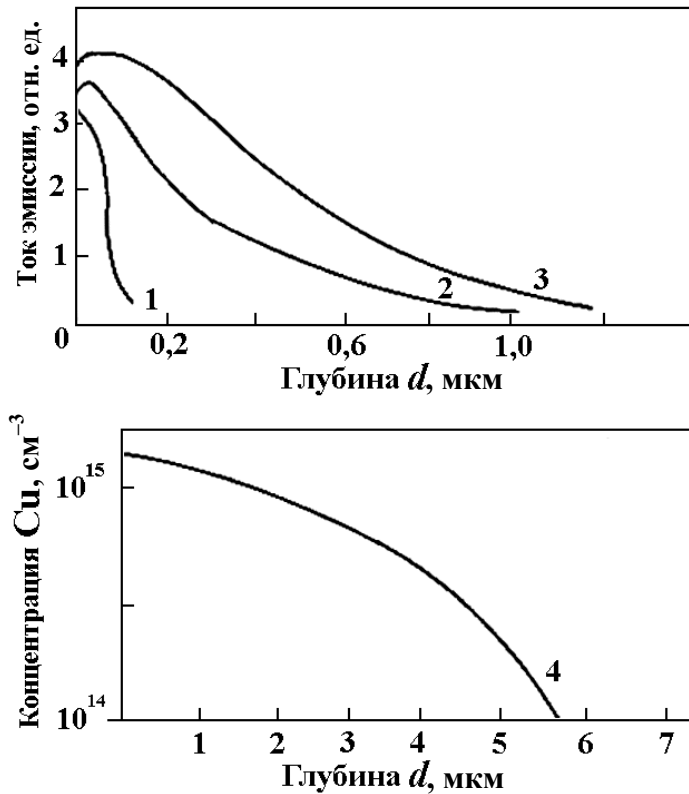


Рис. 1.21. Профили распределения Si в Ge, измеренные методом ВИМС (1–3) и трехзондовым методом (4):
 1 – проникновение Si в Ge при напылении меди;
 2–4 – при обработке Ge-Si в атомарном водороде $T = 333$ K, $j_H = 6 \cdot 10^{19}$ см⁻² с⁻¹ (2–10 мин; 3–30 мин; 4–25 мин)

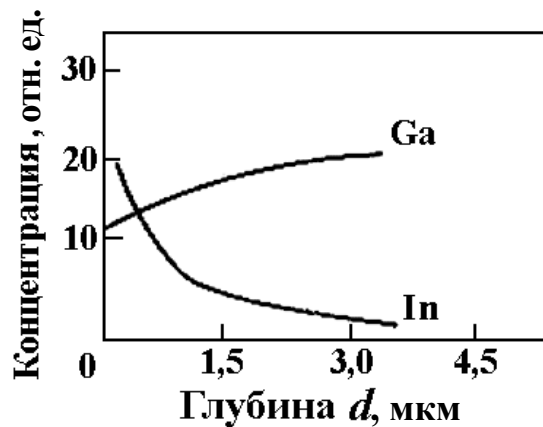


Рис. 1.22. Профили распределения Ga и In после обработки поверхности GaAs-In атомами H по данным ВИМС [91]

Арсенид галлия. При взаимодействии атомарного водорода с поверхностью GaAs происходит низкотемпературное, хемостимулированное распыление, нетермической природы и не связанное с образованием летучих гидридов. Сначала с поверхности стравливается As с

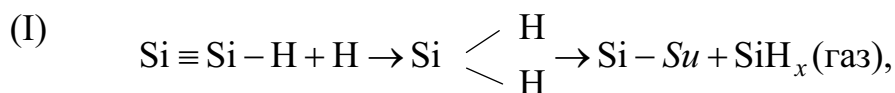
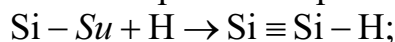
образованием большого количества вакансий мышьяка, а затем с поверхности, обогащенной Ga, удаляется Ga. Вероятность удаления Ga равна $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ($n_{\text{H}} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $T = 400 \text{ К}$) [90], скорость распыления GaAs $(5,4 \cdot 10^{12}) - (1,1 \cdot 10^{13}) \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, на порядок меньше, чем у InP [91]. Если на поверхности GaAs нанести тонкие слои In, Al, Pb, то наблюдается нетермическая диффузия этих металлов в объем GaAs (рис. 1.22). Индий проникает на глубину до 3 мкм с образованием твердого раствора $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, $x = 7,5 \%$. Коэффициент диффузии In $(9 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Диффузия In связана с образованием вакансий мышьяка на поверхности GaAs. Al диффундирует в GaAs с образованием $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ при $T = 320 \text{ К}$, $D = (3 \pm 2) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует $T_{\text{эф}} = 1240 \text{ К}$.

Рекомбинация неравновесных носителей заряда, генерируемых на поверхности полупроводников, на приповерхностных центрах Au, Cu, In и др. сопровождается безызлучательным электронно-колебательным переходом с преобразованием энергии электронного возбуждения E_g в колебательную энергию ядер. Находясь в неравновесном колебательном состоянии, атомы (ионы) примеси преодолевают активационный барьер, необходимый для диффузии по междоузельям (медь в германии 0,33 эВ, золото в германии 0,63 эВ). Миграция неосновных носителей в приповерхностной области достигает десятков микрометров, это позволяет объяснить большую глубину хемостимулированного проникновения атомов металла с поверхности в объем полупроводников. Направление диффузии определяется градиентом распределения легирующей примеси и неосновных носителей заряда.

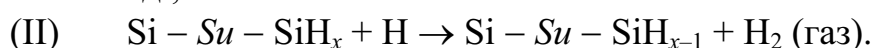
1.7. Взаимодействие водорода с поверхностью полупроводников

Кремний. Взаимодействие плазмы водорода с поверхностью кремния изучали в [92] в интервале $10 \leq T \leq 540 \text{ }^\circ\text{C}$, при общем давлении 0,1 торр. Скорость реакции $\text{Si} - \text{Su} + x\text{H}$ (плазма) $\rightarrow \text{SiH}_x$ (Su – surface) – символ поверхности) имеет максимум при $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ и стремится к нулю при $T \cong 300 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость распыления достигает 10 монослоев/мин.

При этом на поверхности протекает два типа процессов



$x = 1 \dots 4$ и т. д.;



Уменьшение скорости реакции (I), вероятно, связано с увеличением скорости реакции (II) гетерогенной рекомбинации атомов.

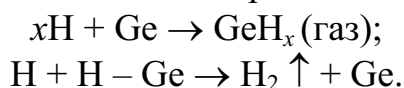
Таким образом, на поверхности кремния активно образуются гидриды Si–H, Si–H₂, Si–H₃, при этом водород может разрывать Si–Si-связи, образуя Si–H₂ (химическая реконструкция).

Взаимодействие H-плазмы с SiO₂ при $T = 700$ °C сопровождается образованием O–H связей, при этом Si–H не образуются [93].

Наиболее эффективно атомы H входят в SiO₂ при 300 °C, причем обратный выход водорода из SiO₂ наблюдается при 500 °C. Адсорбция водорода на *p*-Si сопровождается инверсией проводимости в *n*-тип \equiv Si–H [94], энергия связи $(2,5 \pm 0,1)$ эВ.

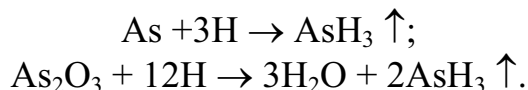
Германий. Взаимодействие атомов водорода с поверхностью германия исследовано на образцах *p*- и *n*-типа, ($n = 10^{20}$ см⁻³, $p = 10^{20}$ см⁻³) при общем давлении 0,1 торр, и концентрации атомов водорода $2 \cdot 10^{14}$ см⁻³. При этом скорость реакции не зависит от типа образца [95].

Как и на Si, наблюдается два типа реакции:



Скорость реакции рекомбинации $1,6 \cdot 10^7$ см⁻²·с⁻¹, что в 10⁴ раз больше скорости распыления Ge.

Арсенид галлия. Плазма водорода эффективно очищает поверхность GaAs от N, C и в меньшей степени от O. Полное удаление кислорода с поверхности требует прогрева до $T \cong 530$ °C [96]. При удельной мощности разряда в H-плазме $W = 2 \div 10$ Вт·см⁻³ поверхность GaAs травится со скоростью $10 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$, образуя летучие гидриды, оставляя обедненную мышьяком поверхность [97]. Считается, что распыление протекает по реакции



Прогрев в N-плазме при $T \cong 500$ °C приводит к появлению поверхности, обогащенной галлием, с образованием слоя GaN с $E = 3,5$ эВ.

Согласно [90] распыление GaAs, InP, GaP атомами H имеет нетермическую природу и не связано с образованием летучих гидридов. Скорости распыления

$$\text{GaP: } \begin{cases} 3,8 \cdot 10^{13} - 9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} & (n_H = 10^{14} \text{ см}^{-3}); \\ (7 \pm 1) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} & (n_H = 10^{14} \text{ см}^{-3}, T = 400 \text{ K}; \\ \text{GaAs: } 5,4 \cdot 10^{12} - 1,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \end{cases}$$

При этом на поверхности появляется избыток галлия. Водород первоначально стравливает As, затем Ga. Вероятность удаления Ga $7,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Распыление избыточного Ga происходит за счет энергии адсорбции и рекомбинации атомов H.

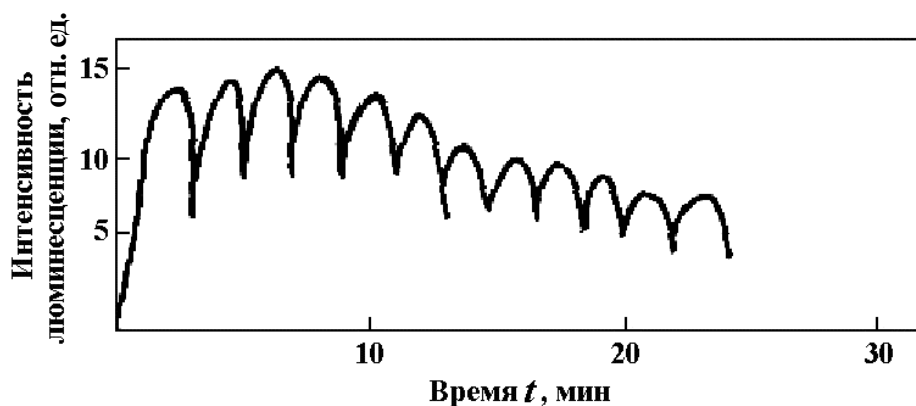


Рис. 1.23. Кинетическая кривая люминесценции GaAs в $H+H_2$ ($T = 300\text{ K}$, $n_H \cong 10^{13}\text{ см}^{-3}$)

О периодическом процессе травления и обогащения поверхности GaAs последовательно мышьяком и галлием свидетельствует и периодический характер люминесценции в ближней ИК-области, возбуждаемой атомарным водородом при адсорбции и рекомбинации атомов H на поверхности GaAs ($T = 300\text{ K}$, $n_H \cong 10^{13}\text{ см}^{-3}$) (рис. 1.23) [98].

1.8. Заключение

Водород в полупроводниках присутствует в различных формах — атомарной (H^0 , H^+), молекулярной, будучи свободным и захваченным дефектами.

Поведение водорода существенно зависит от наличия донорных или акцепторных примесей в полупроводнике. Координируясь с примесями, водород способен пассивировать их электрическую и оптическую активность.

Возможно, что свободные атомы водорода способны образовывать молекулу H_2 в T_d положениях кристаллической решетки (рис. 1.1), при этом молекула H_2 электрически и оптически неактивна. Однако экспериментальных данных о наличии H_2 в полупроводниках в положении T_d пока недостаточно.

В кремнии и арсениде галлия водород индуцирует в верхней половине запрещенной зоны несколько различных энергетических уровней.

При температуре выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ движение водорода в $p\text{-Si}$ происходит в основном в виде H^0 , тогда как при более низких температурах водород мигрирует в виде H^+ и H^0 . В полупроводниках n -типа водород диффундирует в нейтральной форме.

В полупроводниках n -типа водород активно пассивирует донорные примеси, в полупроводниках p -типа водород пассивирует мелкие акцепторы, а мелкие доноры пассивирует плохо.

Примесные и дефектные состояния полупроводников, образуя комплексы с введенным водородом, позволяют сформировать в полупроводниках состояния с разнообразными электрическими и оптическими свойствами.

Атомарный водород, обладая высокой подвижностью и реакционной способностью, обеспечивает быстрое изменение свойств материалов на большой глубине, наряду с процессами очистки поверхности от примесей, компенсации разорванных связей и дефектов несоответствия.

Важной особенностью водорода является его малая масса и высокая частота колебаний Н-содержащих связей. Квазиизолированность колебательного спектра водородной подсистемы от фононного спектра кристаллов позволяет запасать на достаточно продолжительное время энергию возбуждения в локальных или коллективных колебательных модах. Это позволяет управлять свойствами гидрогенизированных полупроводников внешними воздействиями. Так, атомами Н удается стимулировать процесс термически неравновесной диффузии металлов с поверхности в объем полупроводников.

Глава 2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА И ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОЛУПРОВОДНИКАМИ A_2B_6

2.1. Введение

Как уже отмечалось в 1 гл., с середины 80-х годов наметилось новое перспективное научное направление по модификации электронных и радиационных свойств полупроводниковых приборов и материалов, связанное с применением атомарного водорода [1]. Например, обработка классических полупроводниковых материалов, таких как Ge, Si, GaAs и др. в плазме высокочастотного разряда или низкоэнергетическим (< 3 кэВ) пучком протонов сопровождается внедрением атомарного водорода и его изотопов в объем полупроводников до концентрации $\sim 10^{21}$ атомов Н/см³. Атомы водорода в объеме полупроводника пассивируют электронные уровни примесей и дефектов. Это существенно уменьшает концентрацию центров безызлучательной рекомбинации в объеме полупроводников и увеличивает выход люминесценции, повышает коэффициент усиления транзисторов и радиационную стойкость материалов. Такое влияние атомарного водорода на свойства полупроводниковых материалов связано с тем, что обладая высокой подвижностью и реакционной способностью атомы водорода легко и быстро захватываются разорванными и ненасыщенными связями в объеме полупроводника [2].

В связи с этим представлялось актуальным исследование процессов вхождения водорода в соединения A_2B_6 и влияние атомарного водорода на люминесцентные свойства холькогенидов, широко используемых в качестве лазерных экранов, люминофоров при катодо- и фотовозбуждении, лазерных излучателей. Такие исследования актуальны в связи с проблемой увеличения срока службы активных элементов квантоскопов, приборов ночного видения и пр. [3].

С этой целью разработан комплекс люминесцентных методов контроля влияния атомарного водорода, получаемого в плазме высокочастотного разряда, на свойства люминофоров на основе A_2B_6 . Профили распределения водорода можно контролировать методами вторичной ионной масс-спектрами или ядер отдачи. Из многих видов люминесценции наиболее целесообразно использовать для решения поставленной задачи три: (1) – радикалорекombинационную люминесценцию (РРЛ) – наиболее чувствительную к ранним стадиям воздействия атомов водо-

рода на материалы; (2) – импульсную катодолюминесценцию под воздействием сильноточного электронного пучка (ИКЛ) – позволяющую изучить влияние атомов водорода на лазерную генерацию в соединениях A_2B_6 [4]; (3) – термостимулированную люминесценцию (ТСЛ), чувствительную к дефектной структуре образцов и ее изменениям под воздействием атомарного водорода [5].

В соответствии с поставленной задачей была разработана установка для комплексного изучения радикалорекombинационной и термостимулированной люминесценции. Проведены исследования спектров РРЛ, ИКЛ и ТСЛ и влияния на них вводимого атомарного водорода. Изучены процессы вхождения атомарного водорода в соединения A_2B_6 .

2.2. Оптимальные режимы введения водорода в соединения A_2B_6

Изучено вхождение водорода в соединения A_2B_6 из плазмы УВЧ-разряда ($P = 40$ Вт) при температуре 40, 60, 100, 300, 350 °С. Время введения изменялось от 0,5 до 3 ч. Следует отметить большую нестабильность соединений A_2B_6 к воздействию Н-плазмы, особенно при высоких температурах образцов, что исключает их длительную экспозицию в Н при $T > 300$ °С. Оптимальна продолжительностью 1 ч при максимально высокой температуре образца ($T = 250\text{--}300$ °С для CdS; $T = 300\div 350$ °С для ZnS и фосфоров на основе ZnS, ZnO). К аналогичным результатам приводят и эксперименты, проведенные в дейтериевой плазме.

После обработки CdS в D-, Н-плазме измеряли профили распределения водорода методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС, прибор МС7201-М).

Полученные результаты (рис. 2.1) показывают, что концентрация введенного атомарного водорода (дейтерия) в образце увеличивается с повышением температуры образца и равна в CdS на глубине 0,1 мкм $2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ ($T = 40$ °С); $1,5 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($T = 60$ °С); $1,2 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($T = 100$ °С); $2 \cdot 10^{22}$ см⁻³ ($T = 300$ °С). Профили распределения водорода измерены до глубины 0,80 мкм. Введение атомарного водорода в CdS приводило к заметному увеличению интенсивности катодолюминесценции данных образцов (см. п. 2.6). Профили распределения водорода в других материалах A_2B_6 обсуждаются в п. 2.3.

Профилем распределения водорода в CdS можно управлять, используя электронный пучок или другие виды излучения. Так, облучение CdS насыщенного водородом электронами с флюенсом 10^{18} см⁻², $E = 20$ кэВ приводит к расплыванию водородного «облака» в объеме (рис. 2.1, кривая 5).

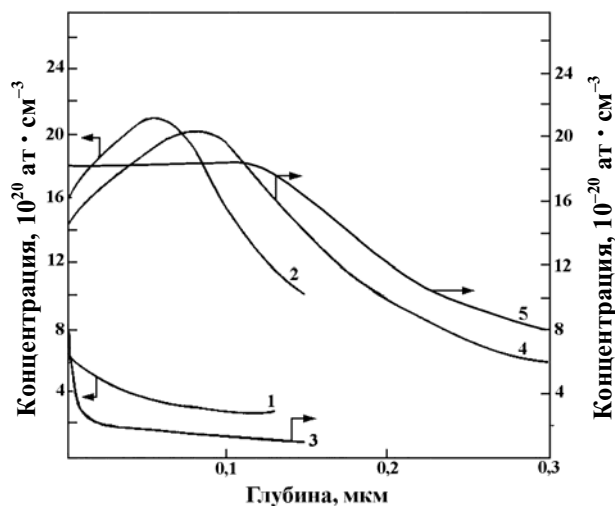


Рис. 2.1. Распределение водорода в CdS после обработки в плазме $H+H_2$:
 1 – 40 °C; 2 – 60 °C; 3 – 100 °C;
 4 – 300 °C; 5 – 300 °C
 плюс облучение электронами
 $E = 20$ кэВ потоком 10^{18} см⁻²

Другой метод введения атомарного водорода в приповерхностную область твердых тел основан на использовании пучков протонов низких энергий ($E \leq 3$ кэВ). Глубина области пассивации протонами низких энергий достигает десятков микрометров. Использование данной методики эффективно в пушках с плазменным эмиттером. Газовое наполнение пушки подбирается таким образом, чтобы наряду с пучком электронов можно было направлять на активный элемент квантоскопов и пучок протонов. Причем растровый режим или режим расфокусированного пучка протонов для обработки активного элемента квантоскопа не обязательно совпадает по времени с его работой в телевизионном режиме. Пучок электронов стимулирует дальнейшее проникновение водорода на большую глубину – эффект радиационно-стимулированной диффузии. Вводимый водород пассивирует центры безызлучательной рекомбинации собственного, примесного и радиационного происхождения; «залечивает» радиационные дефекты – захватываясь на оборванные связи, а также уменьшает степень рассогласованности на границе между зеркалом резонатора и соединением A_2B_6 . Пассивация указанного типа весьма эффективна и при обработке активных элементов и в пучках других газов (S, Ag_2S , O) и других интервалах энергий еще на стадии изготовления активных элементов после нанесения зеркальных покрытий. При этом следует комбинировать обработку протонами с воздействием электронного пучка. Целесообразность данного направления деятельности подтверждается результатами о благоприятном воздействии водорода на соединения A_2B_6 , сопровождающимся увеличением интенсивности люминесценции и улучшением параметров границ раздела в изделиях микроэлектроники после обработки атомами водорода.

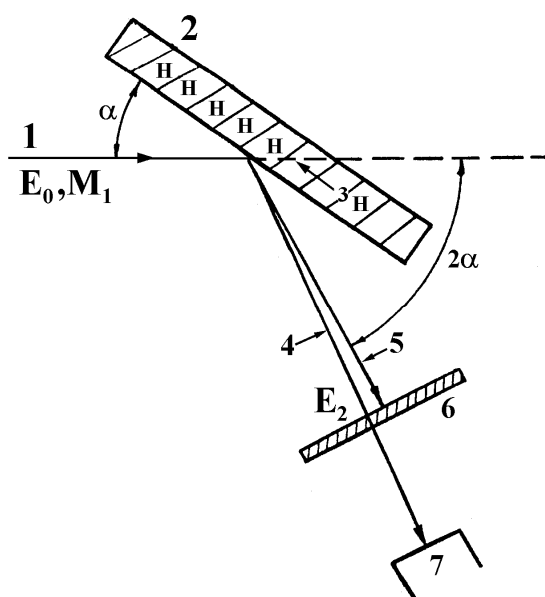


Рис. 2.2. Геометрия эксперимента для анализа распределения водорода методом ядер отдачи:

- 1 – пучок ионов ${}^4\text{He}$, $E_0 \cong 4,5 \text{ МэВ}$;
- 2 – образец; 3 – водород в анализируемой области; 4 – ядра отдачи H ;
- 5 – рассеянные ионы ${}^4\text{He}^{2+}$;
- 6 – поглотитель (майлар, $d \sim 10 \text{ мкм}$);
- 7 – детектор

2.3. Методика контроля профилей водорода в A_2B_6

Для определения профилей распределения водорода в халькогенидах по глубине наряду с ВИМС – методикой [6] использовали спектрометрию атомов отдачи, вылетающих вперед [7]. При упругих соударениях, рассеяние назад отсутствует, если масса налетающей частицы больше или равна массе атома мишени. Кинетическая энергия налетающей частицы $E_0(M_1)$ в основном передается атому отдачи – более легкому атому мишени (E_2, M_2)

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \alpha.$$

Энергию атомов отдачи E_2 можно измерить, разместив мишень под скользящим углом ($\alpha \approx 15^\circ$) по отношению к направлению пучка. Такая геометрия эксперимента позволяет обнаружить наличие водорода и дейтерия с относительной концентрацией до 0,1 % и поверхностные покрытия толщиной до монослоя.

Для геометрии эксперимента, изображенного на рис. 2.2, метод ядер отдачи с рассеянием вперед позволяет определять распределения водорода по глубине с разрешением 0,1 мкм.

Распределение по глубине определяется потерями энергии налетающих ионов He^{2+} вдоль траектории входа и потерями энергии ионов отдачи H^+ вдоль траектории выхода.

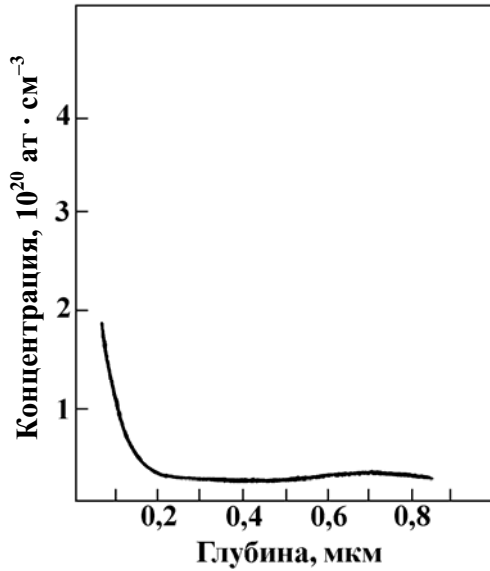


Рис. 2.3. Распределение водорода в образце ZnSe (новый скол поверхности). Образец выращен из расплава

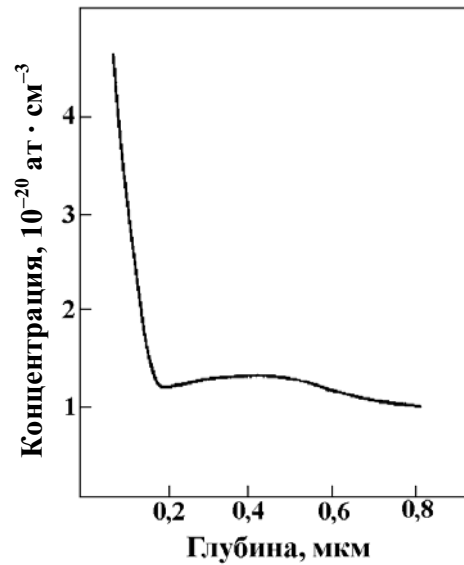


Рис. 2.4. Распределение водорода в образце ZnSe (старый скол поверхности). Образец выращен из расплава

При геометрии, приведенной на рис. 2.2, длина пути в веществе до заданной межатомной плоскости на глубине l имеет одно и то же значение $l/\sin\alpha$ как для налетающего иона He^{2+} , так и для вылетающего протона H^+ . Атомы водорода, выбиваемые с передней поверхности ($x = 0$), имеют энергию $E_2 = KE_0$, где $K = 0,480$ для $2\alpha = 30^\circ$, K – кинетический фактор отдачи. Атомы водорода, выбиваемые с задней поверхности $x = l$, будут иметь энергию

$$E_2(l) = KE_0 - K\Delta E_{\text{He}} - \Delta E_{\text{H}},$$

где ΔE_{He} – потери энергии ионов гелия на траектории входа; ΔE_{H} – потери энергии ионов водорода на траектории выхода:

$$\Delta E_{\text{He}} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{He}} \cdot \frac{l}{\sin \alpha};$$

$$\Delta E_{\text{H}} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{H}} \cdot \frac{l}{\sin \alpha}.$$

Причем ΔE_{He} вычисляется для энергии E_0 , а ΔE_{H} для энергии $E_2 = KE_0$.

Разность энергий ΔE для частиц, выбиваемых с передней ($x = 0$) и задней ($x = l$) поверхностей, составляет около 1/6. Для атомов H, выбиваемых с разных поверхностей, $l = 0,1$ мкм, при $E = 4,5$ МэВ, $\Delta E = 100$ кэВ. Эта разность достаточно велика для регистрации.

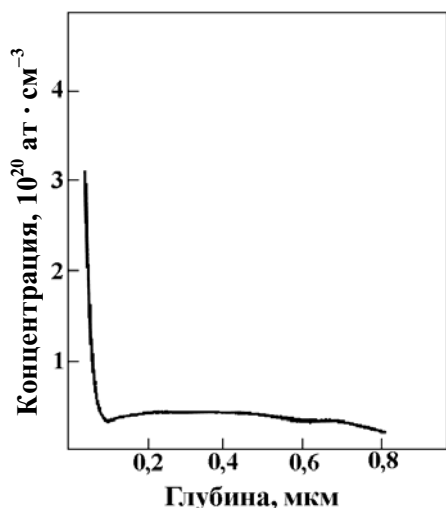


Рис. 2.5. Распределение водорода в ZnSe (травление в CrO_3+HCl , 2 мин). Образец выращен в He

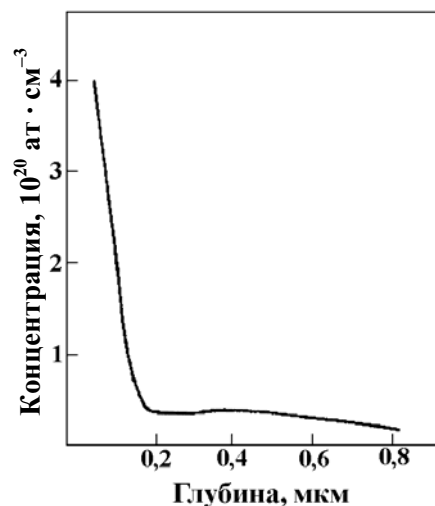


Рис. 2.6. Распределение водорода в ZnSe (травление в CrO_3+HCl , 2 мин). Старый скол. Образец выращен в He

Первичная обработка и извлечение концентрации Н в халькогенидах из энергетических спектров ядер отдачи проведена на ЭВМ. Был использован пакет оригинальных программ, включающий сглаживание энергетических спектров, расчет тормозных способностей и моделирование спектров ядер отдачи Н.

2.4. Профили распределения водорода в A_2B_6

На рис. 2.3–2.13 показаны распределения водорода в исследуемых материалах по глубине. Максимальная глубина анализа достигает 0,8 мкм, разрешение по глубине 0,1 мкм. Для всех материалов отмечена большая концентрация ($5 \cdot 10^{20} - 10^{22}$ ат·см $^{-3}$) водорода, захваченного у поверхности образцов. Концентрация водорода равномерно распределена на глубине 0,2–0,8 мкм для образцов выращенных из расплава или в гелиевой атмосфере (рис. 2.3–2.7) и находится на уровне $(2-3) \cdot 10^{19}$ ат·см $^{-3}$. В образце со старым сколом (см. рис. 2.4) наблюдается большая концентрация водорода на уровне 10^{20} ат·см $^{-3}$. Наименьшее содержание водорода отмечено в приповерхностной области образца (рис. 2.3), свежий скол которого был получен непосредственно перед помещением люминофора в вакуумную камеру.

Для образцов ZnS также характерно большое содержание водорода на поверхности. Остаточные диффузионные следы распределения водорода достигают глубины 0,8 мкм. Наименьшая концентрация водорода на глубине установлена в образце ZnS, выращенном в атмосфере He и протравленном в CrO_3+HCl перед измерением (рис. 2.7) ($\cong (1-2) \cdot 10^{19}$ ат·см $^{-3}$).

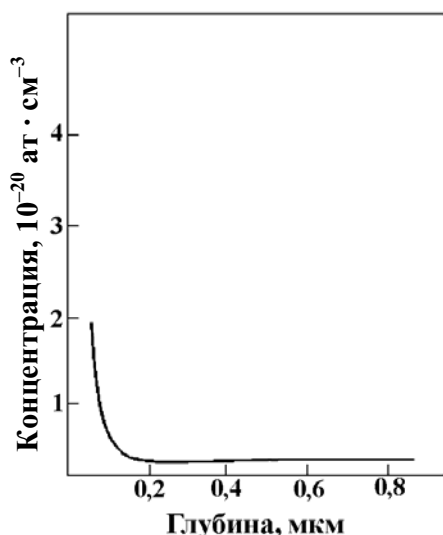


Рис. 2.7. Распределение водорода в ZnS (травление в CrO_3+HCl , 2 мин).
Выращен в He

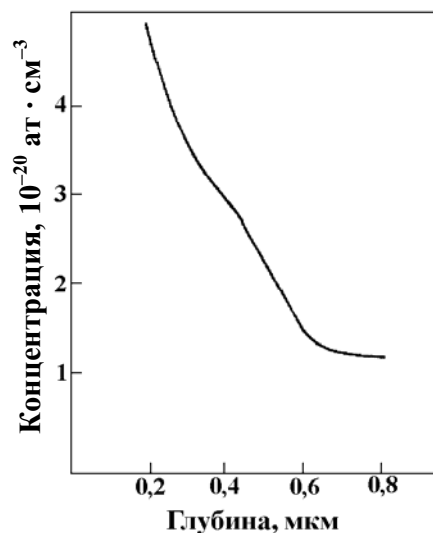


Рис. 2.8. Распределение водорода в ZnS (новый скол).
Выращен в H_2

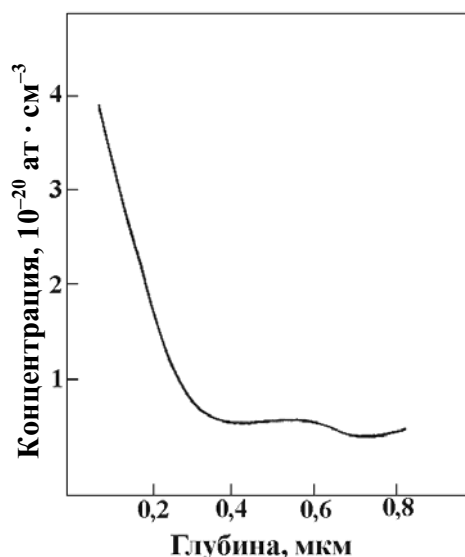


Рис. 2.9. Распределение водорода в ZnS (вторая поверхность скола).
Выращен в H_2

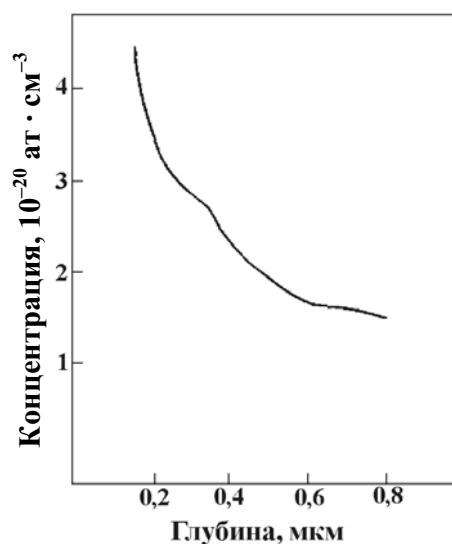


Рис. 2.10. Распределение водорода в ZnS (шлифовка, травление в CrO_3+HCl , 2 мин). Выращен в H_2

Значительное повышение содержания водорода обнаружено у материалов, выращенных в водородосодержащей атмосфере (рис. 2.8–2.11). Наибольшая концентрация отмечена в образце ZnS с полированной и протравленной в GeO_3+HCl поверхностью (рис. 2.10–2.11). Люминофор анализировался с двух сторон.

Повышенное содержание водорода на поверхности со старым сколом вероятно связано с гидратацией поверхности.

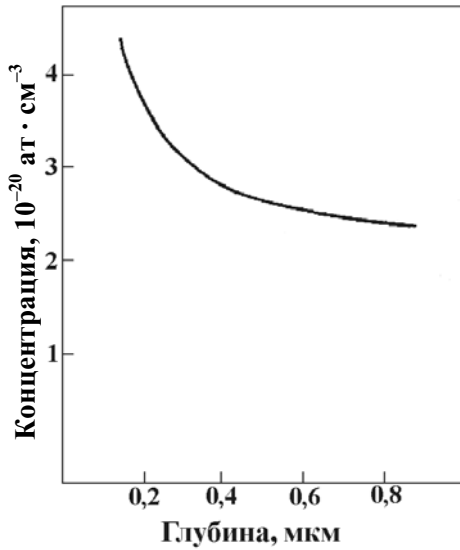


Рис. 2.11. Распределение водорода в ZnS (полированная поверхность).
Выращен в H_2

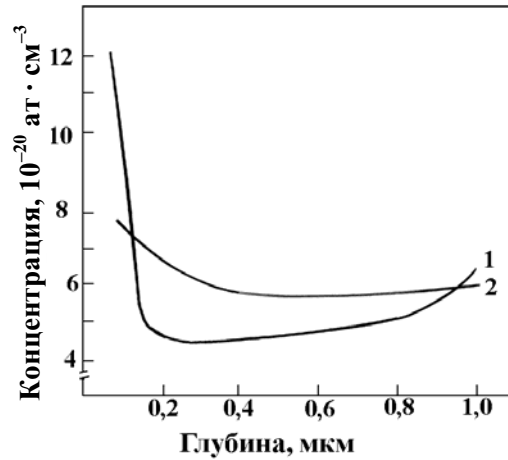


Рис. 2.12. Распределение водорода в ZnS–Mn:
1 – исходный образец; 2 – облученный электронами $E = 20$ кэВ, $\Phi_e \cong 10^{18} \text{ см}^{-2}$)

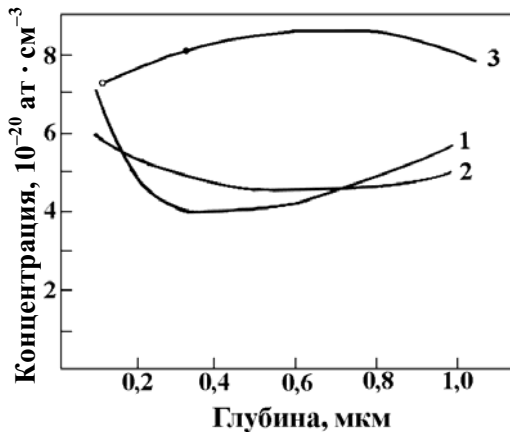


Рис. 2.13. Распределения водорода в $(Zn_{1-x}Cd_x)Se$:
1 – исходный образец; 2 – облученный электронами $E = 20$ кэВ, $\Phi \cong 10^{18} \text{ см}^{-2}$;
3 – обработанный после воздействия 2 в плазме $H+H_2$ при $T = 300$ °С, 120 мин

В материалах ZnS, $(Zn_{1-x}, Cd_x)Se$, как и в CdS (см. рис. 2.1), наблюдается радиационно-стимулированная пучком электронов диффузия водорода. Облучение электронами с флюенсом $\Phi_c = 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $E = 20$ кэВ сопровождается «расплыванием» и выравниванием концентрации водорода по объему (см. рис. 2.12, 2.13), что согласуется с моделью процесса, обсуждавшейся в п.1.6.2. Повторная обработка облученных образцов в УВЧ $H+H_2$ -плазме, вновь приводит к насыщению приповерхностной области халькогенидов водородом (см. рис. 2.13, кривая 3).

2.5. Радиационно-стимулированный выход водорода из соединений A_2B_6

Процесс термического и радиационно-стимулированного выхода водорода из люминофоров A_2B_6 изучался на высоковакуумной установке [8]. Установка включала цельнометаллическую ячейку объемом $\cong 15$ л, была снабжена криостатом и поворотным устройством; имела систему получения пучка атомов водорода, электронную пушку ($E = 10\div 80$ кэВ, $J \sim 1$ μ А); времяпролетный масс-спектрометр МСХ-4 ($P_{\text{ост}} \leq 10^{-7}$ торр). Помимо этого в установке был предусмотрен специальный блок для изучения термостимулированного вывода водорода и других газов из исследуемых образцов. Данный блок состоял из вакуумной ячейки малого объема (≤ 15 см^3), соединенной с масс-спектрометром, и системы линейного нагрева ($T = 0\div 800$ $^\circ\text{C}$, $\frac{dT}{dt} \leq 10\div 100$ К/мин).

Чувствительность установки позволяла определять концентрации газов в образцах при линейном нагреве содержащихся в количествах до 10^{18} см^{-3} и доли монослоев адсорбата.

Энергия, подводимая в объеме кристалла при облучении способна стимулировать перераспределение внедренного в объем водорода и других газов (см. рис. 2.1, кривая 5, рис. 2.12–2.13, кривые 2). Перераспределение может быть связано с процессами фотостимулированной и электронно-стимулированной диссоциации молекул H_2 , O_2 , N_2O , фотостимулированными и электронно-стимулированными (ФС- и ЭС)-процессами освобождения атомов и молекул из ловушек, границ зерен, поверхностей пор, дислокаций, а также процессами фотостимулированной и электронно-стимулированной диссоциации соединений типа CN , C_2H_2 , NH_3 , HCN , CH_4 .

Возможно несколько механизмов ЭС-, ФС-десорбции и диссоциации. В механизме Мензеля–Гомера [9] поглощение фотона стимулирует электронный переход с терма основного на терма антисвязанного состояния с последующим распадом связи на фрагменты. В H_2 это переход между термами $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$. Сечение перехода Франка–Кондоновского между термами основного и антисвязывающего состояний для молекул в твердых телах сравнимо с сечениями в свободных молекулах. Однако из-за большой плотности состояний в твердом теле возможен безызлучательный переход с релаксацией частицы в основное состояние, что уменьшает вероятность (сечение) ФС- и ЭС-процессов в $\exp(-\Gamma\cdot\tau)$ раз, где Γ – ширина терма антисвязанного состояния, τ – время ухода из области перезахвата поверхностью; $\exp(-\Gamma\cdot\tau) = 10^{-2} + 10^{-6}$ [10]. Таким образом, сечения $\sigma = 10^{-18} \exp(-\Gamma\cdot\tau) = 10^{-20} + 10^{-24}$ см^2 .

Наряду с прямым механизмом ЭС- и ФС-процессов, возможен и косвенный, заключающийся в перераспределении энергии начального электронного возбуждения по колебательным степеням свободы с последующим разрывом связи в результате накачки колебательной моды. Для этого безызлучательный переход в колебательно-возбужденное состояние должен быть быстрым, а возникающие колебательные состояния долгоживущими [11]. Последнее условие соблюдается не только в полупроводниках, но даже в металлах при участии водородосодержащих возбужденных связей [11].

Эффективными механизмами ФС- и ЭС-процессов возбуждения и распада связей в твердых телах могут являться механизмы Оже-переходов [9]. Сечение ФС- и ЭС-десорбции при участии Оже-процессов $\sigma \cong 10^{-21} \div 10^{-24} \text{ см}^2$.

Ч.Б. Лушиком и сотр. [13] предложен экситонный механизм дефектообразования в неметаллах при распаде автолокализованных экситонов. Локализация возбуждения в кристалле под действием локальных напряжений, деформацией, межфазных границ и других причин, нарушающих периодичность, может стать причиной ФС- и ЭС-процессов с разрывом связей атомов Н и диссоциации H_2 в кристаллах. Данный механизм позволяет объяснить зависимость процессов дефектообразования (ЭС- и ФС-десорбции и диссоциации) от энергии первичных падающих частиц.

Полученные к настоящему времени в экспериментах значения сечений электронно-стимулированных и фотостимулированных процессов десорбции и диссоциации не противоречат приведенным выше оценкам. Так, сечение десорбции H^+ с поверхностями Si под действием электронов с энергией 100 кэВ, током $1,3 \text{ мкА/см}^2$ равно $1,3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$ [14]; фотодесорбции H_2O с поверхности стекла $(4 \pm 1) \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ [15].

Таким образом, излучение может с высокой эффективностью приводить к высвобождению водорода и других молекул с «ловушек» и их диссоциации. Обладая большой подвижностью, атомарный водород в неравновесных условиях, поддерживаемых внешним облучением, возникшим перераспределением концентраций атомарного и молекулярного водорода способен привести к изменению фазового состава и равновесной концентрации гидридов, изменению внутренних напряжений, подвижности дислокаций, изменению размеров и перестройка межкристаллитных границ.

Механизмы ФС- и ЭС-десорбции, диссоциации гидридов в полупроводниках отличаются от таковых в металлах меньшими скоростями конкурирующих процессов дезактивации возбужденных связей. Меньшие скорости конкурирующих процессов могут обеспечить большие сечения ФС- и ЭС-процессов десорбции и диссоциации гидридов в полупроводниках под действием излучения $(10^{-18} + 10^{-22} \text{ см}^2)$ [16] в сравнении с металлами.

2.5.1. Эффективность выхода атомов водорода при облучении

При облучении полупроводников γ -квантами или электронами энергией 10^5 эВ с плотностью потока $j \approx 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ происходит «размен» высокоэнергетического исходного излучения на каскад вторичных частиц. Коэффициент размножения может быть приближенно оценен (верхняя граница) величиной

$$K = \frac{10^5 \text{ эВ}}{10 \text{ эВ}} = 10^4.$$

Число атомов Н, освобождающихся в результате разрыва связей гидридов и диссоциации H_2 , $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

$$G = \frac{\Delta j}{a} = j n \sigma K \cdot K_1,$$

где Δj – поток атомов Н, освобождающихся в пересчете на единицу площади в единицу времени под действием излучения; n – концентрация Н-содержащих связей; σ – сечение процесса стимулированной десорбции и диссоциации; a – длина пробега первичной частицы в образце до размена на возбуждения в 10 эВ; K_1 – коэффициент «умножения» выхода атомов Н в пересчете на одно первичное возбуждение в 10 эВ.

Атомы Н с концентрацией n^* в возбужденных связях могут диффузионно уходить из области возбуждения в объем образца (скорость Γ_D) или перезахватываться при релаксации связи (скорость Γ_V). Изменение n^* со временем описывается кинетическим уравнением

$$\frac{dn^*}{dt} = G - n^* \Gamma_D - n^* \Gamma_V.$$

В квазистационарных условиях $\left(\frac{dn^*}{dt} = 0 \right)$ имеем для скорости ухода

$$\Gamma_D n^* = \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_V} G = \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_V} \cdot j n \sigma K K_1.$$

Выход атомов на акт взаимодействия

$$\eta = \frac{\Gamma_D \cdot n^*}{(j/a)} = \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_V} \cdot a n \sigma \cdot K K_1.$$

Для эффективного выхода атомов Н необходимо выполнение двух условий:

1) $\Gamma_D \geq \Gamma_V$ – скорость ухода атомов превышает скорость релаксации возбужденных связей;

2) $\frac{\Delta j}{j} = a n \sigma K K_1 \geq 1$ – атомы Н эффективно освобождаются в актах

взаимодействия излучения с гидридами.

Скорость диффузионного ухода атомов Н можно оценить следующей величиной:

$$\Gamma_D = \nu \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

где $\nu \approx 10^{13} + 10^{14} \text{ с}^{-1}$ – частота попыток ухода (частота колебаний Н-содержащих связей); E – энергия активации ухода ($E \cong 0,25$ эВ для связи Н-дислокация).

При $T = 300 \text{ К}$ имеем $\Gamma_D \cong 10^9 \div 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Скорость релаксации $\Gamma_V \cong 10^{11} + 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и при термической стимуляции условие $\Gamma_D \geq \Gamma_V$ не выполняется.

При действии излучения $\Gamma_D = \nu \exp\left(-\frac{E}{\hbar\omega_0} P\right)$, где $\hbar\omega_0 = 0,1$ эВ

энергия неравновесного колебательного кванта, $P \leq 1,5$, $\Gamma_D \cong 10^{11} \div 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и в этом случае скорость ухода с возбужденной связи сравнима со скоростью релаксации. При диссоциациях молекул в микропорах: $E \leq 4,5$ эВ,

$\hbar\omega_0 = 0,5$ эВ: $\Gamma_D \cong 10^{14} \exp\left(-\frac{4,5}{0,5}\right) \cong 10^{10} \text{ с}^{-1}$ скорость ухода атомов Н

будет сравнима со скоростью колебательно-электронной релаксации. Таким образом, неравновесное заселение колебательных уровней в гидридных связях способно стимулировать эффективное перераспределение атомов Н по образцу (см. рис. 2.1, 2.12, 2.13) и выход атомов Н из приповерхностной области в вакуум.

Оценим эффективность освобождения атомов Н под действием излучения

$$\alpha = \frac{\Delta j / a}{j / a} n \sigma K K_1 a = 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot 10^{-23} \text{ см}^2 \cdot 10^4 K_1 a = 10 K_1 a.$$

Считая, что первичный квант излучения взаимодействует с кристаллической решеткой размениваясь на 10 эВ возбуждения, оценим $a \geq (10^5 \text{ эВ} / 10 \text{ эВ}) \cdot 10^{-5 \div 6} \text{ см} \cong 10^{-1 \div 10^{-2}} \text{ см}$ – на этой длине пробега произойдет обмен первичного высокоэнергетического кванта излучения. Таким образом, коэффициент α равен

$$\alpha = 10^{-1} K_1 \div 1 \cdot K_1.$$

Экспериментально определяемые значения α в полупроводниках соответствуют значениям $\alpha \cong 1$. Таким образом, должен существовать механизм стимуляции выхода атомов Н из образца не только за счет размножения первичного высокоэнергетического кванта на ряд вторичных низкоэнергетических (коэффициент K), но и механизм стимулированного выхода нескольких атомов Н в пересчете на одно «низкоэнергетическое» возбуждение (коэффициент K_1).

Механизм увеличения потоков выхода атомов Н связан с процессами взаимодействия излучения с местами повышенного скопления атомов Н в кристаллах – микропорами и дислокациями. В микропорах (пузырьках) диаметром $d \cong 3000 \text{ \AA}$, водород находится под давлением $10^3\text{--}2 \cdot 10^3 \text{ ат}$, что соответствует концентрации H_2 $n = 2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и общему числу H_2 $nV = 7 \cdot 10^7$. Воздействие излучения может привести к ФС- и ЭС-десорбции атомов Н и молекул H_2 с поверхности микропоры и диссоциации газофазных молекул. Это, с одной стороны, увеличит микронапряжения внутри кристалла (за счет повышения давления в микропоре), а с другой – облегчит выход водорода из пузырька в кристалл, вследствие его атомизации. Увеличение напряжений приводит к движению дислокаций. Движение дислокаций сопровождается перемещением связанных с ними водородных атмосфер. В этом случае выход дислокации на поверхность сопровождается одновременным выносом большого числа атомов Н (один атом Н на вектор бьюргера), $K_1 \cong 10^2 \div 10^4$. Увеличение напряжений внутри микропор сопровождается образованием петель дислокаций вокруг микропор. Петли дислокации, захватывая водород, выходящий из пор, и передвигаясь к поверхности, также будут активно выносить водород из кристалла. Помимо этого, поверхности микропор, являясь источниками дислокаций, могут соединяться развившейся сетью дислокаций с поверхностью и объемом кристалла. Вдоль дислокации перенос водорода облегчен. Это обеспечит долговременный вынос водорода из микропоры и перераспределение его по образцу или выход на поверхность.

Отрыв водорода с ловушек и его атомизация при облучении, скопление водорода вблизи мест с повышенными напряжениями растяжений (устья трещин, скопления дислокаций), способно ослаблять связи атомов кристаллической решетки, изменять величину электрон-фононного взаимодействия, стимулировать диффузию водорода и движение дислокаций вместе с водородной атмосферой. Движение дислокаций при облучении усиливается и в результате разрушения стопоров дислокаций, что возможно при неравновесной диссоциации Н-связей $\text{H}_2 + \text{H}_2^v \rightarrow 2\text{H} + \text{H}_2$ [17].

Такие типы дефектов, как поверхности микрозерен, межкристаллитные границы, точечные дефекты, не способны, на наш взгляд, объяснить наблюдающийся в эксперименте выход водорода из материалов при облучении малыми дозами. Это связано с малыми концентрациями атомов Н, запасенных на данном типе дефектов $n \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в пересчете на единицу объема.

На рис. 2.14 приведена зависимость интенсивности линии водорода в масс-спектре газовой выделения H_2 из A_2B_6 от времени при воздействии

электронного пучка ($E = 80$ кэВ, $j_e = 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹, $P_{\text{ост}} = 10^{-7}$ торр). При «включении» пучка электронов наблюдается увеличение скорости выхода примерно в 2 раза. Это вызвано, по всей вероятности, как диссоциацией H_2 в объеме A_2B_6 , так и процессами радиационно-стимулированной диффузии водорода в полупроводниках.

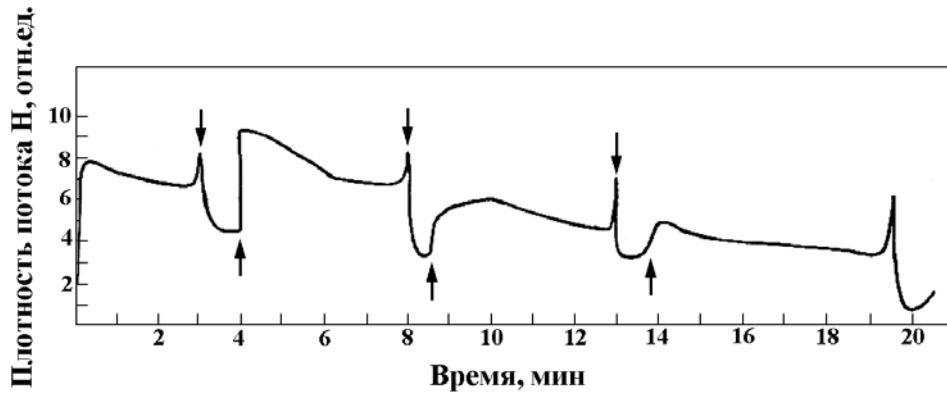


Рис. 2.14. Кинетическая кривая скорости выхода водорода из ZnS под действием электронов $E = 80$ кэВ, $j_e = 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹ (↑ – включение, ↓ – выключение электронного пучка)

Отчетливо проявляется эффект последействия, связанный с появлением сверхравновесных при данной температуре вакансий стабилизированных водородом (п. 1.6.2). Эффект последействия проявляется в увеличении скорости выхода водорода из кристаллов после выключения пучка электронов [18]. Подобные же зависимости наблюдаются в соединениях A_3B_5 (GaAs) (рис. 2.15).

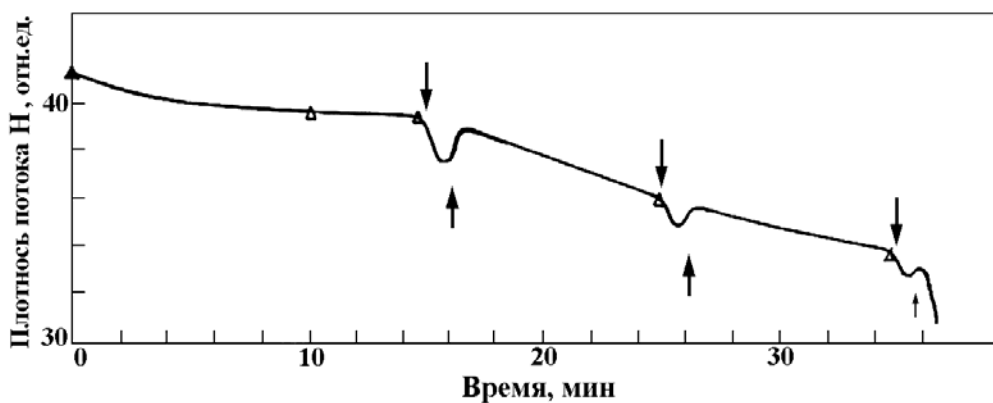


Рис. 2.15. Кинетическая кривая скорости выхода водорода из GaAs под действием электронов $E = 80$ кэВ, $j_e = 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹ (↑ – включение, ↓ – выключение электронного пучка)

Таким образом, облучение активных элементов квантоскопов, выполненных на основе соединений A_2B_6 , электронами сопровождается ускоренным выходом водорода и других газов, что может снижать их радиационную стойкость и стабильность эксплуатационных характеристик.

2.6. Термостимулированный выход водорода

На рис. 2.16, 2.17 показаны зависимости интенсивности выхода водорода и углерода из образцов CdS, ZnS при линейном нагреве со скоростью $\cong 10$ К/мин после предварительного насыщения их водородом в плазме $H+H_2$ высокочастотного разряда. Скорость выхода примесных газов из данных образцов максимальна при температуре 600–680 °С. Это соответствует энергии связи водорода с центрами захвата в A_2B_6 : $E \geq 1,5$ эВ и вероятно, может быть обусловлено диссоциацией H_2 , CH_n в объеме полупроводников.

Значительная энергия активации выхода водорода из ZnS и CdS свидетельствует о достаточно высокой термостабильности водорода в объеме образцов ZnS, CdS. Были изучены масс-спектры при линейном нагреве образца ZnSe, выращенного в He. В этом случае не зарегистрировано выхода водорода из объема монокристаллических образцов. Наблюдавшееся уменьшение в интенсивности линий H и CH_x при $T > 200 \div 500$ °С, вероятно, связано с завершением поверхностных термодесорбционных процессов.

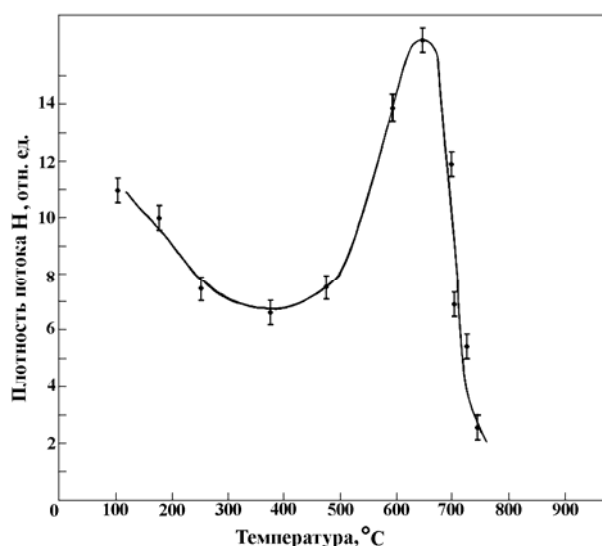


Рис. 2.16. Интенсивность выхода водорода из образца CdS при линейном нагреве со скоростью 10 К/мин, после насыщения в плазме $H+H_2$

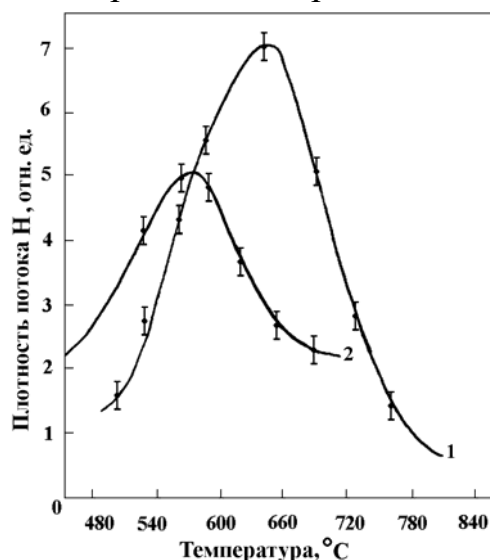


Рис. 2.17. Интенсивность выхода водорода (1) и углерода (2) из монокристалла ZnS при линейном нагреве со скоростью 10 К/мин (ZnS насыщался водородом в плазме $H+H_2$)

Смещение максимума газовой выделительной линии H в низкотемпературную область у CdS по сравнению с ZnS и ZnSe подтверждает наблюдаемую ранее на Ge, Si, GaAs корреляцию между ростом термостабильности

введенного в объем водорода и увеличением ширины запрещенной зоны [1]. Поэтому возможно в термоактивационном выходе водорода из соединений A_2B_6 , как и в классических полупроводниках, важную роль играют процессы электронного возбуждения кристаллов.

2.7. Контроль свойств полупроводников, обработанных в атомарном водороде по спектральным характеристикам импульсной катодолюминесценции

Для изучения люминесценции, возбуждаемой в фосфорах, применяемых в люминесцентных экранах, использовалась катодолюминесценция, возбуждаемая сильноточным электронным пучком наносекундной длительности. Экспериментальные исследования катодолюминесценции монокристаллов CdS в области температур 80–295 К показывают, что кристаллы CdS обладают высокой дефектностью, определяемой как примесью, так и дефектами собственной решетки, ассоциированных в комплексы с вакансиями и примесными центрами. При возбуждении электронным пучком основным каналом диссипации энергии является канал дефектообразования. Монокристаллы CdS различных партий изготовления имеют подобный спектральный состав и качественно схожие закономерности при изменении уровня возбуждения и температуры.

Перспективными фосфорами для создания лазерных экранов являются широкозонные соединения A_2B_6 . При возбуждении полупроводников с малой эффективной массой одного из носителей электрон и дырка в связанном состоянии образуют экситон Ванье–Мотта. Излучение, вызванное его аннигиляцией, называют экситонной люминесценцией. В реальных полупроводниках спектр экситонной люминесценции может иметь достаточно сложный вид. Кроме основной экситонной линии обычно присутствуют линии оптического повторения, обусловленные непрямыми оптическими переходами, поскольку аннигиляция экситона происходит с испусканием продольного оптического фонона. Важным свойством экситонной люминесценции является малое время релаксации свечения, которое составляет 1–10 нс.

Высокий энергетический выход экситонной люминесценции (0,33–0,35) при малых временах релаксации свечения позволяет получить высокую мощность оптического излучения при высоких уровнях возбуждения.

Для возбуждения катодолюминесценции монокристаллов A_2B_6 использовался наносекундный ускоритель, состоящий из генератора, собранного по схеме Маркса, и вакуумного диода с холодным катодом, ра-

ботающим в режиме взрывной эмиссии электронов. Ток в диоде составлял 2 кА, ускоряющее напряжение до 400 кВ, длительность импульса 10–50 нс. По конструкции ускоритель аналогичен, разработанному в ИСЭ СО РАН [19].

Энергия электронного пучка определяется калориметрическим методом. В качестве прибора, регистрирующего излучение могут применяться серийные измерители энергии лазеров.

Вывод пучка электронов осуществляется через бериллиевую фольгу в атмосферу, либо в откачиваемый совместно с вакуумным диодом объем криостата для оптических измерений. Криостат имеет кварцевые окна для вывода оптического излучения; конструкция хладопровода предусматривает возможность использования различных геометрий в температурном диапазоне 80–600 К. Импульсные оптические измерения проводились на импульсном спектрометре [20].

Спектры катодолюминесценции (КЛ) соединений A_2B_6 измерялись в геометрии, при которой возбуждалась поверхность кристалла при нормальном падении сильноточечного электронного пучка (СЭП), а регистрация импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) проводилась под острым углом к нормали облучаемой поверхности (рис. 2.18, вставка).

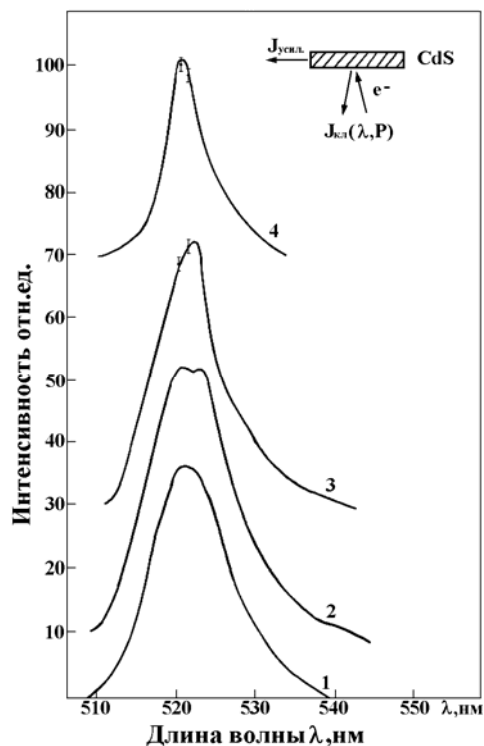


Рис. 2.18. Спектры катодолюминесценции CdS при различной плотности энергии: 1 – 0,022, 2 – 0,034, 3 – 0,06, 4 – 0,3, Дж/см². Вставка – схема опыта: e⁻ – возбуждающий пучок электронов, J_{кл} – регистрируемая импульсная катодолюминесценция

На рис. 2.18 приведены спектры ИКЛ при различных плотностях энергии, подводимой к образцу СЭП при комнатной температуре. Общей закономерностью является смещение максимума $J_{кл}(\lambda)$ в длинноволновую область при увеличении мощности возбуждения. Кроме того,

в контуре спектра возрастает относительная доля излучения в длинноволновой области. При плотности энергии P выше $0,045 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается отклонение зависимости $J_{\text{кл}}(\lambda = 520 \text{ нм}, P)$ от линейной (рис. 2.19). Изменение зависимости связано с тем, что вследствие усиления излучения в направлениях, параллельных облучаемой поверхности происходит уменьшение скорости роста интенсивности $J_{\text{кл}}(\lambda, P)$.

Отжиг кристалла CdS в плазме $\text{H}+\text{H}_2$ ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ ч}$) приводит к росту интенсивности и КЛ $J_{\text{кл}}(\lambda, P)$ (см. рис. 2.19, кривые 1 и 2). Анализ поверхности показывает, что обработка поверхности в плазме $\text{H}+\text{H}_2$ сопровождается появлением развитого рельефа, что усиливает рассеивающие свойства излучения, формирующегося в кристалле CdS под действием СЭП. Учитывая эту возможность, зависимость $J_{\text{кл}}(\lambda, P)$ была вновь измерена после механической полировки CdS алмазной пастой. Анализ зависимости $J_{\text{кл}}(\lambda, P)$, обработанного в разряде и отполированного образца показал, что наблюдается увеличение интенсивности люминесценции обработанного в плазме H_2 и отполированного образца по сравнению с исходным. При этом существенного изменения пороговой плотности, соответствующей переходу излучения в режим усиления, не наблюдается.

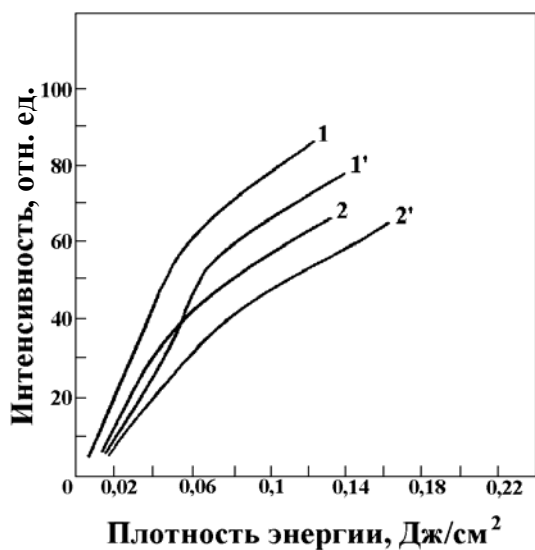


Рис. 2.19. Интенсивность катодолюминесценции CdS в полосах 518 нм (1, 1') и 522 нм (2, 2') в зависимости от плотности энергии электронного пучка (1', 2' — исходные образцы, 1, 2 — обработанные в плазме $\text{H}+\text{H}_2$)

Сопоставление спектров импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) трех образцов: исходного, обработанного в плазме $\text{H}+\text{H}_2$ и обработка в плазме $\text{H}+\text{H}_2$ с последующей полировкой, показало, что обработанного в плазме $\text{H}+\text{H}_2$ приводит к росту интенсивности ИКЛ в коротковолновой и длинноволновой областях контура спектра. Вероятно это связано с изменением реабсорбирующих свойств приповерхностного слоя кристалла, благодаря пассивации энергетических уровней дефектов атомарным водородом, диффузионно внедрившимся в кристалл.

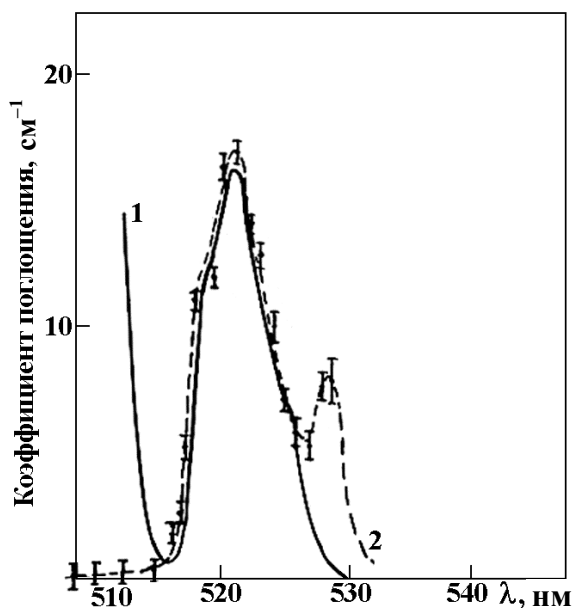


Рис. 2.20. Спектр поглощения CdS:
 1 – исходный образец;
 2 – обработанный в плазме $H+H_2$

Наряду со спектром ИКЛ измеряли спектр поглощения $\alpha_{эф}$, $см^{-1}$ CdS до и после обработки водородом (рис. 2.20, кривые 1, 2).

После обработки в атомарном водороде поглощение вблизи края зоны (~ 513 нм) смещается в коротковолновую область (< 506 нм), что создает более благоприятные условия для генерации вынужденного излучения за счет полосы экситонного поглощения, поскольку повышается прозрачность при $\lambda < 513$ нм. Помимо этого, после обработки в атомарном водороде в спектре поглощения (рис. 2.20), появился новый пик, связанный с накоплением на поверхности вакансий серы (~ 528 нм).

Измерение зависимости $J_{кл}(\lambda, P)$ для образца (Zn, Cd)Se исходного и обработанного в плазме атомарного водорода ($t = 2$ ч, $T = 250$ °C) в полосе 580 нм от плотности энергии возбуждения СЭП показало, что для (Zn, Cd)Se также наблюдается увеличение прозрачности приповерхностного слоя кристалла без существенного изменения пороговой плотности энергии СЭП.

Прирост интенсивности $\Delta J_{кл}(\lambda)$ с увеличением плотности энергии возбуждения в области $0,01-0,0145$ Дж·см $^{-2}$ объясняется тем, что структура данного спектра близка к экситонной и в ней проявляется три максимума: нуль фонная полоса, однофононное ($A-1L0$) и двухфононное ($A-2L0$) повторения.

После отжига CdS в плазме водорода наблюдается увеличение интенсивности импульсной катодолюминесценции (более чем на 50 %). Порог генерации при этом остается практически неизменным.

2.8. Влияние атомарного водорода на состояние фосфоров A_2B_6

Для изучения начальных стадий воздействия атомов водорода на свойства халькогенидов использовалась радикалорекомбинационная люминесценция (РРЛ). В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) фосфора ZnS–Mn (0,7 %) преобладает полоса с $\lambda_{\max} = 590$ нм (рис. 2.21) [21].

В спектрах РРЛ, связанной со свечением поверхности ZnS–Mn, обработанной атомами H, основной становится оранжевая полоса с $\lambda_{\max} = 705$ нм, а полоса 590 нм выступает в качестве дополнительной (рис. 2.22, кривые 2, 3) [21].

Тщательная очистка поверхности ZnS–Mn сухим водородом приводит к восстановлению сульфида цинка и сопровождается накоплением вакансий серы в приповерхностной области кристалла. Вакансии серы, понижая симметрию ближайшего окружения иона Mn^{2+} с T_d до C_{3v} , увеличивают вероятность излучательных переходов ${}^4E \rightarrow {}^6A_1$ в ионах активатора, расположенных у поверхности. Появлению красной полосы РРЛ ZnS–Mn в водороде также благоприятствуют высокие концентрации марганца ($\sim 0,5$ %). За красную полосу РРЛ_H ответственны либо центры, в которых ион Mn^{2+} ассоциирован с вакансией серы, либо комплексные центры, состоящие из двух и более ионов Mn^{2+} . Образованию комплексных центров $Mn^{2+} - V_S^{\bullet\bullet}$ в силу принципа компенсации способствует вакансия серы $V_S^{\bullet\bullet}$.

Дополнительная полоса 705 нм в смеси N+O ведет себя совершенно иначе, чем в водороде. Интенсивность полосы 705 нм в процессе обработки смесью N+O убывает. Это связано с залечиванием дефектов поверхности при встраивании кислорода на место вакансий серы.

Более подробно эффект нестехиометрического травления поверхности ZnS атомарным водородом изучен на фосфорах ZnS–Cu, Cl и ZnS–Ag [22]. Ион Cu^+ замещает в решетке ZnS ион Zn^{2+} .

Компенсация заряда осуществляется ионами Cl^- , занимающими места ионов в S^{2-} . Донорно-акцепторные пары $Cu_{Zn}^+ - Cl_S^-$ образуют зеленые центры свечения меди в фосфорах ZnS–Cu, Cl.

Спектры ФЛ и РРЛ в водороде фосфора ZnS–Cu, Cl имеют одни и те же полосы люминесценции в видимой области: синюю, зеленую, оранжевую и красную. Первые две полосы ярче проявляются в ФЛ. Спектр ФЛ стабилен во времени (рис. 2.23, кривая 4).

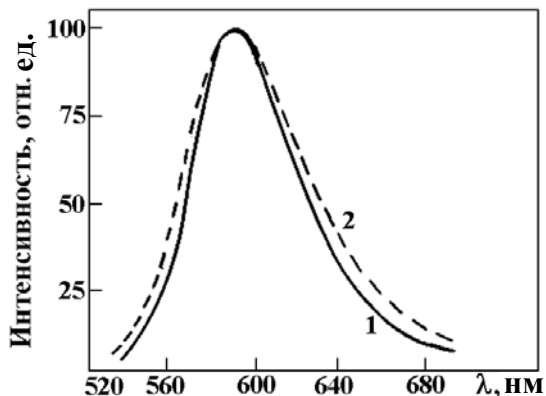


Рис. 2.21. Спектры фотолуминесценции $ZnS-Mn$ (0,7 %) при 295 K (1) и 400 K (2) [21]

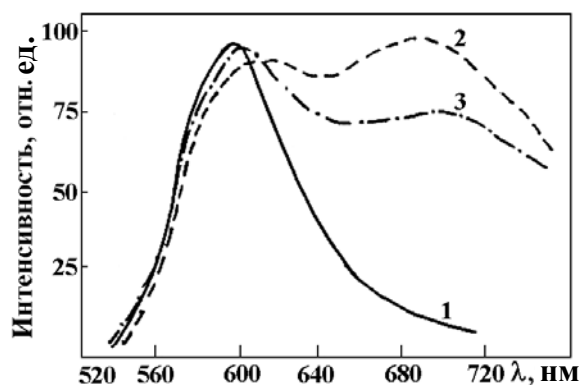


Рис. 2.22. Спектры радикалорекombинационной люминесценции $ZnS-Mn$ (0,7 %) при 300 K (1, 2) и 400 K (3): 1 – спустя 15 мин после включения разряда; 2 и 3 – после 20 мин обработки в атомарном водороде [21]

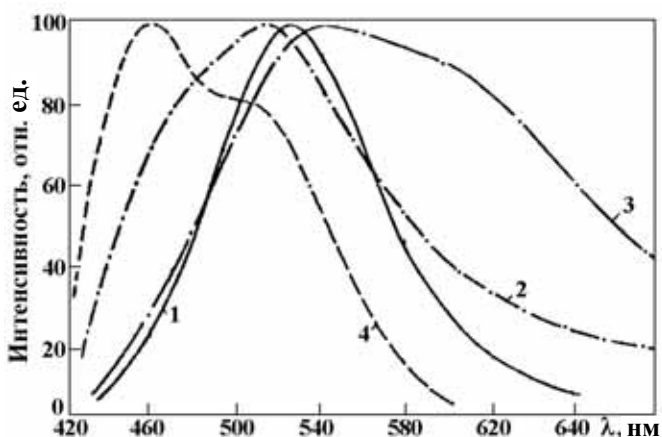


Рис. 2.23. Спектры радикалорекombинационной люминесценции фосфора $ZnS-Cu, Cl$ (0,05 %) при различном времени возбуждения: 1 – 30 мин; 2 – 180 мин; 3 – 600 мин; 4 – спектр фотолуминесценции, не зависящий от времени возбуждения [22]

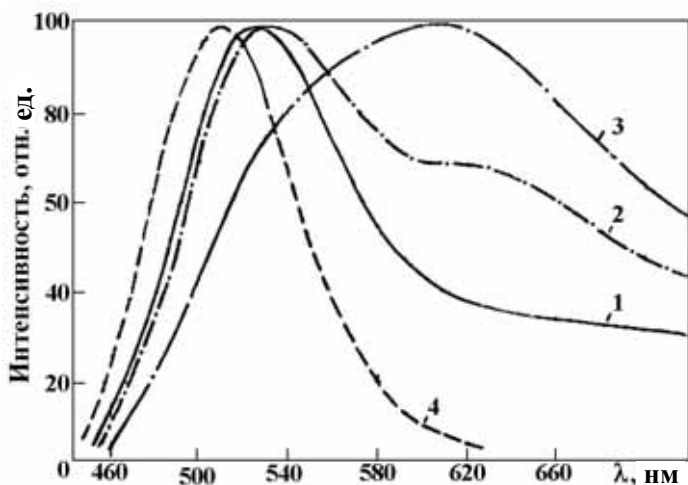


Рис. 2.24. Спектры радикалорекombинационной люминесценции фосфора $ZnS-Cu, Cl$ (0,25%) при различном времени возбуждения: 1 – 42 мин; 2 – 120 мин; 3 – 600 мин; 4 – спектр фотолуминесценции, не зависящий от времени [22]

Особенностью РРЛ_Н является то, что все перечисленные полосы люминесценции ZnS–Cu, Cl наблюдается на одном и том же образце с зелено-синей ФЛ [22]. В течение нескольких часов воздействия атомами Н спектр РРЛ успевает испытать существенные изменения, свидетельствующие о физико-химической неустойчивости поверхностных центров фосфора и самой поверхности ZnS. В начале возбуждения возникает обычное зеленое свечение меди (образец ZnS – 0,5 % Cu, Cl) (см. рис. 2.23, кривая 1). Через 3 ч развивается голубая полоса (см. рис. 2.23, кривая 2). В дальнейшем голубое и зеленое свечения вытесняются люминесценцией в оранжево-красной области. Через 10 ч после начала возбуждения оранжево-красное свечение становится доминирующим (см. рис. 2.23, кривая 3). В образцах с повышенным содержанием примеси (0,25 %), эффект развивается быстрее (см. рис. 2.24). Причем стадия голубого свечения отсутствует. Спектр ФЛ в первом и во втором случаях практически не изменяется. В спектрах катодолуминесценции эти изменения выражены слабее, чем в спектрах РРЛ_Н. Это связано с поверхностным характером наблюдаемых превращений.

Изменение спектров в ZnS–Cu, Cl фосфоре связано с обогащением медью приповерхностной области фосфора под действием атомарного водорода и с процессами дефектообразования на поверхности.

Зеленое свечение обусловлено центрами $\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ - \text{Cl}_S^-$, голубое – этими же центрами, ассоциированными с вакансиями серы $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ - \text{Cl}_S^-) \ddot{V}_S$, а красные – центрами $(\text{Cu}'_{\text{Zn}} - \text{Cu}'_i)$ [23].

Голубые центры расположены преимущественно в местах линейных и двумерных (поверхностных) дефектов, поставляющих вакансии серы. Развитие голубой полосы при взаимодействии с атомами Н связано с химической генерацией серных вакансий и образованием в решетке избыточного цинка: $\text{ZnS} + 2\text{H} \rightarrow \text{ZnS} - \text{Zn} + \text{H}_2\text{S}$.

Изменение спектров ZnS–Cu, Cl фосфора не наблюдается в атомарном азоте. Обработка восстановленной поверхности ZnS атомами кислорода сопровождается резким ослаблением голубой полосы – окисление избыточного цинка приводит к залечиванию дефектов вакансионного типа \ddot{V}_S .

Описанные изменения в спектрах фосфоров A_2B_6 показывают, что атомы водорода активно вызывают глубокие структурные изменения в приповерхностном слое кристалла. Осуществляя непрерывное наблюдение спектров РРЛ, можно вести непрерывное временное «сканирование» происходящих на поверхности физико-химических превращений.

Эффект изменения спектров РРЛ_Н наблюдался и на фосфоре ZnS–Ag при повышенной температуре (~ 500 К) [24]. Более высокие температуры здесь необходимы для ускорения диффузии ионов «большого» радиуса Ag⁺ по дефектным местам поверхности.

За изменением стехиометрического состава поверхности и приповерхностной области можно наблюдать и непосредственно по спектрам вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Так, обработка поверхности CdS атомами водорода сопровождается обогащением поверхности и приповерхностной области кристалла CdS ионами кадмия и уменьшением интенсивности РРЛ_Н. Максимум избытка кадмия приходится на область порядка ~ 2 мкм.

Таким образом, выбор температурного и временного режимов обработки поверхности халькогенидов атомами Н может приводить как к процессу диффузии атомов Н в объем ZnS, CdS фосфоров, так и к физико-химическим изменениям состава поверхности и модификации люминесцентных свойств приповерхностной области кристаллофосфоров. Появляется возможность направленного изменения спектрального состава люминесцентного свечения атомарным водородом, особенно при поверхностных видах возбуждения, например, катодолюминесценции. Фиксация отдельных соотношений спектрального состава может осуществляться обработкой атомами кислорода или прекращением воздействия атомов водорода.

Эффект влияния обработки поверхности атомарным водородом на спектральный состав люминесценции [21, 22] цинкосульфидных люминофоров при поверхностных видах возбуждения (например, катодолюминесценции) может быть использован для тонкой спектральной подстройки излучающих элементов, созданных на основе соединений A₂B₆.

2.9. Термостимулированная люминесценция халькогенидов

Возникновение термостимулированной люминесценции связано с освобождением электронных и дырочных ловушек предварительно возбужденных кристаллофосфоров. Присутствие ловушек в запрещенной зоне кристаллофосфоров связано с наличием примесей и дефектов в полупроводнике. Поэтому изучение температурных спектров ТСЛ позволяет проследить характер изменения дефектной и примесной структуры фосфоров при различных видах воздействия на образец.

Термическую глубину ловушки E, независимо от типа кинетики ТСЛ, можно определить по формуле [13]

$$E = \frac{2,8KT_{\max c}^2}{\theta};$$

$$\theta = \frac{\delta(T_{\max c} - T_H)}{T_b - T_{\max c}},$$

где δ – полуширина пика; $T_{\max c}$ – температура максимума пика; T_H , T_b – температуры, отвечающие половине высоты пика на низкотемпературной и высокотемпературной сторонах пика.

Изучена термостимулированная люминесценция (ТСЛ) фосфоров ZnS и CdS, обработанных в молекулярном водороде и в атомарном водороде, после предварительного возбуждения образцов УФ-облучением ртутной лампы через светофильтр УФС-2 (313 нм).

ТСЛ образца ZnS в температурном спектре при линейном нагреве имеет два отчетливо выраженных пика – низкотемпературный ($T_{\max} = 170$ К) и высокотемпературный ($T_{\max} = 330 \div 340$ К). При этом интенсивность ТСЛ в максимуме увеличивается после обработки образца в H_2 и в плазме $H+H_2$ по сравнению с исходным образцом. Это свидетельствует о том, что ловушки, ответственные за ТСЛ, не пассивируются атомарным водородом, а их концентрация увеличивается после обработки в H и H_2 , что может быть связано с увеличением концентрации дефектов вакансионного типа в результате частичного восстановления поверхности водородом и диффузии дефектов в объеме. Энергетическая глубина залегания уровней в ZnS равна для мелких ловушек $E_1 \cong 0,3$ эВ, для глубоких $E_2 \cong 0,6$ эВ.

Спектр термовысвечивания фосфора CdS при линейном нагреве после предварительного возбуждения УФ через УФС-2 (313 нм) имеет один максимум при температуре $T \cong 175$ К. Относительная интенсивность ТСЛ данного образца несколько снижается после обработки в плазме $H+H_2$ по сравнению с отжигом в молекулярном водороде. Энергетическая глубина данного уровня соответствует $E_1 \cong 0,3$ эВ.

2.10. Заключение

Методами масс-спектрометрии изучены процессы термостимулированного и электронно-стимулированного выхода газов из соединений A_2B_6 . Рассмотрена модель радиационно-стимулированной диффузии примесей по вакансиям в твердых телах.

Водород, введенный в соединения ZnS, ZnSe, CdS, обладает достаточно высокой термостабильностью с $E_{\text{акт.вых.}} \geq 1,5 \div 2,0$ эВ. Причем энергия связи водорода в решетке падает с уменьшением ширины запрещенной зоны кристалла, что свидетельствует о возможности участия электронно-возбужденных состояний в стимуляции выхода водорода из

кристаллов ($E-V-T$ -обмен). Водород термостабилен в ZnS, ZnSe до температуры ≤ 600 °C.

Нагрев соединений A_2B_6 (CdS, ZnS, ZnSe и др.) до температуры выше 600 °C вызывает активное газовыделение (линии H, C), которое ускоряется под действием электронного пучка ($E = 80$ кэВ, $\Phi_e = 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹). Газовыделение водорода из объема A_2B_6 приводит к снижению эксплуатационных характеристик активных элементов квантоскопов.

Радиационно-стимулированная диффузия и выход водорода наблюдается уже при комнатной температуре. При этом возможен эффект последствия – выхода водорода из твердых тел после прекращения действия излучения. Этот эффект связан со стабилизацией сверхравновесных вакансий водородом и ускоренной диффузией водорода по вакансионным местам в решетке. Эффект последствия следует как из модели, так и из экспериментального наблюдения образцов ZnS и GaAs.

Повышение стабильности водородной атмосферы в соединениях A_2B_6 при радиационно-стимулированных процессах выхода водорода можно добиться заменой водородной атмосферы на дейтериевую. При этом $E-V-T$ -обмен будет значительно затруднителен на $E-V$ -этапе (этапе электронно-колебательного обмена).

Оптимальный режим введения атомарного водорода в соединения A_2B_6 из плазмы УВЧ-разряда включает их прогрев в течение $t \geq 1$ ч при $T \sim 250 \div 300$ °C в H-плазме ($\Phi \cong 40$ Вт, $P_{H+H_2} \cong 0,5$ торр). Повышение температуры прогрева A_2B_6 в H-плазме сопровождается эффективным химическим распылением данных фосфоров – плазмохимическим травлением.

У образцов CdS, CdSe, обработанных в H-плазме, в ряде случаев, существенно (в два раза и более) увеличивается интенсивность катодolumинесценции. Помимо этого у образцов, обработанных в H-плазме, максимум коэффициента поглощения сдвигается в более коротковолновую область (< 506 нм). Это создает более благоприятные условия для генерации вынужденного излучения за счет полосы экситонного поглощения, так как повышается прозрачность CdS вблизи края зоны (513 нм).

Обработка фосфоров ZnS–Mn; ZnS–Cu, Cl; ZnS–Ag атомарным водородом позволяет предложить новый способ модификации спектральных характеристик люминофоров и обеспечить тонкую подстройку спектральных характеристик образцов.

Глава 3

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ВЫХОД ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ

3.1. Введение

Изучение аккумулирующих свойств внутренней водородной атмосферы требует достаточно подробного экспериментального анализа процессов равновесного и неравновесного энергомассообмена в системах водород–металл, в том числе при радиационной и термостимуляции.

Термостимулированный выход атомарного водорода из металлов существенным образом определяется состоянием поверхности металлов. Для получения воспроизводимых и физически значимых результатов важно отработать методики подготовки поверхности образцов для изучения процессов термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов. Важно также знать, как различные способы введения водорода в металлы и воздействие на металлы излучения в допороговой области влияют на процессы выхода водорода из металлов. Интересно проследить за изотопными эффектами в процессах насыщения и стимулированного выхода водорода и дейтерия из металлов. Использование дейтерия более предпочтительно в экспериментах по равновесному и стимулированному выходу из металлов, так как неконтролируемые процессы насыщения и высокотемпературной проницаемости металлов водородом могут искажать истинные эффекты взаимодействия водорода с металлами.

3.2. Локализация и подвижность водорода в металлах

Водород в металлах, как правило, присутствует в больших концентрациях и может образовывать соединения типа гидридов, взаимодействовать с точечными, линейными, двумерными и трехмерными дефектами, определяя механические, электрические и радиационные свойства материалов.

Образование в металлах гидридов при насыщении их водородом изменяет электронные и фононные спектры, параметры электрон-фононных взаимодействий и тем самым сказывается на прочностных и

электрофизических свойствах. Так, гидрогенизация никеля приводит к уменьшению модуля Юнга и возрастанию упругих деформаций. При этом водород в никеле может существовать в трех фазах, две из которых являются кристаллическими, а одна – газообразной [1]. Водородное охрупчивание связано с захватом водорода в поры в сильно деформированных областях вокруг устьев трещин, дислокаций, в целом ряде мест, где его влияние может снижать механическую прочность материала [2]. Водород в решетке металла присутствует в устойчивом атомарном состоянии; $E_{\text{св}}(\text{H-H})$ – энергии взаимодействия атомов H в металлах одной группы близки. Например, в сплавах $\text{Nb}_{1-V}\text{M}_V$ с о.ц.к.-решеткой $E_{\text{св}}(\text{H-H})$ уменьшается с ростом $1 - V$ [3].

Атомарный водород сильно взаимодействует с вакансиями, приводя к образованию в кристаллической решетке матрицы петель вакансионного типа [4]. Введение водорода в облученные образцы соответствует также коагуляции вакансий в поры [5]. В порах атомарный водород рекомбинирует в молекулы H_2 , неспособные выйти из пор, что приводит к росту микронапряжений в решетке. Например, в безэлектролитически осажденной меди водород кластеризуется в микропорах с давлением 700 атм. Эти кластеры отвечают за охрупчивание меди. Отжиг и удаление H_2 достигаются прогревом при 150 °С, что приводит к повышению пластичности материалов [6]. Энергии связи атомов H с вакансиями в металлах составляют десятые доли электронвольт ($\text{H} - V_{\text{с}}$ в Ni : 0,6 эВ [7]). Газонаполненные поры, в свою очередь, взаимодействуют с дислокационными петлями. За счет различия в концентрациях вакансий на порах и дислокационных петлях возникают деформационные потоки, уравнивающие вакансионные потенциалы в комплексах пора–газ. Размеры дислокационных петель вакансионного типа при контакте с порой увеличиваются, а давление газа в порах уменьшается [8].

Кластеризация вакансий в поры наблюдается в Pt, Al, Au и других материалах. В порах Cu, Ag, Au содержится водород [9]. Размеры пор несколько тысяч ангстрем. Вокруг пор могут выталкиваться дислокационные петли. Водород способствует объединению бивакансий в большие кластеры. Ион H^+ , войдя в бивакансию, делает ее подвижной, способствуя образованию тетраэдров [10] или пор микроскопических размеров.

После отжига Cu с водородом получились газовые пузырьки $3 \cdot 10^{-1} \%$, $d \sim 3000 \text{ \AA}$; вокруг пузырька – густая сеть дислокаций. Плотность пузырьков $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$, давление внутри пузырьков $\sim 10^3 - 2 \cdot 10^3$ атм. При повышении температуры газовые пузырьки должны растворяться. Однако при термоциклировании Al поры растут непрерывно [11].

В сталях и железе водород захватывается в поры [12]. Облучение может привести к образованию вакансий, которые будут взаимодействовать с водородом в металле [13]. Водород занимает, вероятно, не вакансию, а располагается в междоузельном положении около вакансии [13, 14].

Захват водорода на линейные и двумерные дефекты в металлах с г.ц.к.- и о.ц.к.-решетками изучался методом термического анализа [15]. В металлах с о.ц.к.-решеткой ловушками водорода являются межфазные поверхности на границах неметаллических включений (оксиды, MuS , TiC). Энергии активации E_a захвата атомов Н на эти дефекты велики.

Малыми E_a характеризуются границы зерен, дислокации и микропоры. Глубокие и мелкие ловушки водорода отличаются не энергией связи атома Н на дефекте $E_{св}$, а разностями потенциальных барьеров в окрестности дефекта по отношению к средней энергии атома Н в позиции внедрения.

В г.ц.к.-решетке чистого Ni дислокации и границы зерен имеют низкую E_a по сравнению с энергией активации диффузии атомов Н. Ловушки на границах раздела играют более важную роль в процессе захвата водорода в стали, чем ловушки на дислокациях [16].

Захват отдельных атомов Н на границах зерен недостаточно хорошо установлен. Границы зерен не создают избыточной растворимости водорода в железе, в отличие от никеля [17]. Блокировка поверхностных узлов примесями N, C, O препятствует последующему растворению водорода.

Взаимодействие атомарного водорода с сегментами дислокаций, крайние точки которых закреплены в долинах Пайерлса и содержат геометрические перегибы, влияет на диссипацию упругой энергии [18]. Наличие ненасыщенных связей и повышенная концентрация дефектов в окрестностях дислокаций создают благоприятные условия для насыщения окрестностей дислокаций атомарным водородом, являющимся пассиватором дефектов и свободных валентностей. Водородная атмосфера вокруг дислокации способствует ее закреплению, это проявляется, в частности, в упрочнении V-Ti-сплавов [19]. В этих сплавах атомы Н под действием напряжений упорядочиваются вокруг дислокаций. При обработке железа в водороде при 633–1139 К в течение 1 ч понижается предел текучести. Это связывается с подвижностью и транспортом водорода дислокациями. Признаки переноса водорода двойникующимися дислокациями наблюдаются на поверхности разрушения уже при 77 К [20]. Поток переносимого дислокацией водорода увеличивается при уменьшении скорости деформации [21]. Перегибы на краевых дислокациях имеют наибольшее содержание Н. Водород увеличивает подвижность

винтовых дислокаций и увеличивает локальные напряжения, что может приводить к зарождению водородных трещин [21].

Избыточный водород накапливается в Pd в полях деформации растяжения около дислокаций [22]. Согласно полученным данным, вблизи дислокации должно накапливаться ~ 100 атомов H на каждую атомарную плоскость. Средняя энергия взаимодействия междоузельного атома H с полем напряжения дислокации составляет около 0,02 эВ. Вакансии, вызванные деформацией, не могут дать значительного вклада в захват водорода.

В железе захватывается 1–2 атома H на атомную плоскость на длине дислокации [23].

Ловушки водорода второго типа – дислокации, образующие дислокационную сеть (первого типа – микропоры) [12]. Наблюдается перенос водорода H движущимися дислокациями [23]. Они переносят водород к порам и трещинам со скоростью большей, чем скорость диффузии. Во время пластического течения наблюдается ускоренный выход водорода из металлов Fe, Ni и сплавов [24].

Плодотворный метод измерения характеристик водорода в металлах – метод внутреннего трения [25, 26]. Оценена энергия связи водорода с дислокациями в железе $E \cong 0,24 \div 0,20$ эВ [27, 28]. Установлена корреляция между присутствием водорода на дислокациях и охрупчиванием (измерения предела прочности на разрыв [29]).

Водород также захватывается атомами примесей N, O и C в г.ц.к.-металлах. Например, в Nb энергия связей O–H, H–H равна 0,09 и 0,06 эВ, соответственно [30]. Энтальпии связи водорода с примесями O, N в V, Nb, Ta меньше энтальпии растворения гидридов и составляют десятые и сотые доли электронвольта [30].

Выполненные расчеты для реальных систем водород–металл [31] доказали дальнедействующий характер возмущения электронной системы матрицы водородной примесью, что обуславливает гибридизацию состояний металла и водорода. Экранирование протона в междоузелье оказывается всегда лучше, чем в свободном атоме водорода, а связанное состояние, возникающее вокруг одиночной примеси водорода, не локализовано на атоме водорода.

Эти результаты расчетов подтверждают экспериментальные факты, свидетельствующие в пользу протонной модели состояния водорода в металле.

Отметим также, что системы металл–водород обладают уникальными диффузионными свойствами [32]. При условиях, близких к нормальным, коэффициенты диффузии водорода в металлах в 10^{20} – 10^{30} раз

больше коэффициентов самодиффузии атомов. А по сравнению со сплавами внедрения металл – О, N, С система металл–Н из-за меньшей энергии связи и больших коэффициентов диффузии (до 10^{12} раз) также занимает особое положение.

При самых низких температурах подвижность водорода в металлах определяется когерентным туннелированием ($T < 80$ К для Н в Nb). При более высоких температурах наблюдается либо некогерентное туннелирование, либо термически активированный перескок. Возможна смена механизмов диффузии с ростом концентрации введенных атомов водорода [33].

Столь важные и интересные особенности поведения внутренней водородной атмосферы в металлах еще более уникальны в неравновесных условиях возбуждения металлов излучением в допороговой области.

Это связано с тем, что локальные частоты Н-состояний в металлах лежат вне фононного спектра кристаллов. Обладая колебательными квантами с энергией, достигающей $\cong 0,2$ эВ, Н-содержащие связи в процессе релаксации вынуждены генерировать сразу 3–5 фононов либо передать энергию по механизму диполь (квадруполь) – заряд электронной подсистеме твердого тела. Скорость таких процессов составляет 10^7 – 10^{10} с⁻¹ [34] и до релаксации возбужденная Н-содержащая связь способна совершить 10^5 – 10^6 колебаний. Неравновесное состояние внутренней водородной атмосферы 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 ($\tau \leq 10^{-13}$ – 10^{-14} с) наличие легких изотопов атомов водорода создает условия для аккумуляции энергии и способствует неравновесному движению водорода и других примесных атомов. Возбужденные электронные состояния обеспечивают передачу энергии первичного пучка электронов, γ -квантов, ионов и других видов излучения на колебательные степени свободы внутренней, Н-содержащей атмосферы кристалла. В этих условиях смещение водорода из мест локализации становится термически неравновесным и стимулируется не энергией тепловых колебаний в фононной подсистеме кристаллов, а энергией долгоживущих неравновесных колебательных возбуждений в водородной атмосфере кристалла. Лимитирующими стадиями выхода и перераспределением водорода в кристалле становятся, таким образом, процессы освобождения водорода из ловушек и ухода с поверхности твердого тела за счет энергии, поступающей в объем кристалла при облучении.

Исследование процессов миграции и выхода водорода из металлов в термически равновесных и неравновесных условиях, роли водородной

стимуляции («смазки») в явлениях переноса, требует тщательного изучения вопроса о влиянии состояния поверхности до и после насыщения металлов водородом, а также изучения роли предварительного облучения на термостимулированный выход водорода из металлов.

3.3. Техника эксперимента

3.3.1. Подготовка поверхности образцов к измерениям

Получение воспроизводимых экспериментальных результатов по термогазовыделению возможно при соблюдении идентичных условий в состоянии поверхности. С этой целью перед электролитическим насыщением металлов изотопами водорода производилась очистка поверхности образцов от примесей в плазме УВЧ-разряда при температуре 40 °С, общем давлении смеси $H+H_2$; $P \approx 10$ Па, степени диссоциации плазмы $\approx 10\%$ в течение 20 мин.

После проведения электролитической гидрогенизации образцов их поверхность готовили к измерениям по определению максимумов термогазовыделения повторной обработкой в низкотемпературной водородной плазме УВЧ-разряда (рис. 3.1). Подготовку поверхности осуществляли и в процессах радиационно-стимулированного газовыделения. Поверхность образцов могли специально покрывать оксидными слоями или органическими соединениями в плазме соответствующего состава. Последнее необходимо для выяснения роли состояния поверхности в процессах термогазовыделения.

Получение воспроизводимых результатов также требует создания устройства, обеспечивающего подготовку идентичных по свойствам образцов. Такое устройство включает систему вакуумного отжига ($P_{\text{ост}} \leq 10^{-5}$ Па) металлических материалов ($T \leq 1000$ °С) и очистки поверхности электролитически гидрогенизированных дейтерированных образцов в безэлектродной низкотемпературной водородной или дейтериевой плазме УВЧ-разряда. Система вакуумного отжига (рис. 3.2) состоит из прогреваемой до 1000 °С ячейки, сочлененной через шлюз с промежуточным насосом. Контроль за процессом отжига осуществляется масс-спектрометрически.

Очистку поверхности проводят в кварцевом реакторе при непрерывной прокачке над образцом спектрально-чистого водорода (дейтерия). Диссоциация водорода (дейтерия) осуществляется безэлектродным, емкостным УВЧ-разрядом. Спектрально-чистый водород получается в процессе диффузии дейтерия сквозь нагретый палладий (см. рис. 3.1).

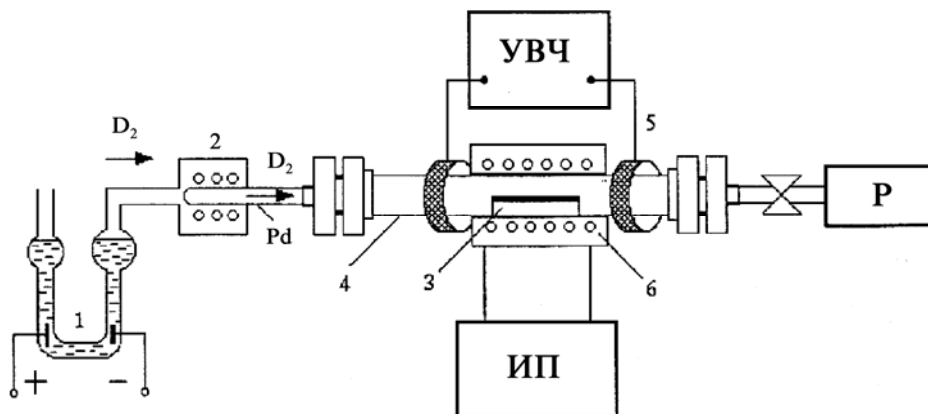


Рис. 3.1. Устройство для очистки поверхности металлов и введения изотопов водорода в плазме УВЧ-разряда:
 1 – электролизер; 2 – палладиевый натекатель; 3 – образец;
 4 – кварцевый реактор; 5 – устройство для возбуждения емкостного УВЧ-разряда;
 6 – цилиндрическая печь; P – насосы; ИП – источник питания

3.3.2. Введение изотопов водорода в металлы

Насыщение образцов изотопами водорода осуществлялось методом катодного электролиза в 0,1 N растворе LiOD или H₂SO₄ в D₂O и H₂O. Насыщение металлов дейтерием позволяет отсечь неконтролируемые процессы газовой выделению водорода из элементов вакуумной системы. Тестовые эксперименты показывают идентичность результатов по термогазовыделению водорода и дейтерия из металлов, за исключением некоторых интересных, но непринципиальных эффектов. Насыщение водородом и дейтерием осуществлялось при плотностях токов электролиза от 10 до 10³ мА/см². Размеры образцов 30 × 10 × 0,1 мм.

Наряду с насыщением металлов изотопами водорода в электролитической ячейке, водород и дейтерий могли вводиться в объем металла из H+N₂⁻, D+D₂-плазмы, возбуждаемой УВЧ-разрядом.

Введение водорода из плазмы УВЧ-разряда обеспечивает чистоту поверхности насыщаемого образца. При плазменном введении поверхность металлов не покрывают оксидными слоями, поскольку водород является эффективным восстановителем. Помимо этого, плазменное введение может быть проведено при самых различных температурах образца в широком интервале давлений внешней водородной атмосферы. Температура введения водорода в металл определяется положением максимума на кривой термогазовыделения и, как правило, должна быть несколько ниже температуры, соответствующей максимуму термогазовыделения. Диссоциация молекулярной атмосферы полем УВЧ-разряда осуществляется с целью эффективного сдвига значений атомарных концентраций в интервал сверхвысоких давлений молекулярной компоненты.

Устройство для плазменного введения дейтерия (см. рис. 3.1) состоит из электролизера для получения газообразного дейтерия, который очищался от примесей диффузией сквозь нагретый палладий и непрерывно прокачивался над образцом, помещенным в кварцевый реактор. Рабочее давление в реакторе регулировалось температурой палладиевого натекаателя и составляло обычно ≈ 10 Па. Диссоциация дейтерия над образцом осуществлялась в безэлектродном (емкостном) УВЧ-разряде. Образцы нагревались от 20 до 800 °С. Плазменное введение дейтерия в металлы снимает проблемы, связанные с подготовкой идентичного состояния поверхности образца при его дейтерировании и при подготовке его к измерениям по газовой выделению.

3.3.3. Метод термостимулированного газовой выделения

Для определения водородной емкости образцов, стабильности внутренней водородной атмосферы в металлах использовался метод термостимулированного газовой выделения. Метод основан на непрерывной регистрации масс-спектрометром интенсивности линии выделяемого водорода (дейтерия) в ходе линейного нагрева образца в вакуумной ячейке.

При скоростях нагрева $\leq 0,3$ К/с положение максимума на кривой интенсивности газовой выделению от температуры позволяет оценить энергию связи водорода в материале, эВ по формуле Урбаха

$$E = \frac{T}{500}.$$

Увеличение скорости линейного нагрева сдвигает положение максимума на кривой термогазовыделения в высокотемпературную область.

Для повышения чувствительности метода требуется достижение высокого вакуума в измерительной системе и осуществление прокачки продуктов газовой выделению непосредственно через головку масс-спектрометра. Объем прогреваемой ячейки желательно выбирать минимально возможным. Малые размеры ячейки обеспечат достаточно интенсивный поток термостимулированных продуктов газовой выделению через головку масс-спектрометра и однородность прогрева исследуемого образца.

Установка для изучения термогазовыделения (см. рис. 3.2) включает токовый блок программируемого нагрева, обеспечивающий линейное изменение температуры у цилиндрической печки, расположенной на внешней стороне вакуумной ячейки, в которую помещаются исследуемые образцы. Устройство программируемого нагрева позволяет вести линейный нагрев образцов от 20 до 1000 °С со скоростью от 0,1 до 5 К/с. Вакуумная ячейка сопряжена через шлюзовую камеру с времяпролетным масс-спектрометром. Такая конструкция допускает быструю смену исследуемых образцов и проведение непрерывного анализа выделяемых при нагреве газов с массами от 1 до 600 а.е.м. В измерительной ячейке

вакуум не хуже 10^{-5} Па. Финишная откачка является безмасляной и осуществляется магниторазрядными насосами.

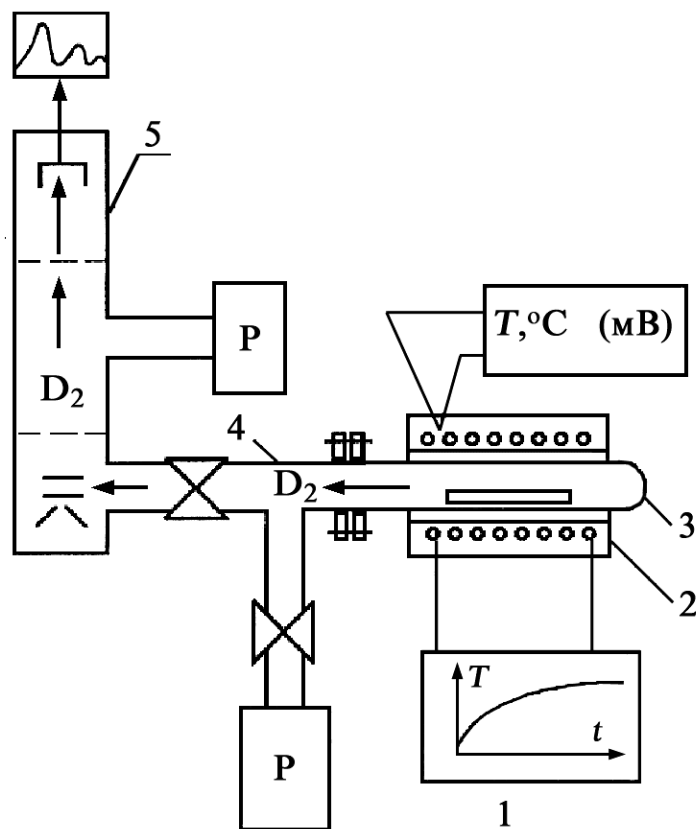


Рис. 3.2. Блок-схема установки для изучения термогазовыделения:
 1 – блок программируемого нагрева; 2 – цилиндрическая печь;
 3 – вакуумная ячейка с исследуемым образцом; 4 – илюзовая камера;
 5 – времяпролетный масс-спектрометр; P – насосы

Относительная погрешность масс-спектрометрического определения интенсивности плотности потока выделяющегося водорода и его изотопов из металлов не превышала 15 %. Относительная погрешность определения температуры образца – не более 5 %.

3.4. Влияние предварительного облучения на термостимулированный выход изотопов водорода

В исходном образце ниобия водород содержится в значительной концентрации, которая заметно изменяется под воздействием рентгеновского излучения. На рис. 3.3 показан термостимулированный выход водорода из ниобия до и после облучения на рентгеновском аппарате с мощностью дозы 10^5 P/ч. Максимум термогазовыделения приходится на область 510–540 °С.

Водород и дейтерий эффективно вводятся в ниобий электролитически. У электролитически насыщенных водородом и дейтерием образцов при тер-

могазовыделении наблюдается изотопный эффект: температуры, соответствующие максимуму термовыделения, у H_2 ниже, чем у DH , а у DH ниже, чем у D_2 : ($T_{\max}(H_2) = 500\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\max}(DH) = 510\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\max}(D_2) = 520\text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 3.4).

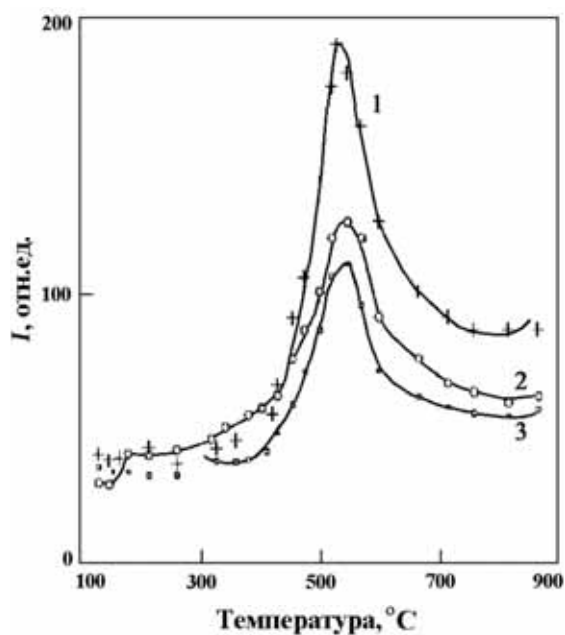


Рис. 3.3. Выход водорода из ниобия после воздействия рентгеновским излучением при различной дозе: 1 – необлученный; 2 – облучение 60 мин; 3 – облучение 120 мин

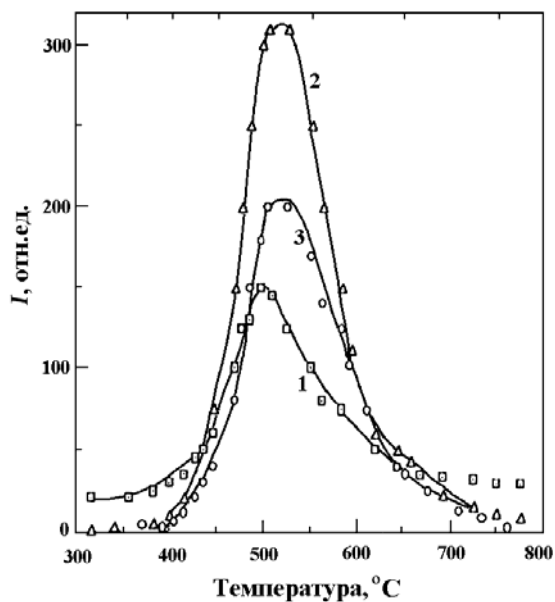


Рис. 3.4. Изотопный эффект в термогазовыделении H_2 (1), DH (2), D_2 (3) из ниобия после электролиза в D_2O : 1 – $T_{\max}(H_2) = 500\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $T_{\max}(DH) = 510\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $T_{\max}(D_2) = 520\text{ }^\circ\text{C}$

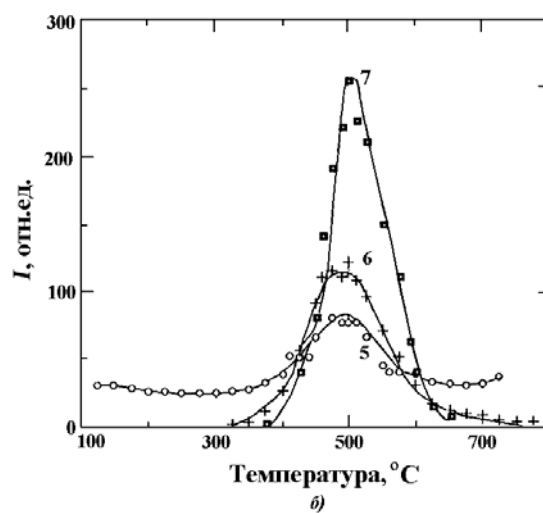
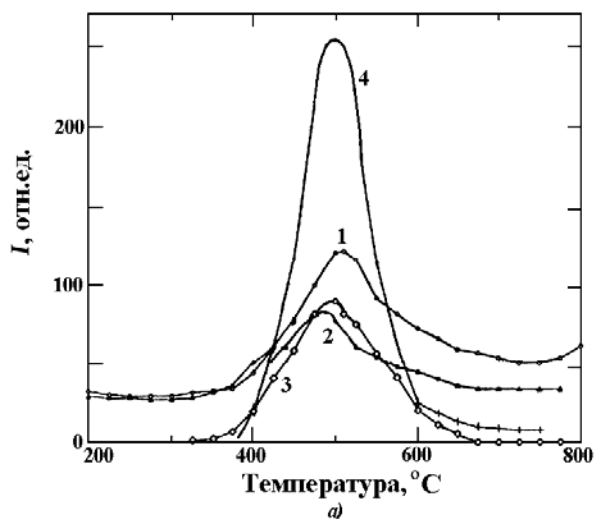


Рис. 3.5. Влияние облучения на выход водорода и его изотопов из ниобия: а) 1 – исходный образец, линия H_2 ; 2–4 – образец не отожжен, дейтерирован в D_2O и облучен рентгеном дозой $10^5 P$ (2 – H_2 , 3 – DH , 4 – D_2); б) 5–7 – образец отожжен в вакууме, дейтерирован в D_2O и облучен рентгеном дозой $10^5 P$ (5 – H_2 , 6 – DH , 7 – D_2)

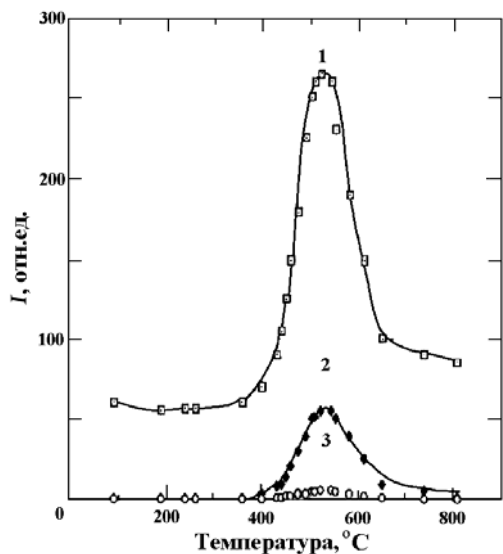


Рис. 3.6. Образец Nb, насыщенный дейтерием и водородом из плазмы УВЧ-разряда при 330 °C в течение 30 мин после предварительного отжига в вакууме:
1 – H₂; 2 – DH; 3 – D₂; T_{max} = 520 °C

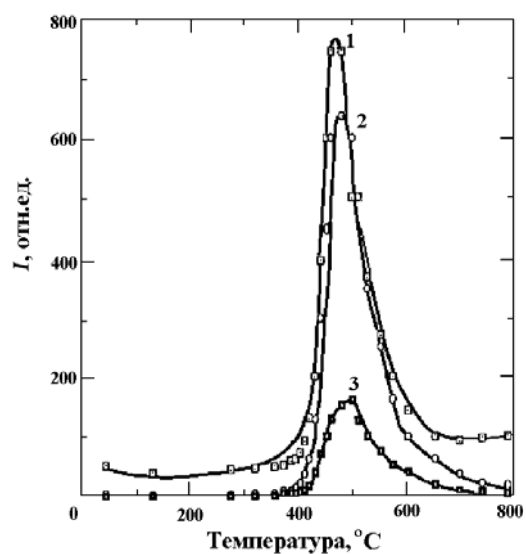


Рис. 3.7. Образец Nb, насыщенный дейтерием и водородом из плазмы УВЧ-разряда при 450 °C в течение 30 мин после предварительного отжига в вакууме:
1 – H₂; 2 – DH; 3 – D₂; T_{max}(H₂) = 470 °C;
T_{max}(DH) = 480 °C; T_{max}(D₂) = 490 °C

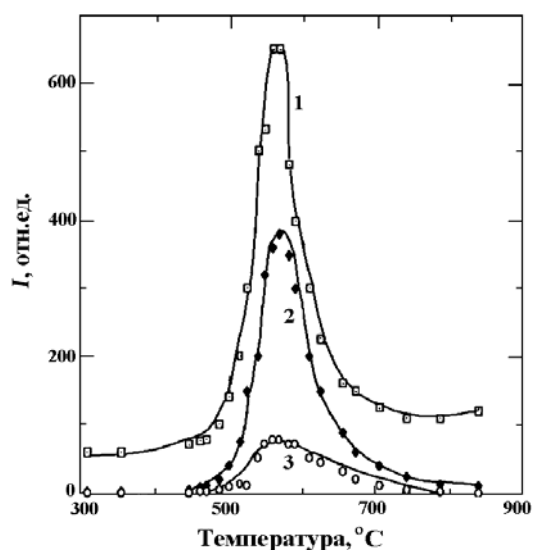


Рис. 3.8. Термогазовыделение из Nb, обработанного в D+H-плазме УВЧ-разряда при 450 °C, 30 мин, находящегося под действием рентгеновского излучения в течение 1 ч с оксидной пленкой на поверхности:
1 – H₂; 2 – DH; 3 – D₂;
T_{max}(H₂) ≈ T_{max}(DH) ≈ T_{max}(D₂) = 560 °C

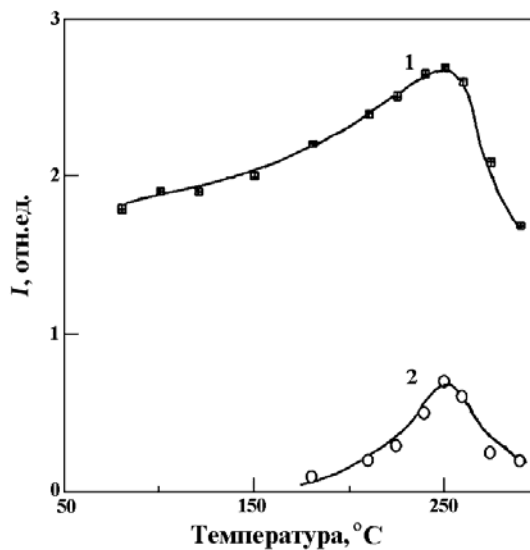


Рис. 3.9. Выход изотопов водорода из Ni после электролиза в D₂O. T_{max} = 250 °C:
1 – DH; 2 – D₂

Воздействие рентгеновского излучения на образцы Nb с электролитически введенным водородом (дейтерием) приводит к появлению структуры в масс-спектрах и снижает общее количество введенного водорода. В предварительно отожженном образце (отжиг в режиме линейного нагрева до полного прекращения газовыделения при 900 °С) после идентичных воздействий содержание дейтерия сравнимо или превосходит данное количество в неотожженном образце (рис. 3.5).

Водород (дейтерий) вводился в Nb также из плазмы безэлектродного УВЧ-разряда. Эффективность вхождения повышается с увеличением температуры образца, которая, однако, не должна превышать температуру выхода водорода из Nb (≈ 600 °С) (рис. 3.6, 3.7). В силу изотопного эффекта водород из H+D-плазмы УВЧ-разряда вводится в Nb более эффективно, чем дейтерий (рис. 3.7). Воздействие рентгеновского излучения на Nb с водородом (дейтерием), введенным из плазмы, также снижает общее количество введенного водорода в образце и сдвигает максимум термогазовыделения в высокотемпературную область (рис. 3.8). Последнее может быть связано не только с радиационным отжигом, но и образованием оксидной пленки на поверхности Nb при облучении, что наблюдалось и в прямых экспериментах.

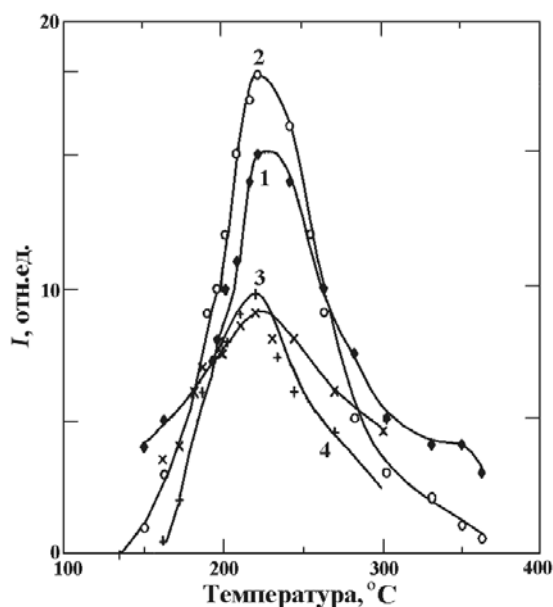


Рис. 3.10. Выход DH (1) и D_2 (2) из неотожженной нержавеющей стали после электролиза в D_2O и последующего воздействия рентгеновского излучения в течение 1 ч (3 – DH; 4 – D_2 , $T_{max} = 225$ °С)

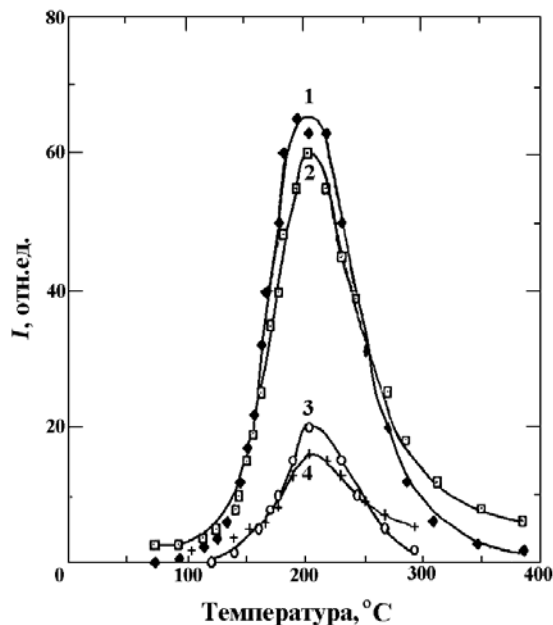


Рис. 3.11. Выход DH (1) и D_2 (2) из отожженной нержавеющей стали после электролиза в D_2O и последующего воздействия рентгеновского излучения в течение 1 ч (3 – DH; 4 – D_2 ; $T_{max} = 210$ °С)

Исследовалось введение водорода и дейтерия в Ni при электролизе и из плазмы УВЧ-разряда. Небольшое количество введенного в Ni дейтерия удастся обнаружить при длительном электролитическом насыщении образца ($j = 130 \text{ мА/см}^2$, $t = 3 \text{ ч}$). Общее количество введенного D_2 составляет 10^{-3} – 10^{-4} вводимого на единицу объема при тех же условиях в Nb. Максимум термогазовыделения из Ni линий DH и D_2 приходится на $260 \text{ }^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $1,1 \text{ К/с}$) (рис. 3.9). Возможно, что данные линии в масс-спектрах связаны с дейтерием, находящимся в приповерхностной области Ni или с адсорбционными состояниями на поверхности Ni.

Растворимость водорода (дейтерия) в нержавеющей стали меньше, чем в ниобии, но больше, чем в никеле. Нержавеющая сталь – распространенный конструкционный материал, и ее взаимоотношения с водородом – весьма актуальный вопрос, особенно при различных тепловых и радиационных режимах эксплуатации технических изделий.

Нержавеющую сталь марки 12Х18Н10Т готовили к электролизу обработкой поверхности в безэлектродной плазме УВЧ-разряда. Дополнительно часть образцов отжигали в вакууме до прекращения газовой выделенной ($T \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{ост}} = 10^{-5} \text{ Па}$). Электролиз проводили в течение 2 ч в D_2O при $j = 130 \text{ мА/см}^2$. Затем часть образцов облучали на рентгеновском аппарате с мощностью дозы 10^5 Р/ч . Перед снятием кривых термогазовыделения образцы в целях очистки поверхности от примесных, адсорбционных и оксидных слоев вновь обрабатывали в низкотемпературной водородной плазме.

На рис. 3.10–3.12 приведены результаты по термостимулированному газовой выделению дейтерия из нержавеющей стали после различных видов обработки образцов. Максимальное количество дейтерия вошло в сталь, отожженную в вакууме (рис. 3.11). В неотожженном образце (рис. 3.10) количество введенного дейтерия в 3 раза меньше. В 2 раза меньше дейтерия в отожженном образце, поверхность которого протравлена кислотой (рис. 3.12). У образца с поверхностью, протравленной кислотой, самый низкотемпературный максимум термогазовыделения ($T_{\text{max}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$). У отожженного образца максимум термогазовыделения приходится на $210 \text{ }^\circ\text{C}$, а у неотожженного образца – на $225 \text{ }^\circ\text{C}$.

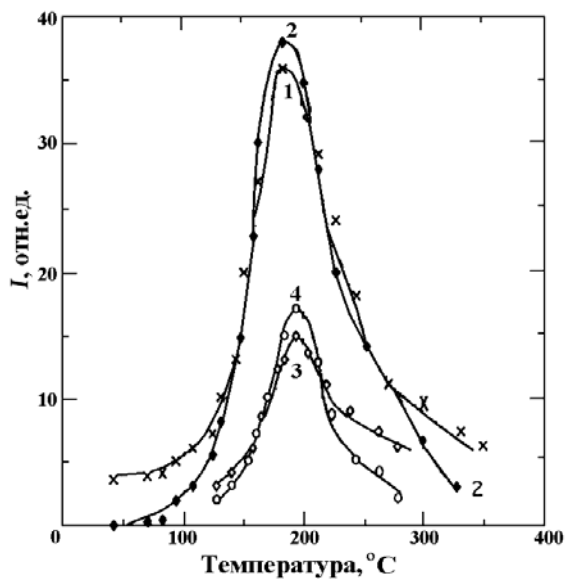


Рис. 3.12. Выход DH (1) и D_2 (2) из протравленной кислотой и отожженной нержавеющей стали после электролиза в D_2O и последующего воздействия рентгеновским излучением в течение 1 ч (3 – DH ; 4 – D_2 ; $T_{max} = 185$ °C)

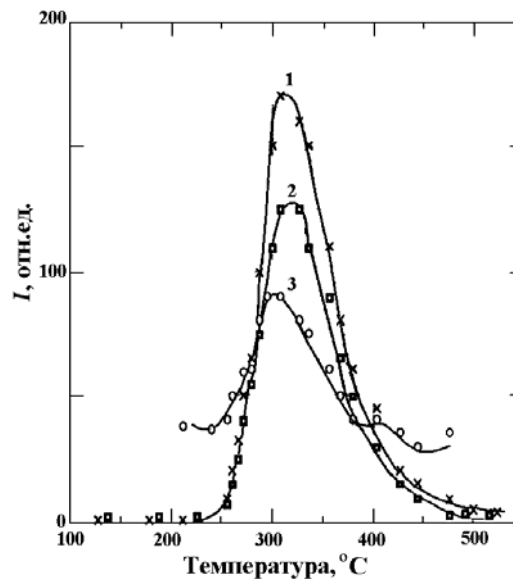


Рис. 3.13. Выход H_2 (1), DH (2) и D_2 (3) из Nb сразу после электролиза в D_2O :
 $T_{max}(H_2) = 305$ °C,
 $T_{max}(DH, D_2) = 330$ °C

У нержавеющей стали максимум термогазовыделения смещен в низкотемпературную область (180–225 °C) по сравнению с ниобием (475–510 °C). Поэтому влияние облучения и стимуляция радиацией выхода водорода (дейтерия) из нержавеющей стали значительно более ярко выражена. Воздействие рентгеновского излучения (10^5 Р/ч) в течение 1 ч уменьшает пик интенсивности термогазовыделения в 2–3 раза (см. рис. 3.11, 3.12). Относительное уменьшение пика тем больше, чем выше концентрация введенного дейтерия.

3.5. Влияние состояния поверхности на процессы газовой выделения

При электролитическом введении H , D и последующем линейном нагреве ниобия со скоростью 0,4 К/с наблюдается термогазовыделение водорода. Положение максимума термогазовыделения водорода и дейтерия, в зависимости от состояния поверхности, изменяется в широких пределах: от 320 до 520 °C (см. рис. 3.13–3.15).

Положение максимума термовыделения водорода (дейтерия) из Nb удается в значительной мере стабилизировать стандартной подготовкой поверхности к электролизу и последующему измерению положения

максимума термовыделения. Подготовка поверхности Nb состояла в ее экспозиции в низкотемпературной водородной плазме. Низкотемпературная водородная плазма эффективно удаляет оксидные и органические пленки с поверхности металлов, что и обеспечивает в значительной мере идентичное состояние поверхности образцов перед электролитическим введением водорода в Nb и перед проведением циклов измерений по термовыделению.

Воспроизводимые результаты по положению максимума термовыделения Nb получаются при введении H и D в Nb из низкотемпературной D-, H-плазмы (см. рис. 3.7, 3.16), поскольку в данном случае заведомо обеспечивается очистка поверхности Nb от неконтролируемых примесей, оксидных и иных адсорбционных слоев.

В целях выяснения роли оксидных слоев на положение максимума термовыделения водорода и дейтерия из ниобия специально обрабатывали поверхность Nb в воздушном (N+O) УВЧ-разряде. Подобная обработка приводит к сдвигу максимума термовыделения от 500 до 550 °C (см. рис. 3.5, 3.8). Сдвиг максимума термовыделения H и D в высокотемпературную область наблюдался и после воздействия рентгеновского излучения.

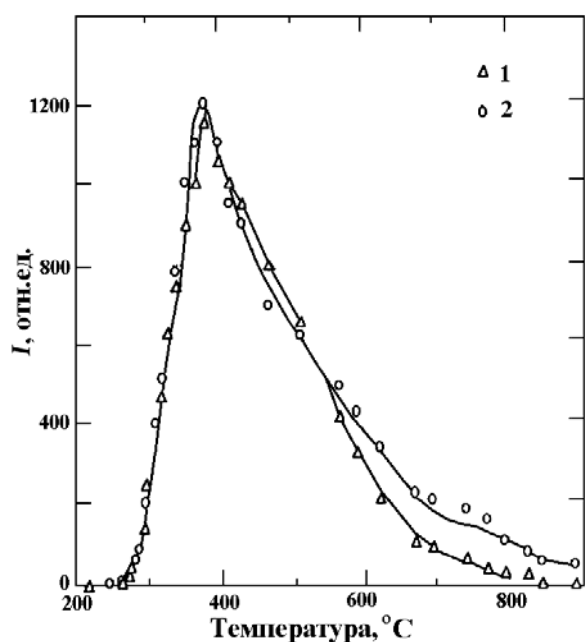


Рис. 3.14. Выход DH (1) и D₂ (2) из Nb после электролиза в D₂O и пребывания на воздухе в течение 1 сут:
 $T_{max}(DH, D_2) = 380\text{ }^\circ\text{C}$

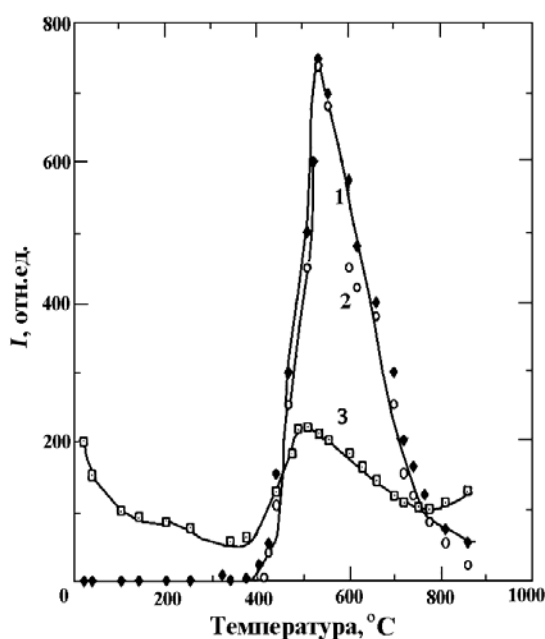


Рис. 3.15. Выход H₂ (1), DH (2) и D₂ (3) из Nb сразу после электролиза в D₂O. Поверхность обработана в плазме H+H₂;
 $T_{max}(H_2) = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{max}(DH, D_2) = 535\text{ }^\circ\text{C}$

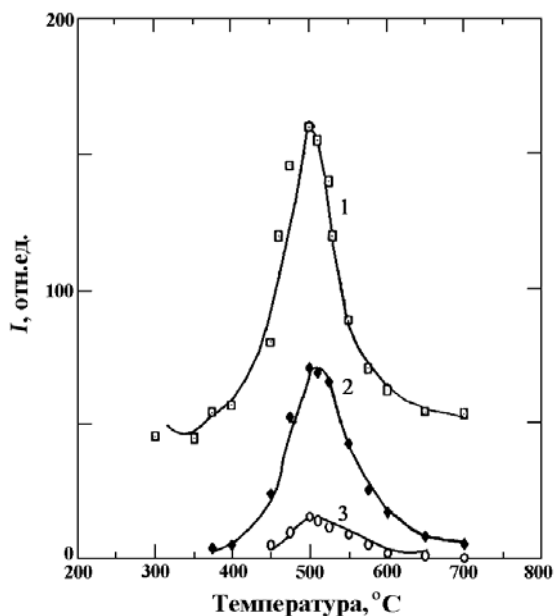


Рис. 3.16. Выход H_2 (1), DH (2) и D_2 (3) из Nb после введения D и H из плазмы УВЧ-разряда при $500^\circ C$, в течение 30 мин.

$$T_{max}(H_2, DH, D_2) = 500 \div 510^\circ C$$

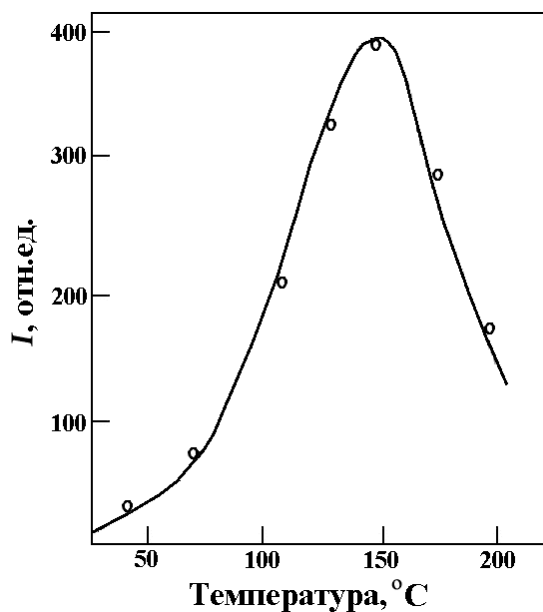


Рис. 3.17. Выход дейтерия из электролитически насыщенного Pd с очищенной в $H+H_2$ -плазме поверхностью

Радиационное воздействие на воздухе может не только стимулировать образование глубоких ловушек водорода в ниобии, но и стать причиной формирования оксидных слоев на поверхности Nb в результате появления реакционной внешней атмосферы над поверхностью облучаемых материалов за счет активной ионизации воздуха излучением, в частности обогащения озоном и синглетным кислородом. Сдвиг максимумов в низкотемпературную область, возможно, связан с загрязнениями поверхности Nb органическими соединениями, о чем свидетельствует потемнение поверхности Nb после прогрева. В то же время не исключена и необратимая структурная перестройка материала – образование гидридных соединений. Так, в Nb с $T_{max} = 382^\circ C$ (см. рис. 3.14) водород (дейтерий) повторно не удастся ввести после первого прогрева в вакууме.

Подобные результаты получены для Pd. Палладий обладает исключительно высокой емкостью к изотопам водорода. Максимум термогазовыделения из Pd с очищенной в УВЧ-плазме поверхностью приходится на температуру $\cong 150^\circ C$ (см. рис. 3.17).

3.6. Заключение

Наибольшей емкостью к изотопам водорода обладает палладий. Концентрация введенных дейтерия и водорода достигает одного атома H и D на атом Pd. При линейном нагреве палладия со скоростью 0,5 К/с максимум газовой выделенности приходится на 150 °С, что соответствует энергии активации выхода дейтерия из палладия 0,8 эВ.

Большой емкостью к изотопам водорода обладает и ниобий. Однако при больших концентрациях введенных в ниобий изотопов водорода образуются хрупкие гидриды ниобия и образец разрушается. Максимум термогазовыделения водорода и дейтерия ниобия приходится на 475 °С, при линейном нагреве со скоростью 0,4 К/с. Это соответствует энергии активации выхода 1,5 эВ. Дейтерий и водород связаны в ниобии намного сильнее, чем в палладии.

Емкость нержавеющей стали к водороду и дейтерию примерно в 10^2 – 10^3 раз меньше, чем у Pd и Nb. Максимум термогазовыделения приходится на 180 °С (0,4 К/с). Это соответствует энергии активации выхода $\cong 0,9$ эВ.

Еще меньшей емкостью к водороду и дейтерию обладает никель, примерно 10^{-4} от емкости Pd и Nb. Максимум термогазовыделения приходится примерно на 250 °С (0,4 К/с), энергия активации выхода $\cong 1$ эВ.

Для образцов, насыщенных изотопами водорода при электролизе и из УВЧ-плазмы H+H₂, D+D₂, положения максимумов термогазовыделения практически совпадают, но лишь при условии, если поверхность перед измерением была тщательно очищена от примесей – оксидных слоев, следов лития, СН_х-пленок и т. п. В общем случае состояние поверхности может существенно сказываться на положении максимума термогазовыделения. Поэтому для получения надежных и воспроизводимых результатов необходимо перед измерениями обрабатывать поверхность металлов в низкотемпературной H+H₂-плазме УВЧ-разряда.

Не сказывается на положении максимума и облучение материалов в допороговой области. Хотя само по себе воздействие излучения снижает концентрацию введенного в металл водорода и дейтерия.

Положение максимумов термогазовыделения для водорода и дейтерия в общем случае различается. Меньшие температуры термогазовы-

деления у водорода. Смещение положения максимумов для водорода и дейтерия незначительно и составляет 5–10 °С.

Отметим также перспективность введения водорода и дейтерия в исследуемые материалы из низкотемпературной плазмы $H+H_2$, $D+D_2$ УВЧ-разряда. В этом случае в отличие от электролитических способов введения изотопы водорода можно вводить не только в металлы, но и в полупроводники и диэлектрики. При введении водорода и дейтерия из УВЧ-плазмы снимается проблема запирающих поверхностных катодных пленок и поддержания чистоты поверхности. Недостатком УВЧ-метода введения является его меньшая производительность по сравнению с электролитическим и неустойчивость ряда материалов при повышенных температурах в УВЧ-, $H+H_2$ -, $D+D_2$ -плазме. Поэтому электролитический и УВЧ-методы следует использовать как взаимодополняющие.

Глава 4

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ МИГРАЦИЯ, ДИФФУЗИЯ И ВЫХОД ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

4.1. Введение

Радиационно-стимулированная диффузия изотопов водорода в металлах и сплавах, проницаемость металлов и сплавов изотопами водорода изучаются достаточно длительное время в связи с проблемами первых стенок термоядерных и ядерных реакторов [1–6]. Эти исследования имели вполне определенную практическую направленность и относились к условиям, близким к эксплуатационным, – облучение нейтронами, γ -квантами, α -частицами высоких энергий, достаточных для стимуляции процессов дефектообразования в твердых телах. Было обнаружено увеличение проницаемости металлов изотопами водорода, что связывалось с различными процессами. Увеличение проницаемости железа α -частицами, авторы [3] объяснили активацией излучением процесса адсорбции в результате ионизации водорода на поверхности железа. В [6] рост подвижности водорода в стали под действием рентгеновского излучения связывали с образованием точечных дефектов. Считалось, что той же причиной обусловлена стимуляция водородопроницаемости конструкционных нержавеющих сталей под действием реакторного излучения [4, 5]. Наблюдалось трехкратное возрастание коэффициента трития в стали 304 под действием нейтронов ($10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ – быстрых, $1,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ – тепловых, $1,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ – сверхтепловых) при 840 К. Вместе с тем в [2] высказана гипотеза о том, что радиационное стимулирование диффузионных процессов и водородной проницаемости металлов обусловлено не только образованием различного рода структурных дефектов, но и воздействием излучения на электронную подсистему металла. Процесс ускоренной миграции изотопов водорода в металлах под действием электромагнитного излучения ^{60}Co также связывали с фотодесорбцией [7], ускоренной диффузией [4], освобождением водорода из ловушек и образованием ловушек нового типа – ловушек, запаасающих водород [1]. Было показано, что примерно на каждый 1 эВ поглощенной энергии рентгеновского излучения из металла выходит один атом водорода [6]. Существенно влиять на неравновесный выход

водорода могут оксидные приповерхностные слои металлов. Оксидные слои формируют ловушки, способные накапливать изотопы водорода в большом количестве. Это обстоятельство важно учитывать в процессах реальной эксплуатации первой стенки реакторов [1]. В целом, однако, отмечается, что γ -излучение слабо влияет на диффузию изотопов водорода, в частности, в нержавеющей стали.

В работах [8, 9] отмечена активирующая роль водорода в металл-водородных соединениях. Это связано с наличием ионизированных и колебательно-возбужденных состояний молекулярного водорода и его изотопов (H^+ , D^+ , HD^+ , $H_2(v \neq 0)$).

Намного меньше изучена проблема радиационно-стимулированной диффузии, выхода и проницаемости металлов по отношению к изотопам водорода в допороговой области. Актуальной остается проблема аккомодации энергии излучения металлами и передачи ее водородной подсистеме металлов.

Изотопы водорода в металлах присутствуют в очень больших концентрациях, поэтому это может привести к проявлению внутренней водородной атмосферой коллективных свойств и отразиться на ряде нелинейных эффектов, в частности, в зависимостях скорости выхода, коэффициентов диффузии, проницаемости от концентрации введенного водорода, плотности и энергии возбуждающего пучка [10–12].

Эксперименты по неравновесным радиационно-стимулированным процессам в металлах, насыщенных водородом, следует проводить при строгом контроле за состоянием поверхности. Желательно совмещать процессы насыщения металлов изотопами водорода, облучения и измерения выхода водорода из металлов.

Общей теоретической предпосылкой для объяснения неравновесных процессов миграции и выхода изотопов водорода из металлов и сплавов, на наш взгляд, является обнаруженная экспериментально способность запасать колебательно-возбужденными водородными состояниями и связями энергию на время, превышающее время релаксации электронных и однофононных процессов в твердых телах [13–15]. Аккумулирующие свойства водородной подсистемы проявлялись на полупроводниках и диэлектриках в возбуждении люминесценции, эмиссии заряженных частиц, генерации электронно-дырочных пар (гл. 2). На поверхности тефлона адсорбционные слои водорода и дейтерия участвуют в коллективных процессах обмена колебательной энергией, что приводит к нестационарным, автоколебательным режимам реакций и энергообмена на поверхности (п. 2.6). Возбужденная водородная атмосфера на поверхности полупроводников с нанесенными металлическими субмик-

ронными пленками стимулирует неравновесную диффузию атомов металла в объем полупроводников (п. 1.6.4).

Водородная подсистема, достаточно долго сохраняя подведенную энергию, способна стимулировать процессы ускоренной диффузии, неравновесного выхода и десорбции под действием излучения в допороговой области (гл. 7).

4.2. Экспериментальные методы изучения динамики процессов в гидрогенизированных металлах под действием излучения в допороговой области

До настоящего времени практически отсутствовали данные по непосредственному наблюдению выхода изотопов водорода из металлов и сплавов при воздействии излучения в допороговой области и контролируемом состоянии поверхности.

Изучение динамики процессов миграции и выхода дейтерия из нержавеющей стали, ниобия, палладия под действием рентгеновского излучения и ускоренных электронов осуществлялось нами методом масс-спектрометрии на высоковакуумной установке ($P_{\text{ост}} \leq 10^{-5} \div 10^{-6}$ Па). Установка включает (рис. 4.1): устройство программируемого нагрева; вакуумную ячейку для нагрева образцов; вакуумопровод; соединяющий ячейку с масс-спектрометром. Для стимуляции неравновесного выхода дейтерия применялся электронный пучок с энергией 10–100 кэВ, формируемый электронной пушкой и фокусирующим магнитом. Исследуемый образец мог подвергаться и воздействию рентгеновского излучения, если на пути электронного пучка помещалась тонкая вольфрамовая фольга. За рентгеновским излучением можно наблюдать с помощью люминесцентного экрана. Исследуемый образец помещался в вакуумной камере, отсекаемой затворами и от электронной пушки и масс-спектрометра. Безмаслянная откачка осуществляется магниторазрядными насосами.

Металлические образцы насыщались дейтерием электролитически. Насыщение дейтерием позволяло изучать газовыделение в чистом виде, отделяя его от неконтролируемых процессов появления водорода в вакуумной системе из магниторазрядных насосов, за счет диффузии сквозь прогреваемые стенки ячейки и разложения остаточной газовой атмосферы. Контрольные опыты с образцами, электролитически насыщенными водородом, показали идентичность результатов при насыщении образцов водородом и дейтерием, за исключением некоторых интересных, но непринципиальных изотопных эффектов (гл. 4).

Выделение дейтерия из металлов регистрировали времяпролетным масс-спектрометром, позволяющим вести непрерывное наблюдение за током линий масс-спектра. Электролитическое насыщение нержавеющей стали продолжалось 1 ч при плотности тока $j = 1 \text{ А/см}^2$; ниобия 1 ч, $j = 100 \text{ мА/см}^2$; палладия – 30 мин, $j = 10 \div 100 \text{ мА/см}^2$.

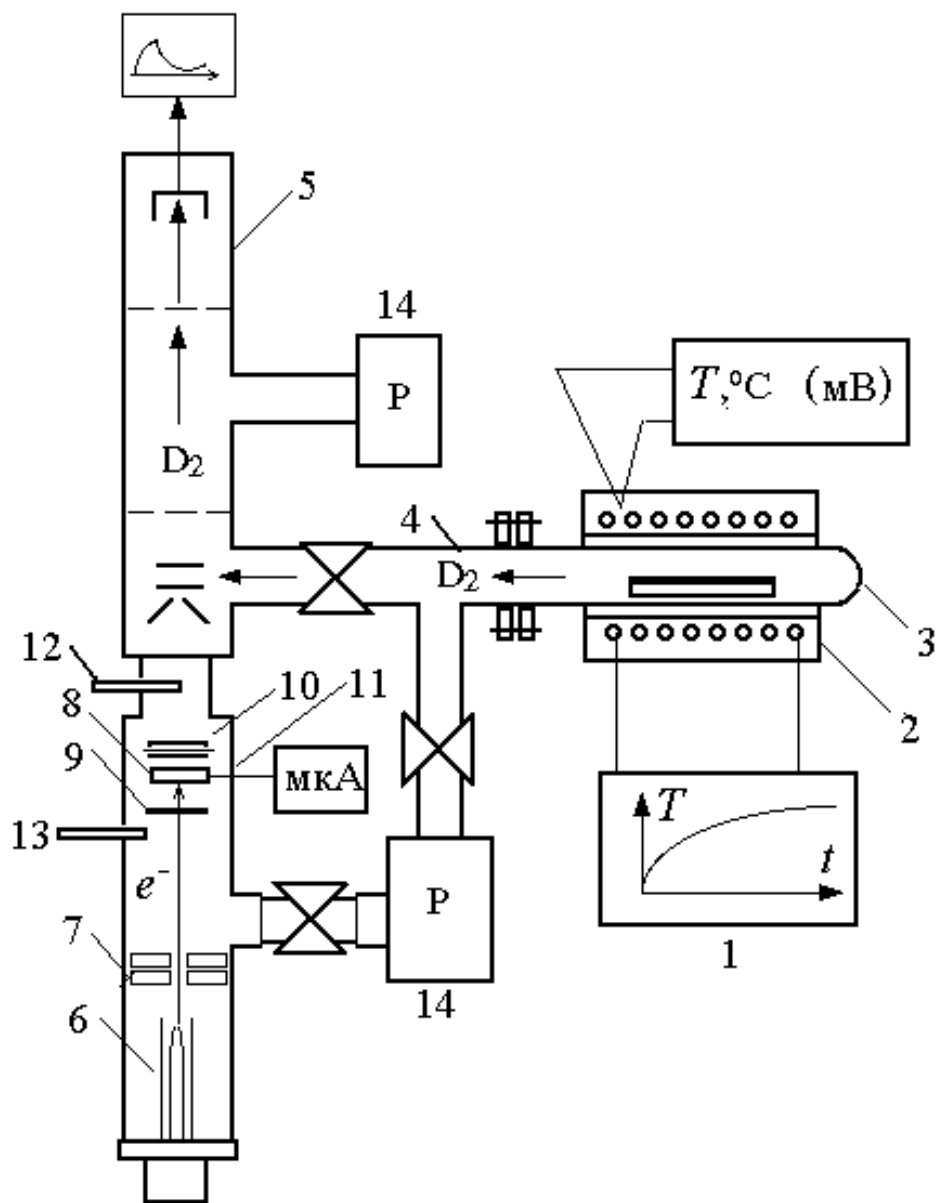


Рис. 4.1. Экспериментальная установка для изучения процессов термостимулированного и радиационно-стимулированного газовыделения:
 1, 2 – устройство программируемого нагрева образцов;
 3 – ячейка для нагрева образцов; 4 – вакуумпровод; 5 – масс-спектрометр;
 6, 7 – электронная пушка; 8 – исследуемый образец; 9 – вольфрамовая фольга;
 10 – люминесцентный экран; 11 – вакуумная камера; 12, 13 – затвор;
 14 – магнеторазрядные насосы

Исследуемые образцы в вакуумной ячейке размещали на медном термопроводе. Температуру измеряли на внешней стороне образца, подвергающейся действию электронного пучка, и на тыльной стороне, контактирующей с медной подложкой.

Получение воспроизводимых экспериментальных результатов по газовыделению возможно при соблюдении идентичных условий в состоянии поверхности. С этой целью перед электролизом очищали поверхность образцов от примесей в плазме УВЧ-разряда при температуре 40 °С, общем давлении смеси $H + H_2 \approx 10$ Па, степени диссоциации плазмы ≈ 10 % в течение 20 мин. В ряде случаев образцы перед электролизом отжигали в вакууме до прекращения газовыделения, что контролировали масс-спектрометрически. После проведения электролитической гидрогенизации образцов их поверхность готовили к измерениям повторной обработкой в низкотемпературной водородной плазме УВЧ-разряда (п. 4.3.1).

4.3. Неравновесный выход изотопов водорода в допороговой области

4.3.1. Динамика выхода дейтерия в зависимости от плотности тока электронов

Нержавеющая сталь, ниобий и палладий существенно различаются по концентрации введенного в них дейтерия. Минимальные концентрации вводятся в нержавеющую сталь, максимальные – в палладий. Энергия активации выхода дейтерия из нержавеющей стали составляет 0,9 эВ, из ниобия – 1,5 эВ, из палладия – 0,8 эВ.

Важно проследить за скоростью выхода введенного дейтерия из этих образцов при различных токах стимулирующего электронного пучка, поскольку ток пучка определяет скорость процесса возбуждения материала, конкурирующего с релаксацией возбужденных состояний.

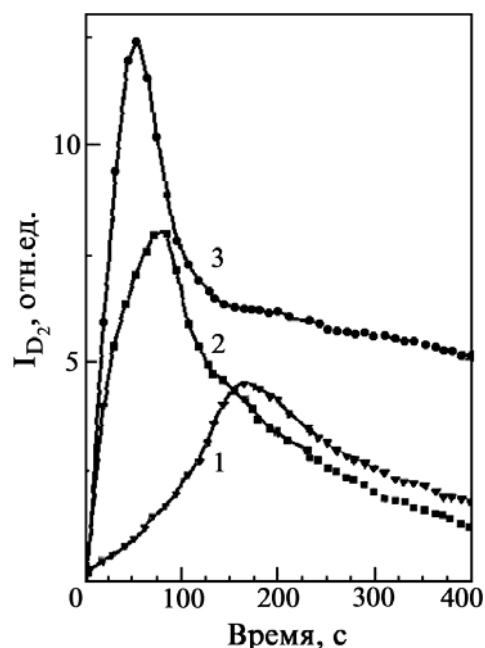


Рис. 4.2. Интенсивность выхода дейтерия из нержавеющей стали под действием электронного пучка ($E = 20$ кэВ):
1 – 50 мкА; 2 – 100 мкА; 3 – 150 мкА

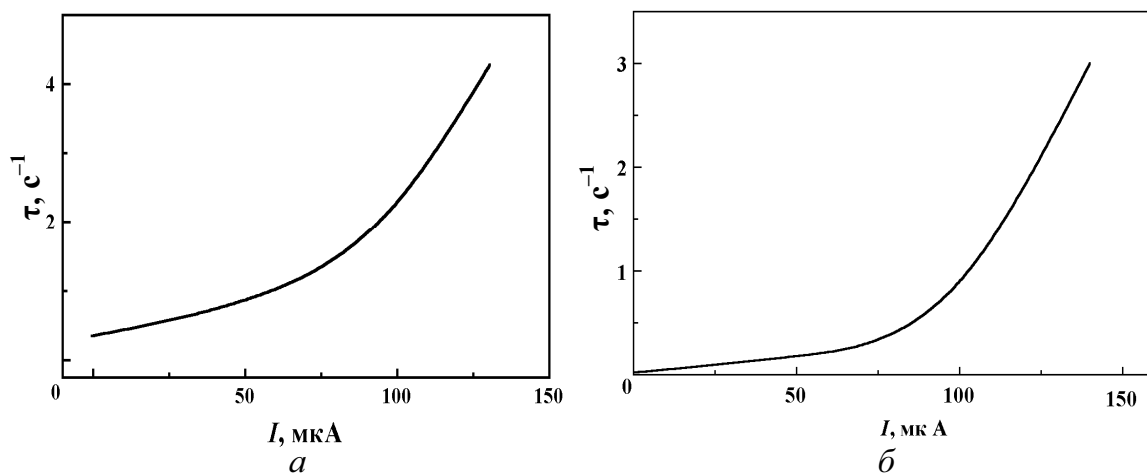


Рис. 4.3. Зависимость средней скорости выхода дейтерия из нержавеющей стали (а) и ниобия (б) от тока электронного пучка

На рис. 4.2 показаны кинетические кривые газовыделения из нержавеющей стали под действием электронного пучка с энергией 20 кэВ и током 50, 100, 150 мкА [13–15]. В этих измерениях температура внешней стороны образца в области действия электронного пучка не поднималась выше 60 °С, а с тыльной стороны – 40 °С. При данных температурах в отсутствие электронного пучка равновесный выход дейтерия незначителен. Средняя скорость выхода дейтерия под действием электронного пучка растет сверхлинейно с увеличением тока пучка (рис. 4.3, а).

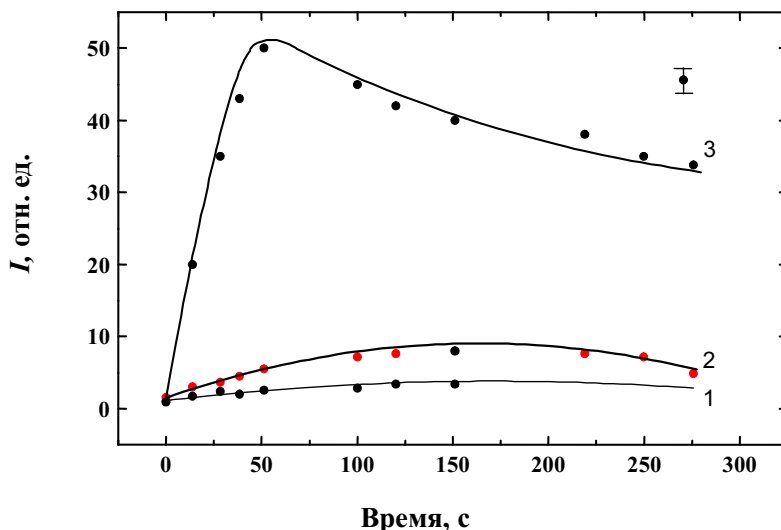


Рис. 4.4. Интенсивность выхода дейтерия из Nb под действием электронного пучка ($T = 230$ °С, $E = 20$ кэВ):
1 – 50 мкА; 2 – 100 мкА; 3 – 150 мкА

Подобная серия экспериментов по изучению динамики выхода дейтерия из электролитически насыщенных образцов была проведена для ниобия, обладающего на много большей емкостью к дейтерию, чем не-

ржавеющая сталь ($> 10^2$) (рис. 4.4). Воздействие на ниобий электронным пучком при комнатной температуре сопровождается незначительным выходом дейтерия. Заметное газовыделение начинается при экспозиции образца, нагретого до $230\text{ }^\circ\text{C}$. Это, по-видимому, связано с достаточно высокой энергией активации выхода дейтерия из ниобия. В отсутствие электронного пучка при температуре $\leq 450\text{ }^\circ\text{C}$ выделения дейтерия не наблюдается. В ниобии скорость выхода дейтерия с увеличением тока пучка растет заметно быстрее, чем у нержавеющей стали и нелинейность в скорости выхода от тока пучка выражена более отчетливо (рис. 4.3, б).

Наиболее ярко выражен эффект радиационно-стимулированного выхода дейтерия из палладия под действием электронного пучка с энергией 20 кэВ и током 20 мкА . Интенсивность выхода дейтерия резко возрастает (рис. 4.5).

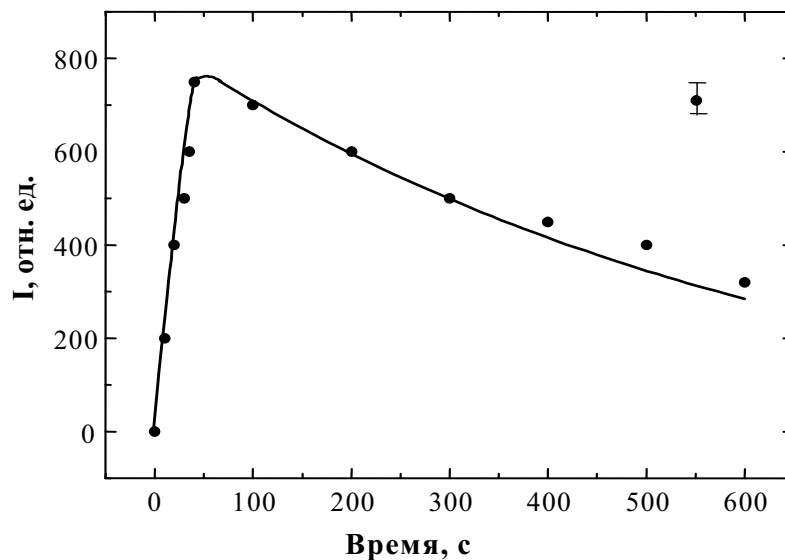


Рис. 4.5. Интенсивность выхода дейтерия из Pd под действием электронного пучка ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $E = 20\text{ кэВ}$), $I = 20\text{ мкА}$

Радиационный разогрев палладия в области воздействия электронного пучка не превышает $40\text{ }^\circ\text{C}$. Равновесный нагрев палладия до $40\text{ }^\circ\text{C}$ не сопровождается заметным увеличением скорости удаления из него дейтерия.

4.3.2. Выход изотопов водорода, стимулированный пучком электронов различной энергии

В целях детализации механизмов неравновесного выхода изотопов водорода из металлов под действием ионизирующего излучения проведены эксперименты по изучению зависимости выхода изотопов водорода из Pd и Nb от энергии электронного пучка. Энергия пучка изменялась от 10 до 100 кэВ . Ток электронного пучка при воздействии на Pd варьирова-

ли от 3 до 6 мкА. Подводимая электронным пучком мощность оставалась постоянной ($I \cdot U = \text{const}$). Здесь U – ускоряющее напряжение; I – ток пучка. Зависимость интенсивности газовыделения D_2 из Pd от времени экспозиции при воздействии электронного пучка с различной энергией (рис. 4.6) показывает, что спад интенсивности линии D_2 происходит тем быстрее, чем меньше энергия ускоренных электронов (кривые 1, 2).

Это, вероятно, связано с тем, что электроны малых энергий поглощаются тонким приповерхностным слоем палладия, насыщенного дейтерием, и стимулируют интенсивный выход дейтерия из образца. По мере истощения приповерхностного слоя скорость выхода D_2 из металла падает и приближается к равновесному выходу D_2 из палладия, (кривая 3). С увеличением энергии пучка (кривая 2) электроны проникают на все большую глубину и стимулируют выход D_2 из более далеких, объемных областей палладия. При энергиях 80 кэВ скорость изменения интенсивности газовыделения оказалась близкой к скорости спада интенсивности при равновесном выходе D_2 из палладия, но интенсивность линии при этом в 3 раза выше, чем при термической стимуляции (кривые 2 и 3). Температура образца Pd на лицевой стороне, подвергающейся действию электронного пучка такая же, как и при равновесном нагреве образца, – 60 °С. Глубина проникновения электронов R в палладии при энергиях 40, 80 кВ равна, соответственно, $2,5 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ мм. Толщина образца палладия $d = 1,5 \cdot 10^{-2}$ мм. Во всех случаях $R < d$ – область непосредственного возбуждения не захватывает всего объема образца.

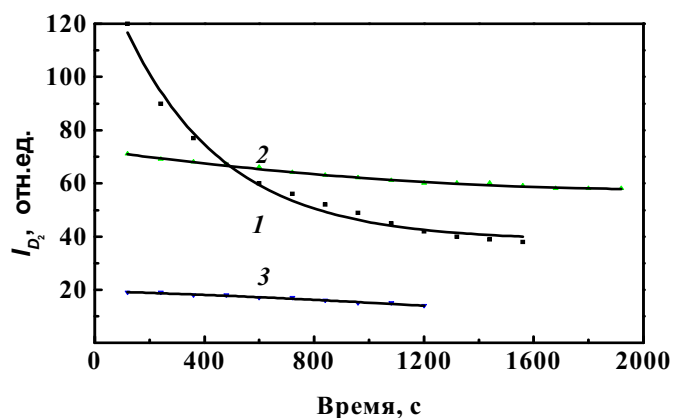


Рис. 4.6. Зависимость от времени интенсивности радиационно-стимулированного выхода дейтерия из палладия под действием пучка ускоренных электронов:

1 – $I = 6$ мкА, $E = 40$ кэВ, $T < 60$ °С; 2 – $I = 3$ мкА, $E = 80$ кэВ, $T < 60$ °С

Подводимая пучком мощность $P = I \cdot U = \text{const}$. Пучок расфокусирован до диаметра 2 см; 3 – термически равновесный выход дейтерия из палладия $T = 60$ °С. Палладий насыщается дейтерием электролитически в электролите $D_2O + LiOD$ 1 ч при плотности тока 250 mA/cm^2 .

4.3.3. Динамика выхода изотопов водорода при одновременном радиационном и термическом воздействиях

Наряду с динамикой процессов выхода дейтерия из металлов под действием электронного пучка были проведены масс-спектрометрические измерения скорости выхода дейтерия металлов при одновременном воздействии электронного пучка и линейного нагрева. Площадь электронного пучка ($d = 5$ мм, площадь 20 мм^2) была намного меньше площади образцов ($200\text{--}400 \text{ мм}^2$) (рис. 4.7). Несмотря на то, что площадь электронного пучка на много меньше площади всего образца, дейтерий выходит при низкой температуре из всего объема образца, а не только из области действия электронного пучка. Такое поведение изотопов водорода в металлах может быть связано с заметным понижением потенциального барьера на пути выхода водорода из металла в вакуум, включая процессы нейтрализации H^+ на поверхности и из стимулированной десорбции H_2 . Возможно также, что имеет место эффективное распространение возбуждения в водородной подсистеме металлов по всему объему образца. Этот результат подтверждается неравновесным выходом атомарного водорода и его изотопов из металлов при облучении (гл. 7). Линейный нагрев с одновременным воздействием электронного пучка сопровождается у всех образцов сдвигом положения максимума потока дейтерия из палладия в низкотемпературную область [16].

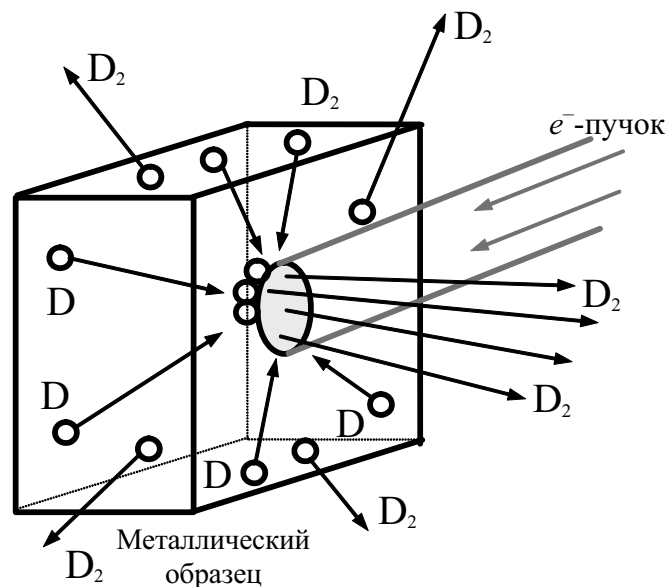


Рис. 4.7. Термически неравновесный выход дейтерия из объема металла через область воздействия электронного пучка.

Площадь пучка $< 20 \text{ мм}^2$, площадь поверхности образца $\approx 200\text{--}400 \text{ мм}^2$

У нержавеющей стали максимум газовыделения при линейном нагреве без пучка приходится на 180 °С, с пучком – на 80 °С, у ниобия – 475 и 350 °С, соответственно, у палладия – 150 и 85 °С (рис. 4.8).

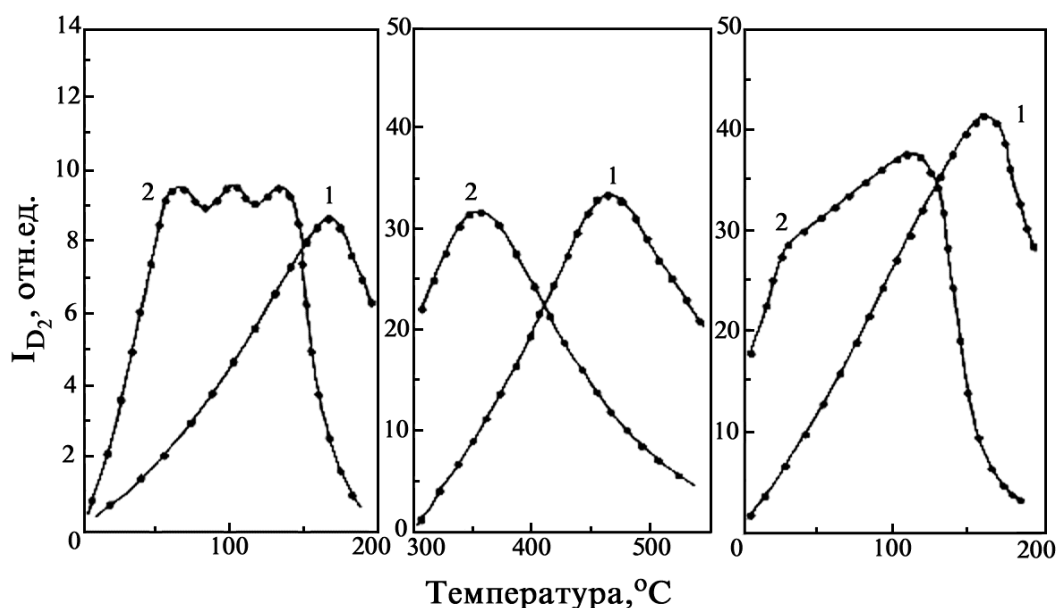


Рис. 4.8. Термовыделение дейтерия из нержавеющей стали (а), Nb (б) и Pd (с) в режиме линейного нагрева со скоростью 0,4 К/с: 1 – без электронного пучка; 2 – с электронным пучком, $E = 20$ кэВ, $I = 100$ (а), 50 (б) и 20 мкА (с)

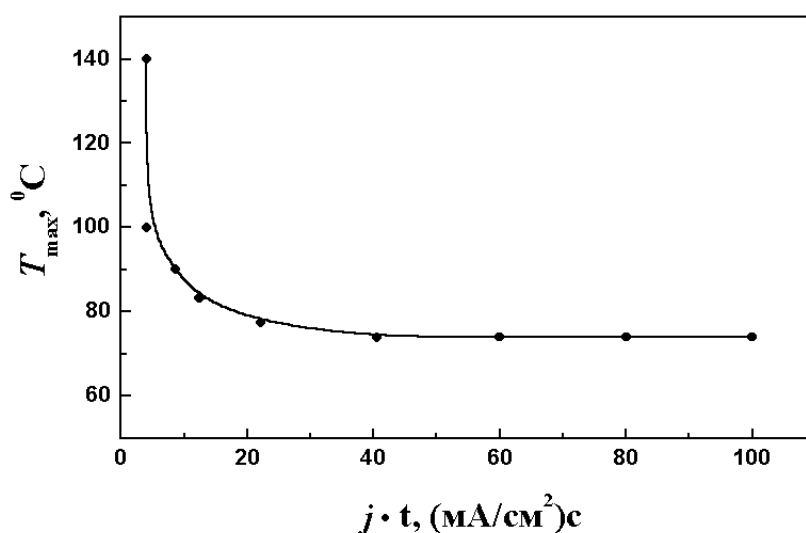


Рис. 4.9. Зависимость положения температурного максимума на кривой газовыделения дейтерия из палладия в режиме линейного нагрева при одновременном воздействии электронного пучка ($E = 20$ кэВ, $I = 30$ мкА) от экспозиционной дозы электролитически введенного дейтерия $j \cdot t$ (прошедшего заряда) (j – плотность тока в электролите, t – время электролиза)

Следует отметить, что в системе Pd–D заметно проявляется смещение температурного максимума скорости газовыделения дейтерия в режиме линейного нагрева с одновременным воздействием электронного пучка в низкотемпературную область при увеличении концентрации дейтерия в объеме палладия (рис. 4.9). В этом результате, на наш взгляд, также находят отражение коллективные процессы возбуждения внутренней водородной атмосферы металлов электронным пучком.

Зависимость скорости выхода дейтерия от его концентрации изучалась на примере системы Nb–D. Чтобы исключить ошибки, связанные с определением исходной концентрации дейтерия в образцах, все исследования воздействия электронного пучка были выполнены на одном образце. При первом воздействии электронного пучка на насыщенный дейтерием образец ниобия интенсивность выхода D_2 максимальна, а скорость спада линии D_2 минимальна (рис. 4.10, кривая 1). Через 30 мин после начала облучения интенсивность линии D_2 уменьшалась более чем в 10 раз. В это время пучок электронов выключали и включали вновь через 24 ч. При этом начальная интенсивность линии D_2 была близка к интенсивности линии при первом включении, но скорость спада линии D_2 при повторном включении на начальном участке в несколько раз выше, чем на ранее необлучавшемся образце (рис. 4.10, кривая 2).

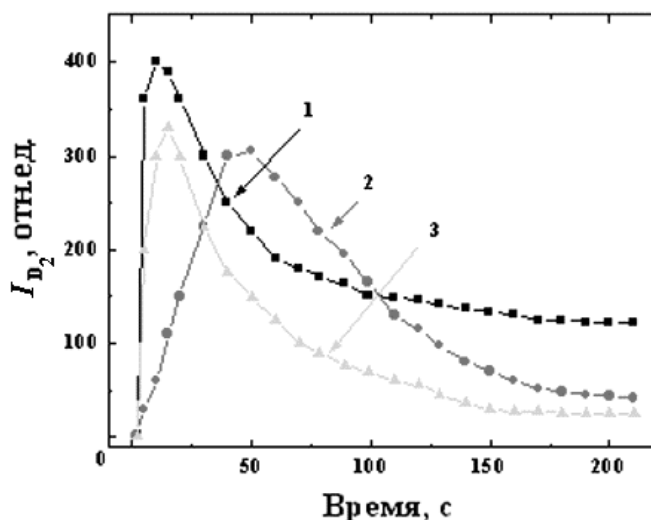


Рис. 4.10. Кинетические кривые радиационно-стимулированного выхода дейтерия из ниобия. $E = 70$ кэВ, $I = 60$ мкА:
 1 – выход дейтерия из ниобия после электролитического насыщения дейтерием;
 2 – повторное облучение Nb через 24 ч после первого опыта;
 3 – повторное облучение Nb через 72 ч после второго опыта

Если пучок электронов вновь выключить через 30 мин после начала облучения и затем включить через 72 ч, то поведение линии D_2 станет близким к кинетической кривой линии D_2 на ранее необлучавшемся об-

разце, но при общем снижении интенсивности линии D_2 и небольшом увеличении скорости спада этой линии (рис. 4.10, кривая 3). Увеличение скорости спада линии D_2 при повторном включении пучка электронов через 24 ч, вероятно, связано с тем, что в течение 24 ч дейтерий не успевает перераспределиться в объеме ниобия и прийти к исходному, до облучения, состоянию. Поэтому его выход ограничен тонкой приповерхностной областью и в меньшей степени затрагивает объем образца.

При паузе между облучениями 72 часа концентрация дейтерия между облучавшейся приповерхностной областью и объемом образца успевает восстановиться, и кинетическая кривая 3 выхода D_2 становится близкой к исходной 1, но при общем уменьшении интенсивности выхода D_2 . От опыта к опыту концентрация D_2 в объеме металла снижается и коллективные эффекты проявляются все слабее.

4.3.4. Выход изотопов водорода из палладия и ниобия при различных плотностях тока и энергиях электронного пучка с исходных и растреснувших поверхностей

Для изучения скорости выхода дейтерия из Pd от плотности тока и энергии сфокусированного электронного пучка (диаметр пучка не превышал 3 мм) металлический Pd предварительно насыщали дейтерием в щелочном электролите (0,1 N раствор LiOD в D_2O) в течение 15 мин при плотности тока электролиза 250 mA/cm^2 . Размеры образца $0,1 \times 10 \times 20 \text{ мм}$.

Исследование скорости выхода проведено на образцах палладия, впервые насыщенных дейтерием с относительно неразвитой поверхностью (рис. 4.11), и на образцах, многократно подвергавшихся процессу насыщения дейтерием, с поверхностью, начавшей приобретать фрактальную структуру (рис. 4.12) и накапливать трещины (рис. 4.13).

На рис. 4.14 представлены зависимости скорости выхода дейтерия (плотности потока молекул: $D_2/(\text{cm}^2 \cdot \text{с})$) с поверхности исходного и фрактализованного палладия от тока электронного пучка. Измерения выполнены при температурах палладия 200 и 300 К. Металлический палладий размещался на медной подложке, охлаждаемой жидким азотом. Энергия электронного пучка 50 кэВ, площадь пучка $\approx 0,07 \text{ cm}^2$.

Скорость выхода дейтерия из палладия увеличивается в зависимости от тока пучка быстрее при низких температурах (см. рис. 4.14). Такое поведение может быть объяснено тем, что при облучении при низких температурах затруднен уход дейтерия из приповерхностной области в объем образца. Это приводит при низких температурах к большей плотности возбуждения дейтерия в приповерхностной области. Кроме этого, подобное поведение может быть обусловлено сильным градиентом концентрации дейтерия от поверхности в объем образца (см. рис. 4.15).

Выход дейтерия с фрактализованной поверхности палладия (см. рис. 4.14, кривые 1, 2) примерно в три раза выше, чем с исходной поверхности (рис. 4.14, кривые 1', 2').

Зависимости скорости выхода (плотности потока) дейтерия из палладия от плотности тока электронного пучка сверхлинейна. Сверхлинейность объясняется нелинейными процессами стимуляции возбуждения дейтериевой подсистемы в палладии электронным пучком. Нельзя исключить из рассмотрения и процессов локального разогрева образца электронным пучком. Однако для палладия локальное приращение температуры, измеренной термопарами в месте воздействия электронного пучка, не превышало $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, что несущественно для термостимуляции Pd.

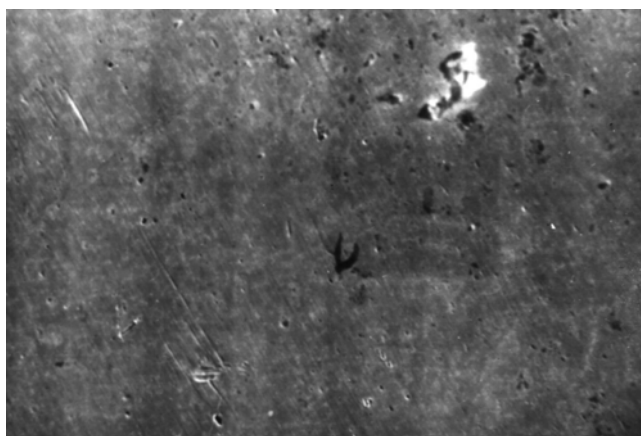


Рис. 4.11. Поверхность Pd после насыщения дейтерием в щелочном электролите (15 мин, 250 mA/cm^2), увеличение 500

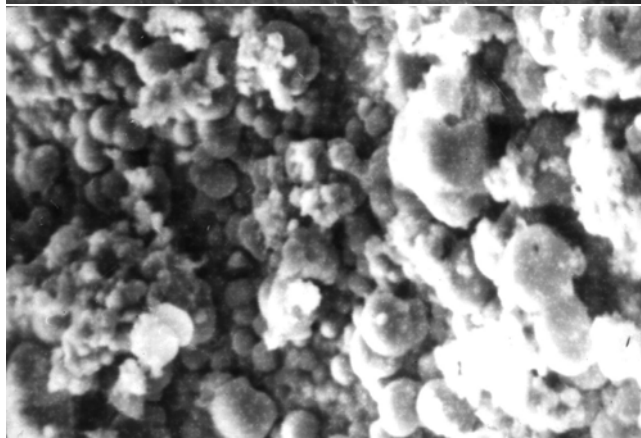


Рис. 4.12. Фрактальная поверхность Pd после продолжительной работы в щелочном электролите, увеличение 3000

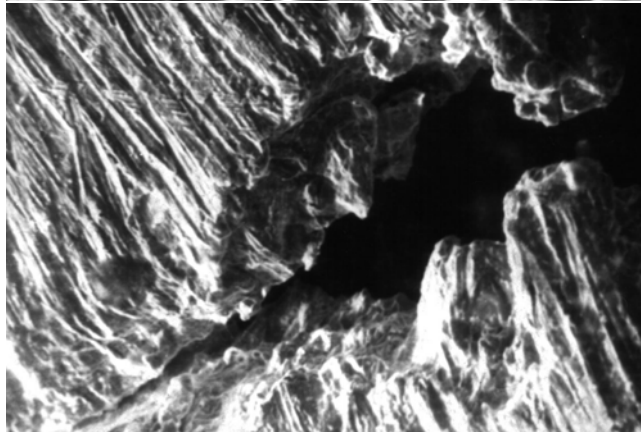


Рис. 4.13. Поверхности Pd с трещинами после продолжительной работы в щелочном электролите ($> 20\text{ ч}$, 500 mA/cm^2) и длительного облучения электронами ($> 1\text{ ч}$, $30\text{ }\mu\text{A/cm}^2$, $E = 50\text{ кэВ}$). Увеличение 500

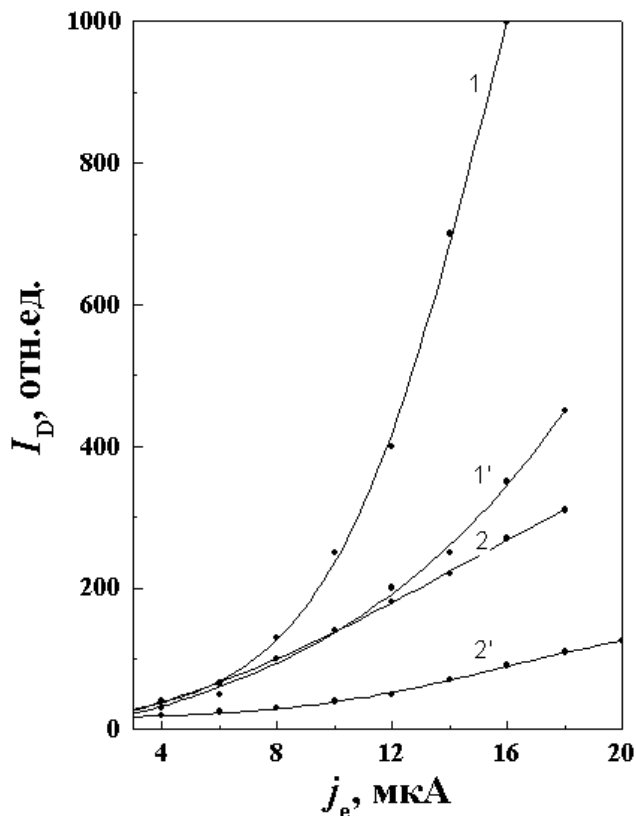


Рис. 4.14. Зависимость скорости выхода (плотности потока) дейтерия из палладия от тока электронного пучка ($E = 50$ кэВ; площадь пучка $0,07$ см²; температура образцов 1, 1' – 200 К, образцов 2, 2' – 300 К): 1', 2' – исходная; 1, 2 – развитая поверхность

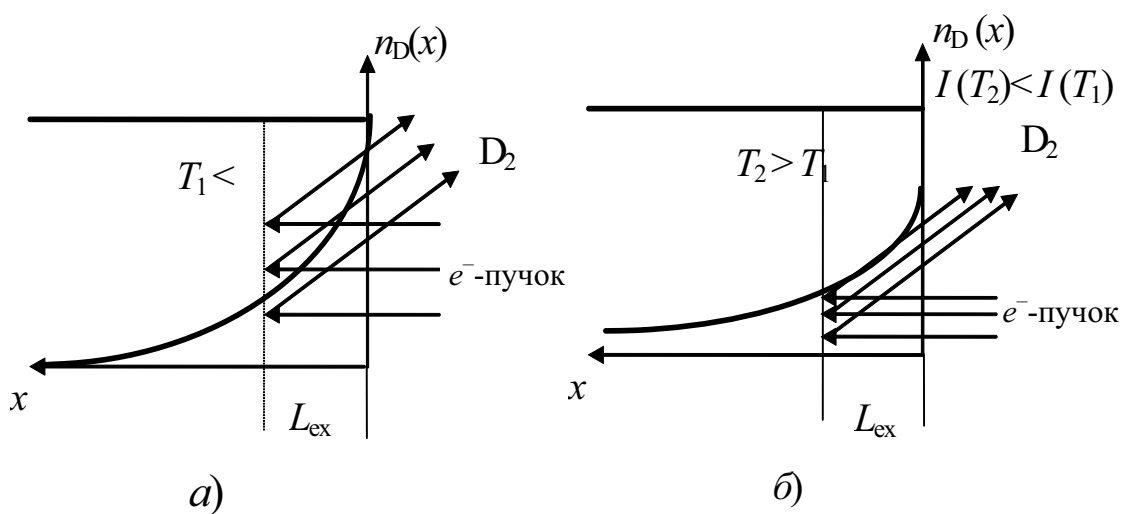


Рис. 4.15. Влияние градиента концентрации дейтерия в приповерхностной области палладия на скорость выхода при постоянной энергии пучка.

При низких температурах (а) скорость выхода D_2 из Pd больше, чем при высоких (б). Концентрация D_2 при низких температурах (а) у поверхности Pd больше, чем при высоких (б).

Глубина возбуждения палладия L_{ex} при T_1 и T_2 одинакова и определяется энергией пучка, а не током пучка; $n_D(x)$ – распределение дейтерия по глубине

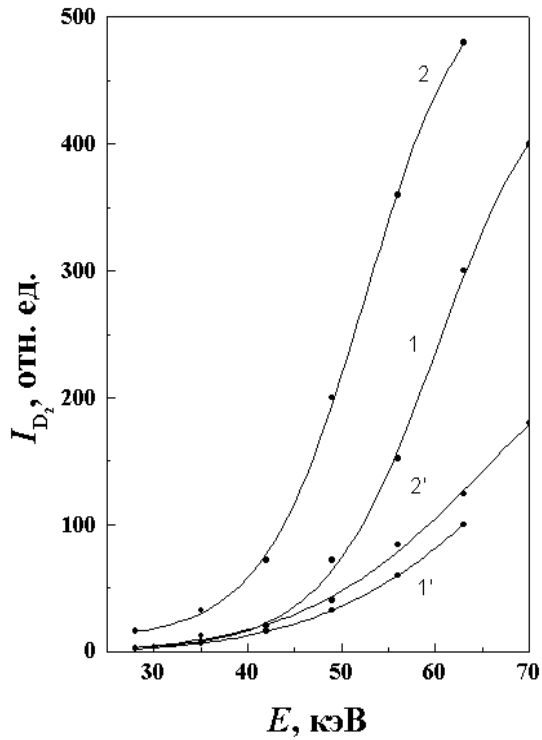


Рис. 4.16. Зависимость скорости выхода (плотности потока) дейтерия из палладия от энергии пучка электронов ($I = 10$ мкА, площадь пучка $0,07$ см², температура образца: 1, 1' – 200 К; 2, 2' – 300 К):

1', 2' – исходная поверхность;
1, 2 – развитая поверхность

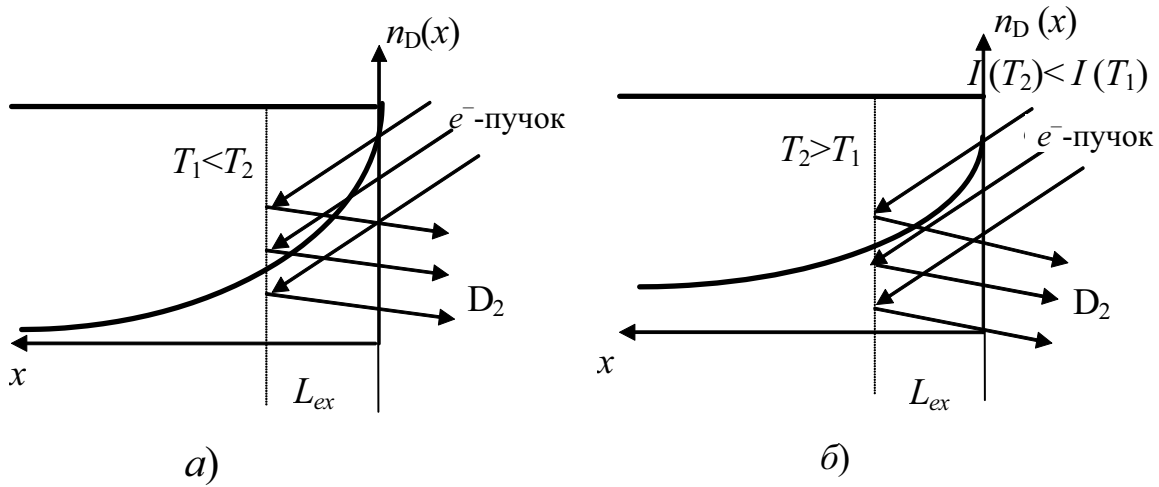


Рис. 4.17. Влияние температуры образца на распределение дейтерия по глубине $n_D(x)$ и выход дейтерия из палладия при разных энергиях пучка электронов. При больших энергиях электронного пучка и низких температурах Pd (а) электронный пучок поглощается в области, где нет больших концентраций дейтерия. При высоких температурах (б) электронный пучок поглощается в облаке дейтерия, распространившегося по объему палладия в ходе радиационно-стимулированной миграции, более эффективной при повышении температуры образца

На рис. 4.16 приведены зависимости скорости выхода дейтерия из палладия от энергии электронного пучка. Ток электронного пучка 10 мкА. Измерения выполнены при 200 К (кривые 1, 1') и 300 К (кривые 2, 2') на исходных (кривые 1', 2') и растреснутых (фрактализованных) (кривые 1, 2) образцах палладия. Нарастание скорости выхода дейтерия из палладия от энергии пучка электронов проявляется сильнее при высоких температурах образца, в отличие от зависимости скорости выхода дейтерия от тока пучка.

Большую скорость выхода дейтерия от энергии пучка при высокой температуре можно объяснить увеличением глубины возбуждения образца с увеличением энергии электронного пучка и с большим выравниванием концентрации дейтерия по глубине образца (рис. 4.17).

Зависимость скорости выхода дейтерия из палладия от энергии сфокусированного электронного пучка также сверхлинейна (см. рис. 4.16). Сверхлинейность объясняется особенностями процесса стимуляции выхода дейтерия из палладия электронным пучком, возбуждением дейтериевой атмосферы, неравновесной диффузией и десорбцией (гл. 6), а также локальным разогревом палладия сфокусированным электронным пучком в месте воздействия пучка. Для Pd на охлаждаемой медной подложке разогрев, как уже отмечалось, не превышает 40 °С.

Рис. 4.18. Поверхность ниобия, впервые насыщенного дейтерием (1 ч, 300 мА/см²), увеличение 500

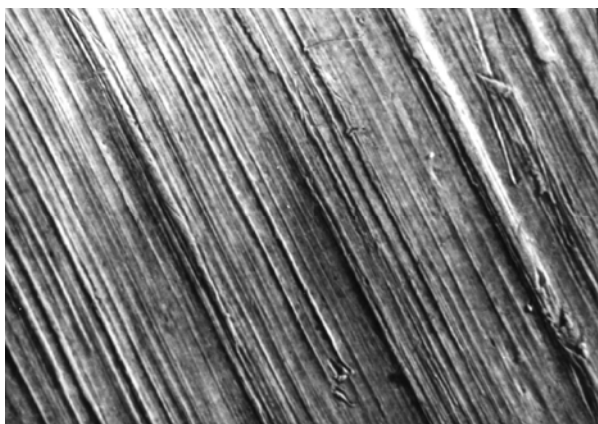
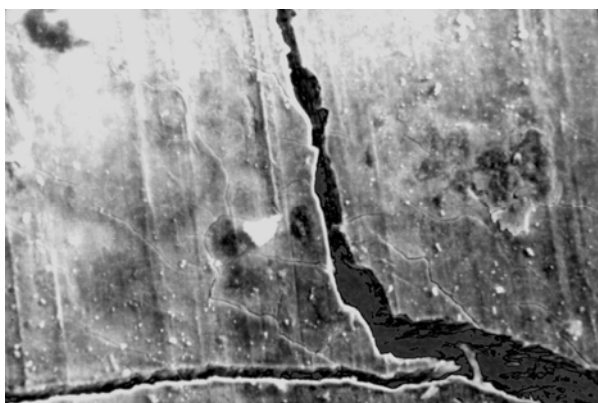


Рис. 4.19. Разрушения на поверхности гидрида после электролитического насыщения ниобия дейтерием (5 ч, 130 мА/см²), увеличение 500



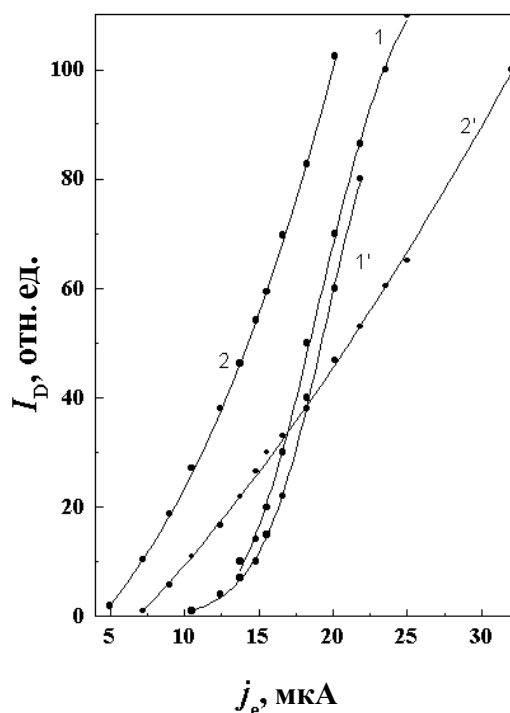


Рис. 4.20. Зависимость скорости выхода (плотности потока) дейтерия из ниобия от плотности тока электронного пучка ($E = 50$ кэВ, площадь пучка $0,07$ см², исходная температура образца 1, 1' – 200 К, 2, 2' – 300 К, температура ниобия при облучении 500 К):
 1', 2' – исходная поверхность;
 1, 2 – развитая поверхность

Измерения, проведенные для палладия (см. рис. 4.14, 4.16), были выполнены и для ниобия. Ниобий предварительно насыщали дейтерием в щелочном электролите (0,1 N раствор LiOD в D₂O) в течение 1 ч при плотности тока электролиза 300 мА/см² (рис. 4.18) и в течение 5 ч при 130 мА/см² (рис. 4.19). В отличие от палладия для ниобия не наблюдается неравновесный выход дейтерия при низких (200 и 300 К) температурах. Эти температуры выбирали в качестве исходных для образцов ниобия. И в том, и в другом случае требовалось разогреть ниобий до температуры порядка 300 К прежде, чем начнется неравновесный выход дейтерия. Разогрев осуществлялся электронным пучком и достигался выбором достаточно тонких образцов ниобия (0,05 мм) и устранением их теплового контакта с медной подложкой. Однако разные исходные температуры образца отражаются на характере неравновесного выхода дейтерия из ниобия. В данном случае наблюдается не столько неравновесная миграция и выход дейтерия из ниобия, сколько, по-видимому, разложение гидрида ниобия, образовавшегося при электролитическом насыщении ниобия дейтерием и последующий выход дейтерия из ниобия.

На рис. 4.20 представлены зависимости скорости выхода дейтерия из ниобия от плотности тока электронного пучка. Энергия электронов 50 кэВ.

При низких температурах скорости выхода дейтерия из ниобия, с гладкой поверхностью (см. рис. 4.20, кривая 1'), и ниобия с растрескнутой поверхностью (см. рис. 4.20, кривая 1) различаются незначительно.

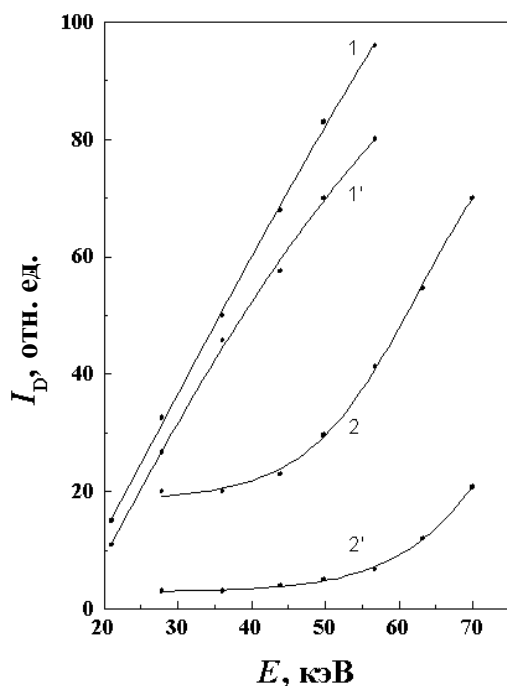


Рис. 4.21. Зависимость скорости выхода (плотности потока) дейтерия из ниобия от энергии электронного пучка ($I = 10$ мкА, площадь пучка $0,07$ см², исходная температура образца 1, 1' – 200 К, 2, 2' – 300 К, температура ниобия при облучении 500 К):
1', 2' – исходная поверхность,
1, 2 – развитая поверхность

Растрескавшаяся поверхность, насыщенного дейтерием ниобия соответствует появлению фазы гидрида ниобия. Подобная же тенденция сохраняется и при высоких температурах ниобия (300 К). При высоких исходных температурах ниобия выход дейтерия при малых токах электронного пучка более интенсивен, чем при низких исходных температурах. При больших токах пучка выход дейтерия из образцов с низкой исходной температурой становится более интенсивным (ср. кривые 1, 1' и 2, 2', рис. 4.20, $j_e > 19$ мкА).

Зависимости скорости выхода дейтерия из ниобия от тока электронного пучка сверхлинейны (см. рис. 4.20), как и у палладия (см. рис. 4.14); однако плотность потока дейтерия из ниобия примерно на порядок ниже, чем из палладия. Это, вероятно, связано с тем, что в ниобии значительно меньше концентрация введенного дейтерия и слабее выражены коллективные эффекты в водородной подсистеме, чем в палладии.

На рис. 4.21 показаны зависимости скорости выхода дейтерия из ниобия от энергии электронного пучка при различных исходных температурах ниобия – 200 К (1, 1') и 300 К (2, 2'). Ток электронного пучка 10 мкА, площадь пучка $0,07$ см². Видно (см. рис. 4.12), что из образцов с растрескавшейся поверхностью при равных энергиях пучка выходит больше дейтерия, чем из образцов с гладкой поверхностью (ср. кривые 1' и 1; 2' и 2). В отличие от палладия (см. рис. 4.16, кривые 1, 1') при низких исходных температурах ниобия (см. рис. 4.21, кривые 1, 1') зависимость от энергии проявляется сильнее, чем при высоких.

Полученные экспериментальные зависимости скорости выхода дейтерия (плотности потока) из палладия и ниобия от тока и энергии пучка являются сверхлинейными. Сверхлинейность выражается сильнее на образцах с большей концентрацией введенного дейтерия (палладий). Согласно рассматриваемой нами модели, сверхлинейность связана с увеличением уровня возбуждения внутренней дейтериевой атмосферы в металлах, процессами стимуляции выхода атомов дейтерия на поверхность и неравновесной десорбции молекул D_2 .

При прочих равных условиях у образцов Pd, Nb с развитой поверхностью плотность потока неравновесно выходящих молекул D_2 выше, чем у образцов с относительно гладкой поверхностью.

Различие в скорости неравновесного выхода дейтерия из металлов при низких и высоких температурах можно объяснить сильно неравномерным распределением дейтерия по глубине, особенно ярко выраженным при низких температурах металлов. В этом случае при постоянной энергии электронного пучка и разных токах пучка металлы возбуждаются примерно на равную глубину и при низких температурах значителен выход дейтерия из сильно обогащенного приповерхностного слоя.

В зависимости скорости выхода дейтерия от энергии при низких температурах насыщенного металла электронный пучок поглощается в основном там, где нет больших концентраций дейтерия (сильный приповерхностный градиент концентраций). С повышением температуры дейтерий расплывается по объему металла и выход дейтерия в зависимости от энергии пучка увеличивается.

Все эффекты неравновесного выхода дейтерия выражены сильнее при высоких концентрациях введенного дейтерия, так как это приводит к увеличению частоты колебаний в дейтериевой подсистеме металла и усиливает проявление коллективных эффектов в водородной (дейтериевой) подсистеме (гл. 6).

4.4. Неравновесная миграция дейтерия сквозь металлы.

Исследования *in situ*

4.4.1. Установка для исследований *in situ*

Изучение процессов стимулированного выхода водорода и дейтерия из металлов под действием облучения выполнялось на образцах, предварительно насыщенных в процессе электролиза в щелочных электролитах: 0,1 N раствор LiOD в тяжелой воде и смеси $H_2O + D_2O$. В используемом ранее методе существенным негативным моментом является разделение этапов 1-насыщения металлов водородом (дейтерием) в электролитической ячейке и 2-стимуляции выхода водорода (дейтерия)

из металла под действием электронного пучка или рентгеновского излучения в вакуумной камере, сочлененной с источником излучения и масс-спектрометром.

Насыщение образца в электролитической ячейке, изъятие его в атмосферу, установление насыщенного атомами H, D металла в вакуумную ячейку неизбежно сопровождается неконтролируемой адсорбцией на исследуемом образце частиц газовой атмосферы и образованием на поверхности изучаемого материала пленок сложного состава.

Помимо этого, вакуумная откачка ячейки с насыщенным водородом (дейтерием) металлическим образцом может приводить к неконтролируемому удалению части введенного водорода (дейтерия) из исследуемого материала.

Изучение неравновесного выхода водорода из металлов при облучении дает в любом случае сведения о выходе водорода лишь с поверхности и только опосредованно о прохождении водорода сквозь объем металла. Вместе с тем сам факт водородной проницаемости материалов представляет несомненный интерес.

Для решения перечисленных выше проблем, возникающих в стандартной методике изучения процессов неравновесной миграции и выхода водорода и дейтерия из металлов, применена ячейка для электролитического насыщения металлов атомами H и D с выходом атомов H, D непосредственно в измерительную вакуумную камеру (рис. 4.22). При необходимости выход атомов H, D мог стимулироваться ускоренными электронами ($E = 1 \div 100$ кэВ, $j_e = 1 \div 150$ мкА/см²) или рентгеновским излучением ($E_x = 1,0 \div 100$ кэВ, $j_x = 10^{13-15}$ квант/(см²·с)). Ячейка (рис. 4.22) выполнена на фланце из нержавеющей стали. На фланце размещены стакан для электролиза из оргстекла (фторопласта или нержавеющей стали); устройство для измерения тока пучка и получения тормозного рентгеновского излучения; система вакуумных тоководов а также термодатчики, расположенные в вакуумной ячейке и электролите. Для охлаждения электролита использован проточный холодильник из нержавеющей стали.

В стакане для электролиза размещается сменный металлический образец, являющийся катодным электродом, второй электрод расположен непосредственно в электролите напротив электрода в стакане.

Разработанная и изготовленная ячейка позволяет непосредственно наблюдать электролитическое насыщение металлических образцов водородом (дейтерием), прохождение водорода (дейтерия) сквозь металл и выход водорода (дейтерия) в вакуум.

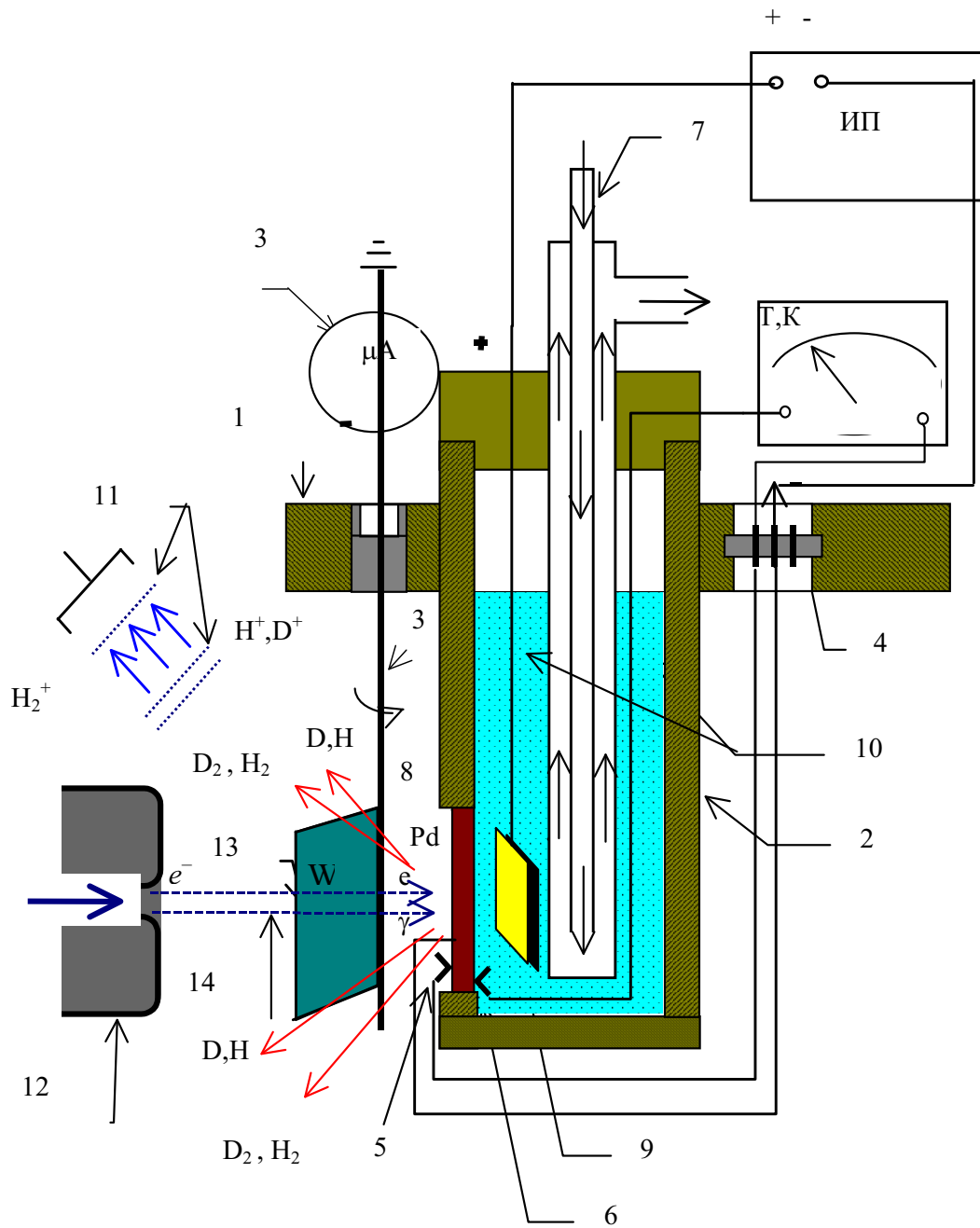


Рис. 4.22. Схема ячейки для изучения *in situ* процессов неравновесной миграции водорода и дейтерия в металлах:
 1 – фланец; 2 – стакан для электролиза; 3 – устройство для измерения тока электронного пучка и генерации рентгеновского излучения; 4 – вакуумные токовводы;
 5, 6 – термопары; 7 – проточный холодильник; 8 – исследуемый образец;
 9 – платиновый электрод; 10 – электролит; 11 – масс-спектрометр;
 12 – электронная пушка; 13 – вольфрамовая фольга; 14 – электронный пучок;
 15 – источник питания электролизера

Прохождение и выход водорода (дейтерия) в вакуум может стимулироваться электронным пучком и рентгеновским излучением. Регистрация атомов H и D осуществляется времяпролетным масс-спектрометром. В качестве насыщаемых образцов использован Pd толщиной 0,1 мм; Ti толщиной 0,05 мм; Mo толщиной 0,1 мм.

Пучок электронов от пушки может направляться и фокусироваться на насыщаемом образце или преобразовываться в пучок рентгеновского излучения после прохождения вольфрамовой пластинки, разворачиваемой поперек траектории электронного пучка.

В новой ячейке возможна быстрая смена щелочного электролита LiOD на кислотный H₂SO₄, приготовленный на основе тяжелой (D₂O) или обычной (H₂O) воды, или смеси D₂O и H₂O. Это важно при изучении стимулирующего действия возбужденной внутренней атмосферы легких атомов на процесс неравновесной диффузии примесей в металлах.

4.4.2. Проницаемость металла в системе *in situ*: электролит–металл–вакуум при стимуляции электронами в допороговой области

После размещения металлической фольги в уплотнении плексиглазового стакана (см. рис. 4.20) и включении тока в цепи Pt положительный электрод Pd-окошко (второй – отрицательный электрод) мгновенного выхода дейтерия в вакуумную ячейку не наблюдается. Выход дейтерия становится заметным через 1 ч для образцов Ti толщиной 0,05 мм, через 30 мин для образцов Mo толщиной 0,1 мм и через 1 мин для образцов Pd толщиной 0,1 мм, при плотности тока электролиза ~ 200 мА/см² в щелочном 0,1N LiOD электролите на основе D₂O и температуре электролита 40 °С. Это соответствует коэффициентам диффузии $7 \cdot 10^{-9}$ см²/с (D–Ti), $5 \cdot 10^{-8}$ см²/с (D–Mo), $2 \cdot 10^{-6}$ см²/с (D–Pd) при 40 °С.

Для Pd нарастание плотности потока атомов D через Pd при различных плотностях тока электролиза и выход на насыщение происходит примерно за 6 мин. Это время тем меньше, чем меньше плотность тока электролиза. На рис. 4.23 показана зависимость увеличения плотности потока дейтерия через Pd от тока электролиза $I(D)$ (кривая 1) и приращение плотности потока дейтерия $\Delta I(D) = I(D, j_e = 40 \text{ мкА}) - I(D, j_e = 0 \text{ мкА})$ при включении электронного пучка, воздействующего на поверхность Pd с током 40 мкА и энергией 50 кэВ (кривая 2). Кривые 1, 2 на рис. 4.23 растут сверхлинейно с током электролиза.

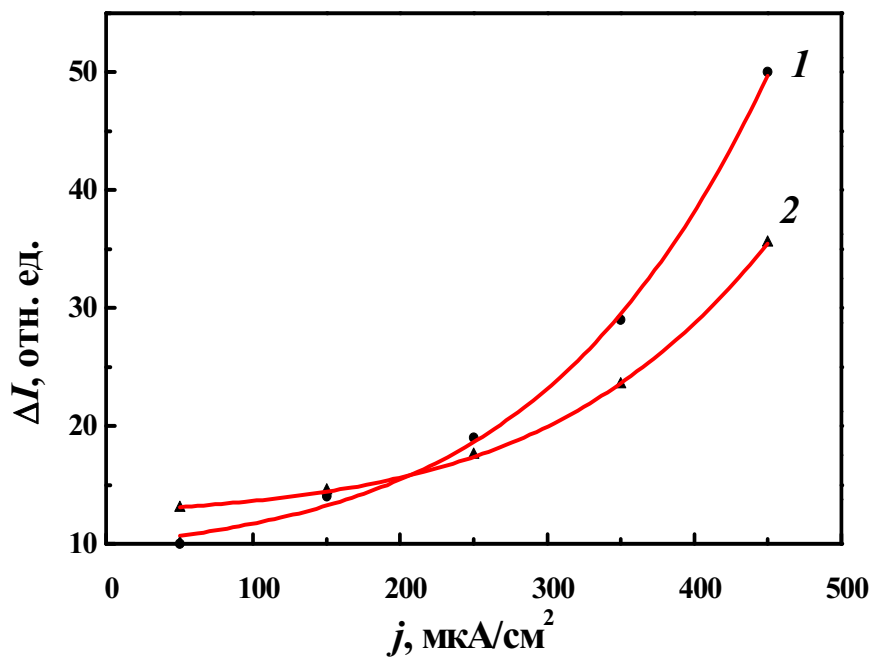


Рис. 4.23. Плотности потока дейтерия I сквозь палладий при выключенном электронном пучке (1). Абсолютное приращение плотности потока дейтерия ΔI при включенном электронном пучке (2). Электролит щелочной

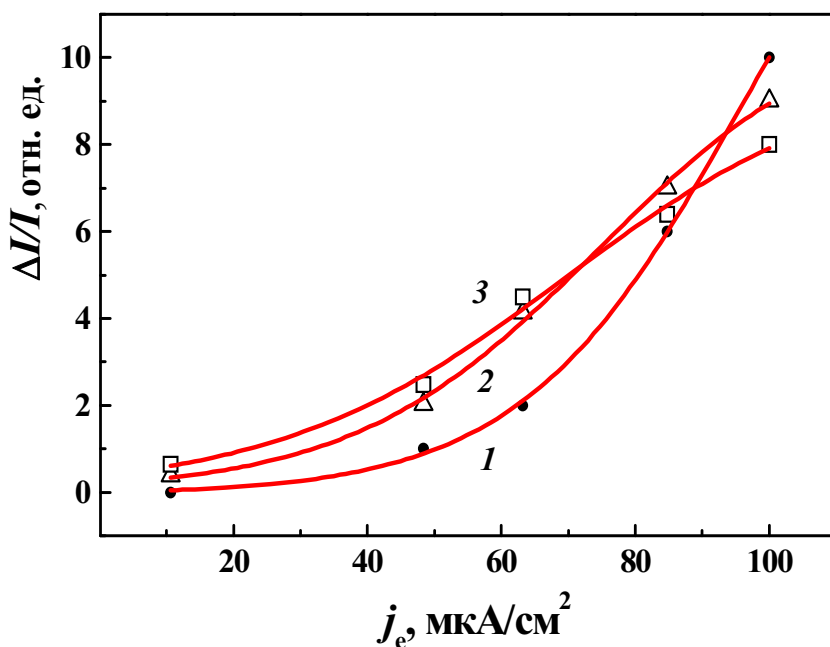


Рис. 4.24. Относительное приращение плотности потока дейтерия сквозь Pd в зависимости от плотности тока пучка электронов ($E = 50$ кэВ) при различной плотности тока электролиза: 1 – $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$; 2 – $250 \text{ mA}/\text{cm}^2$; 3 – $350 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Щелочной электролит

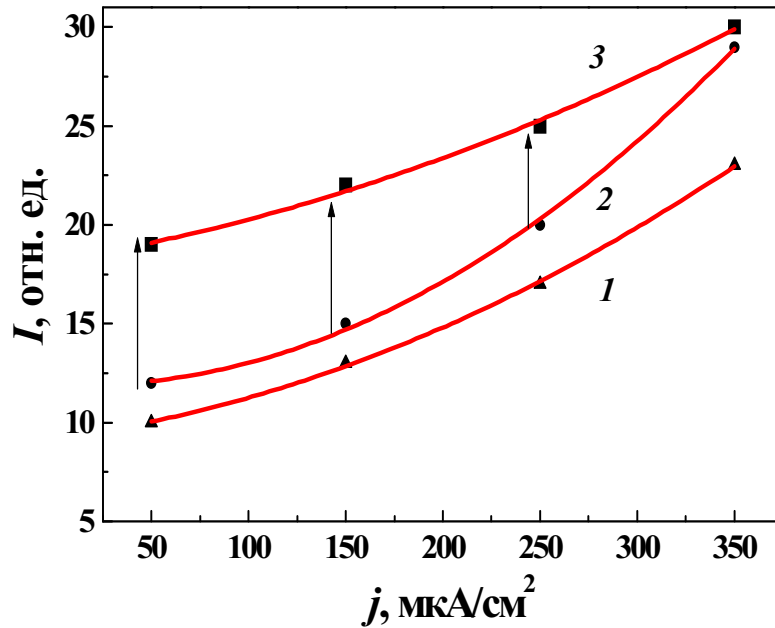


Рис. 4.25. Приращение плотности потока дейтерия сквозь Pd при выключении тока электролиза – переход с кривой 2 на кривую 3:
 1 – выход дейтерия при отсутствии электронной стимуляции;
 2 – выход дейтерия при стимуляции электронным пучком $j_e = 40 \text{ мкА}/\text{см}^2$;
 3 – приращение выхода дейтерия при электронной стимуляции и выключении электролиза в ячейке. Щелочной электролит

Относительное приращение плотности потока дейтерия через Pd от плотности тока электронного пучка $\Delta I(D, j_e)/I(D, 0)$ при различной плотности тока электролиза показано на рис. 4.24. Зависимость $\Delta I/I$ от j_e сверхлинейна: относительное приращение плотности потока дейтерия достигает в щелочном электролите 100 % при плотности тока электролиза $50 \text{ мА}/\text{см}^2$ и $j_e = 100 \text{ мкА}$ ($E_e = 50 \text{ кэВ}$).

Приращение стимулированной электронным пучком плотности потока дейтерия, выходящего из Pd, при прекращении электролиза в ячейке тем больше, чем меньше ток электролиза (см. рис. 4.25, кривые 2 и 3). Возможно, это связано с уменьшением удерживающего потенциала (отрицательного) при выключении тока в цепи электродов $\text{Pt}^+ - \text{Pd}^-$ (щелочной электролит).

Если прекратить электролиз, но стимулировать выход дейтерия электронами, скорость выхода дейтерия из Pd достаточно медленно ($\sim t^{-1/2}$) спадает со временем (см. рис. 4.26).

Электролитическое насыщение Pd в 0,1 N растворе LiOD в D_2O сопровождается образованием на поверхности Pd темной пленки со стороны электролита, в состав которой входят преимущественно C, CH_3 , CDH, CH_4 , O, OH, OD, CO, COH, COD и O_2 .

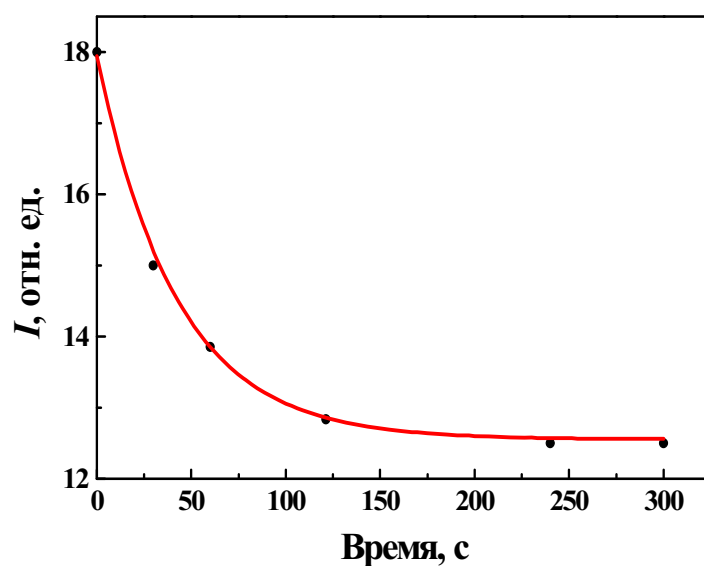


Рис. 4.26. Спад плотности потока через палладий при выключении тока электролиза и включенном электронном пучке ($j_e = 50 \text{ мкА/см}^2$, $E = 50 \text{ кэВ}$). Щелочной электролит

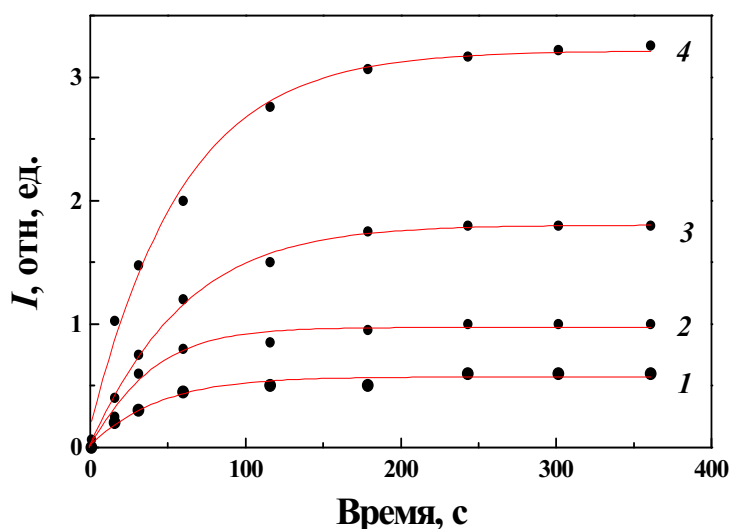


Рис. 4.27. Кинетические кривые нарастания плотности потока дейтерия, проходящего сквозь Pd, при различной плотности тока электролиза: 1 – 500; 2 – 700; 3 – 900; 4 – 1000 мА/см^2 . Кислотный электролит

Примерно через 1,5–2 ч работы в щелочном электролите 0,1 N LiOD в D_2O с вакуумной стороны Pd наблюдается выход Li. Прохождение Li через Pd идет с коэффициентом диффузии, примерно равным $D_{\text{Li-Pd}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Этот коэффициент диффузии определен при $T \approx 330 \text{ К}$ и токе электронного пучка $I \approx 60 \text{ мкА}$ ($E = 50 \text{ кэВ}$).

Измерения по прохождению дейтерия через Pd при электролизе и ускорение данного процесса при облучении выполнено и в кислотном электролите (0,05 N-раствор H₂SO₄ в D₂O).

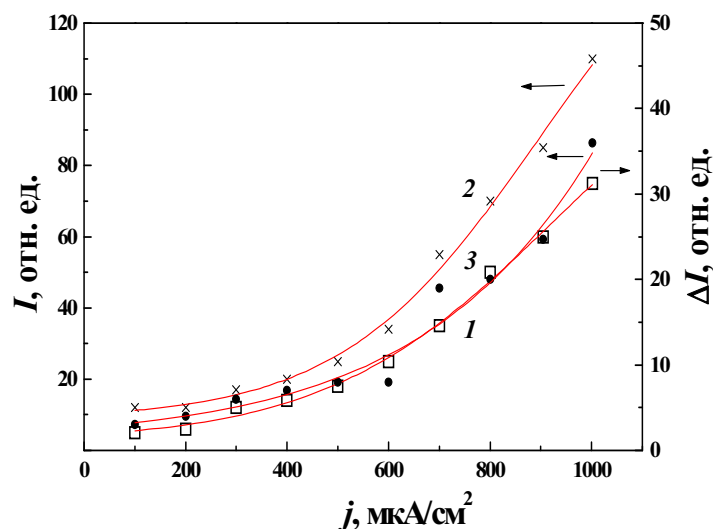


Рис. 4.28. Зависимость плотности потока дейтерия I сквозь Pd от плотности тока электролиза в отсутствие электронной стимуляции (1) и при стимуляции электронами ($j_e = 30 \text{ мкА/см}^2$, $E = 50 \text{ кэВ}$) (2), абсолютное приращение плотности потока дейтерия сквозь Pd при включенном электронном пучке (3). Кислотный электролит

На рис. 4.27 представлены кинетические кривые нарастания плотности потока дейтерия через палладий при различной плотности тока электролиза. Время выхода на насыщение составляет от 2 до 6 мин и тем меньше, чем меньше плотность тока электролиза.

На рис. 4.28 приведены зависимости плотности потока дейтерия сквозь Pd в отсутствие тока электронов при различной плотности тока электролиза (кривая 1) и под действием электронного пучка с плотностью тока до 30 мкА/см^2 , $E = 50 \text{ кэВ}$ (кривая 2). Зависимость 3 соответствует абсолютному приращению плотности потока выхода дейтерия из Pd под действием пучка электронов: $\Delta I = I(D, j_e) - I(D, 0)$ – при постоянном токе электронного пучка. Абсолютное приращение выхода дейтерия сверхлинейно зависит от плотности тока электролиза.

На рис. 4.29 показано относительное приращение плотности потока выходящего дейтерия из Pd при различной плотности тока электролиза

$$\frac{\Delta I(D, j_e)}{I(D, 0)} = \frac{I(D, j_e) - I(D, 0)}{I(D, 0)}.$$

Относительное приращение практически не зависит от плотности тока электролиза.

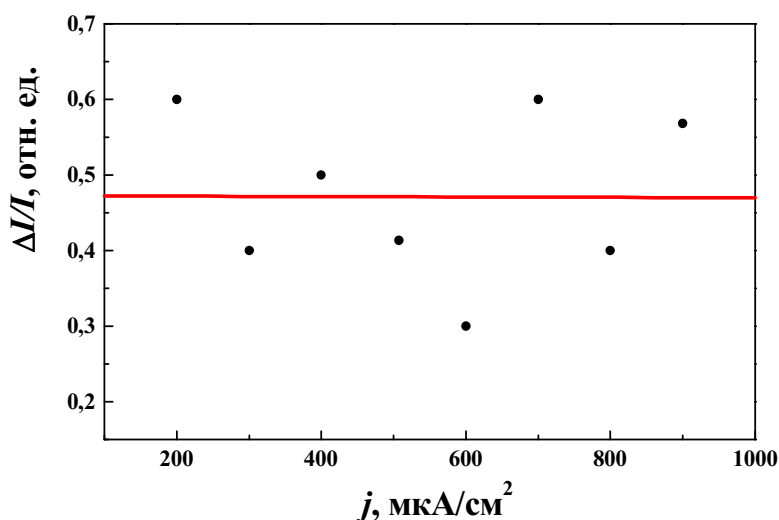


Рис. 4.29. Зависимость относительного приращения выхода дейтерия из Pd различной плотности тока электролиза ($j_e = 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $E = 50 \text{ кВ}$. Кислотный электролит)

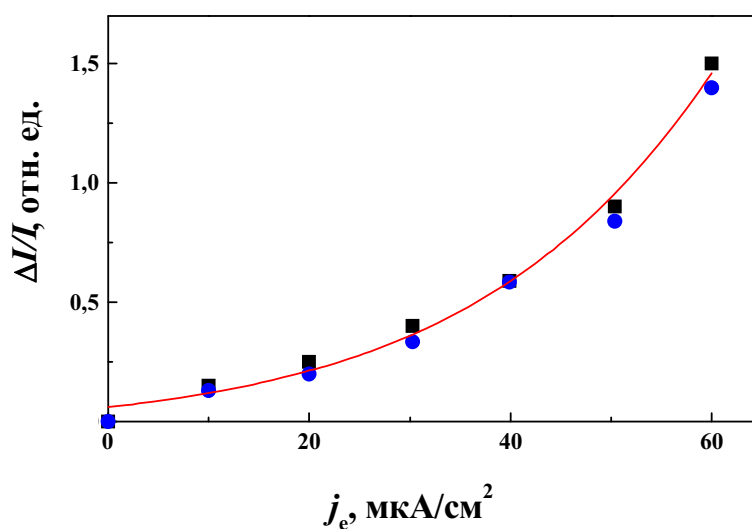


Рис. 4.30. Отсутствие гистерезиса в выходе дейтерия из Pd при увеличении (●) и уменьшении (■) тока электронов. Кислотный электролит

На рис. 4.30 изображены зависимости выхода дейтерия от плотности тока электронов, полученные при увеличении и уменьшении плотности тока электронов. В зависимостях отсутствует гистерезис.

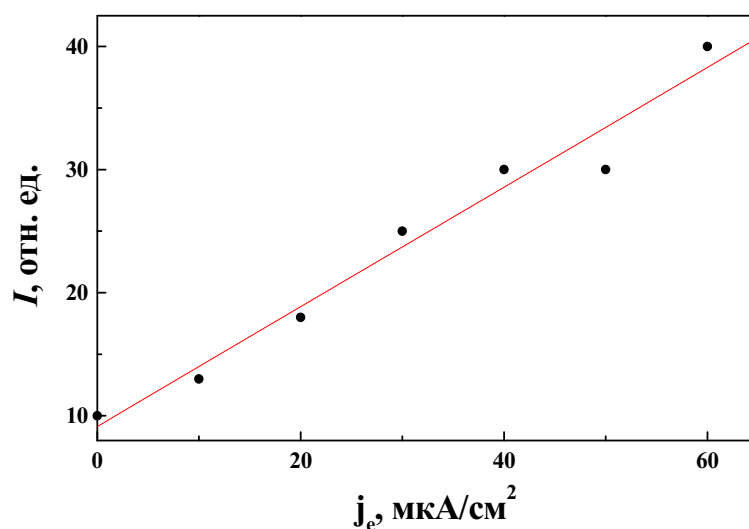


Рис. 4.31. Относительное приращение плотности потока выходящего дейтерия из Pd при различной плотности тока электронного пучка и двух значениях плотности тока электролиза: (●) – 500, (■) – 800 мА/см². Кислотный электролит

На рис. 4.31 приведены относительные приращения плотности потока выходящего дейтерия – при различной плотности тока электронного пучка ($0 \leq j_e \leq 60$ мкА) и двух значениях плотности тока электролиза 500 и 800 мА/см². Относительное приращение сверхлинейно растет от уровня возбуждения электронами и не зависит от тока электролиза. Температура электролита и Pd мембраны поддерживается постоянной. Если уменьшить ток электролиза до нуля, то зависимость плотности потока выходящего дейтерия от тока электронного пучка становится линейной (рис. 4.32). Если после проведения электролитического насыщения Pd дейтерием перейти к нулевому току электролиза и включить пучок электронов ($I = 60$ мкА, $E = 50$ кэВ), то интенсивность линий дейтерия спадает линейно со временем, при $t > 30$ мин, линия D, практически исчезает, продолжая асимптотически приближаться к нулю (рис. 4.33).

Отметим, что в кислотном электролите абсолютный выход дейтерия из Pd выше, чем в щелочном электролите, примерно в три раза. Относительное приращение скорости выхода дейтерия из Pd при воздействии электронного пучка $j_e = 40$ мкА при использовании кислотного электролита в два раза выше, чем в щелочном (примерно 60 и 30 %). Этот результат также отражает проявление коллективных эффектов во внутренней водородной атмосфере при возбуждении.

Полученные результаты по прохождению дейтерия и водорода сквозь металлы при облучении *in situ* говорят о том, что видимо, не

происходит перенасыщения и запасания большого количества водорода и дейтерия во всем объеме металла.

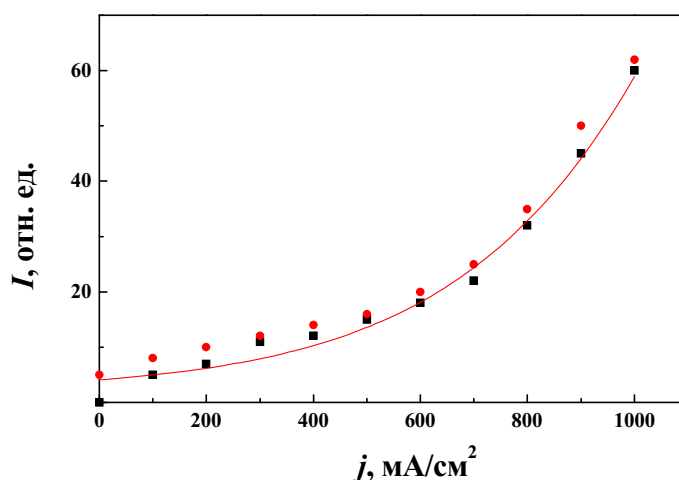


Рис. 4.32. Зависимость плотности потока дейтерия, выходящего из Pd, при нулевом токе электролиза и стимуляции выхода дейтерия электронным пучком ($j_e = 60 \text{ мкА/см}^2$, $E = 50 \text{ кэВ}$). Кислотный электролит

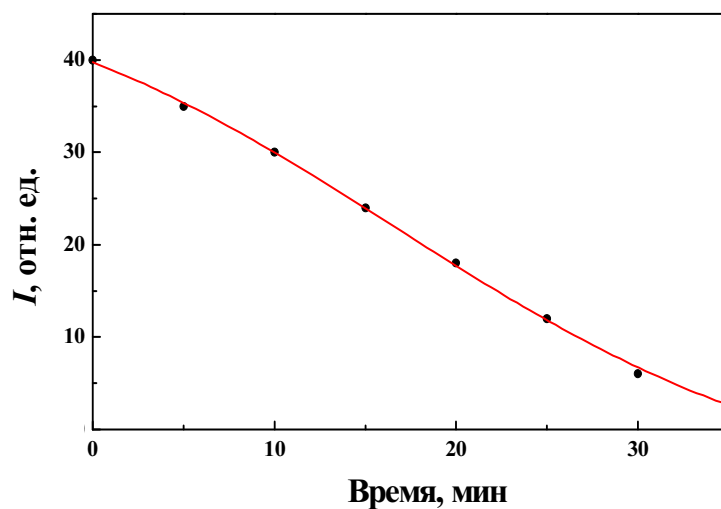


Рис. 4.33. Спад плотности потока дейтерия из Pd при выключении тока электролиза и стимуляции выхода дейтерия электронным пучком ($j_e = 600 \text{ мкА/см}^2$, $E = 50 \text{ кэВ}$). Кислотный электролит

Запасание и выход водорода (дейтерия) при облучении с поверхности, контактировавшей с электролитом много больше, чем с поверхности, ненасыщавшейся водородом и дейтерием при электролизе – поверхности выходящей в вакуум. Этот важнейший результат можно объяснить высокой подвижностью водорода и дейтерия (протонов и дейтронов) в объеме металла и существованием особых гетероструктур в

приповерхностной области, находившейся в контакте с электролитом. Гетероструктуры представляют собой микропузырьковые и полислоистые образования, развивающиеся при контакте металла с электролитом в процессе электролиза.

Разработанная и созданная нами новая измерительная ячейка позволила предложить новый надежный и простой способ изучения водородной проницаемости материалов и измерения коэффициентов диффузии водорода и дейтерия сквозь металлы как в равновесных условиях, так и под действием излучения. Помимо водорода и дейтерия можно измерять коэффициенты диффузии сквозь металлы и для других элементов. Причем диффузию этих элементов можно стимулировать как излучением, так и неравновесной водородной атмосферой. В частности нами показано, что коэффициент диффузии дейтерия сквозь Pd увеличивается в несколько раз под действием пучка электронов (см. рис. 4.25, 4.28).

Реализованная экспериментально новая установка подтвердила выдвинутую гипотезу о неравновесном возбуждении внутренней водородной атмосферы металлов при облучении. Было экспериментально показано, что наблюдается практически мгновенное приращение выхода дейтерия из металлов при включении электронного пучка (см. рис. 4.25) в условиях термостатированной мембраны Pd и других металлов.

4.5. Выход водорода и дейтерия из палладия под действием рентгеновского излучения

Изучение неравновесного выхода водорода и дейтерия из металлов при облучении электронами показало эффективность этого вида стимуляции. Так, облучение палладия, насыщенного водородом и дейтерием, увеличивает в тридцать раз скорость выхода водорода и дейтерия по сравнению с термически равновесным при одинаковых температурах образца [15]. Заметных изотопных эффектов в выходе водорода и дейтерия из металлов при облучении электронами нами не обнаружено.

Облучение электронами может непосредственно возбуждать водородную (дейтериевую) подсистему металлов, стимулировать неравновесную диффузию и нейтрализацию водорода (дейтерия) при его выходе из объема на поверхность металла и являться причиной неравновесной десорбции водорода (дейтерия) с поверхности.

Поскольку облучение электронами ($E = 10 \div 100$ кэВ, $I = 1 \div 10$ мкА) сопровождается генерацией тормозного излучения, то трудно разделить вклад непосредственно электронов и вторичной, тормозной компоненты на водородную подсистему металлов.

В целях детализации особенностей различных видов воздействия излучения на водородную подсистему металлов были проведены эксперименты по стимуляции выхода водорода и дейтерия из металлов рентгеновским излучением. Эксперимент выполнен на высоковакуумной установке, описанной в п. 4.2.

Пучок электронов с энергией от 10 до 100 кэВ и током от 1 до 200 мкА формировался электронной пушкой с накальным катодом. Наблюдения за фокусировкой и перемещением электронного пучка осуществляли с помощью катодолюминесцентного экрана.

Рентгеновское излучение генерировалось при торможении пучка электронов вольфрамовой фольгой ($d < 0,3$ мм). Фольгу размещали на расстоянии 5–10 мм от облучаемого образца. За рентгеновским излучением наблюдали при помощи рентгенолюминофора.

Первичную стимуляцию выхода H_2 , DH , D_2 из палладия осуществлялась расфокусированным электронным пучком диаметром 10–12 мм с энергией $E = 50$ кэВ и током 10–15 мкА. Температура палладия в месте воздействия электронного пучка не превышала 40–60 °С. Облучение электронами сопровождалось интенсивным выходом водорода и дейтерия из Pd. Скорость равновесного выхода водорода и дейтерия из Pd при температуре < 40–60 °С на порядок ниже.

По достижении максимальной скорости выхода H_2 , DH , D_2 из Pd электронный пучок перекрывался вольфрамовой фольгой. Перекрытие электронного пучка, воздействовавшего на палладий, сопровождалось спадом интенсивности линий H_2 , DH , D_2 с постоянной времени релаксации ~ 1 с (рис. 4.34). Через 3–5 с после перекрытия электронного пучка на Pd ток пучка, воздействующего на вольфрамовую фольгу увеличился от 10–15 до 100–150 мкА, соответственно, увеличивалась интенсивность воздействия рентгеновского излучения на образец палладия, насыщенного водородом и дейтерием.

Увеличение интенсивности рентгеновской стимуляции Pd(D,H) на порядок сопровождается ускорением (примерно на порядок) скорости спада интенсивности линий DH , D_2 . Интенсивность выхода линии H_2 в первый момент возрастает примерно в 1,5–2,5 раза, а затем (через 0,4–0,6 с) убывает примерно с той же скоростью, что и линии DH , D_2 (рис. 4.35).

Через 1–2 с спад интенсивности линий DH и D_2 , H_2 достигает минимума, а затем начинается их относительно медленный рост с выходом на стационар (см. рис. 4.35). Подобным же образом ведут себя интенсивности линий H_2 , DH и D_2 при их рентгеновской стимуляции в ходе равновесного выхода из Pd (рис. 4.36) D^0 связей, который уменьшается

по мере ускоренной десорбции и ухода HD и D₂ из приповерхностной области.

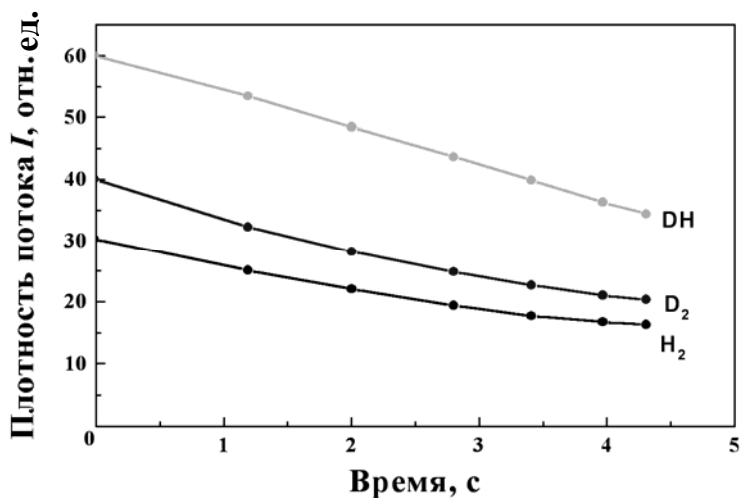


Рис. 4.34. Затухание интенсивностей линий выхода H₂, HD, D₂ после прекращения возбуждения Pd электронным пучком $I = 12$ мкА, $E = 70$ кэВ

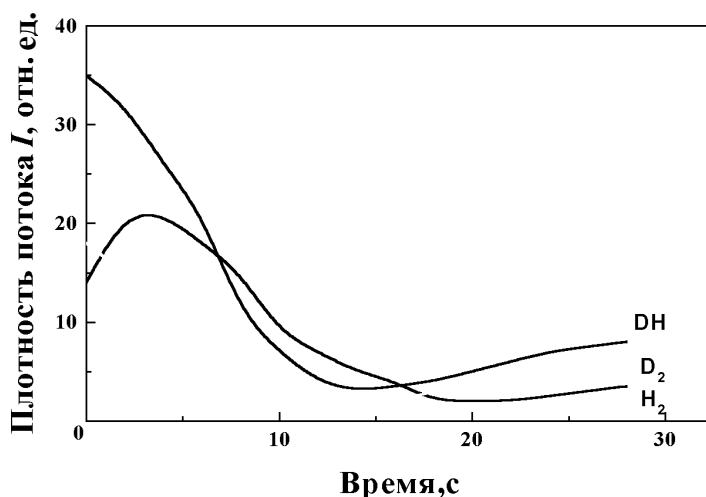


Рис. 4.35. Выход H₂, HD, D₂ из Pd при стимуляции рентгеновским излучением ($E = 70$ кэВ, $j_x = 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹)

Повторное нарастание интенсивности выхода H₂, HD, D₂ через 1,5–2 с после начала воздействия рентгеновского излучения можно объяснить воздействием на водородную подсистему Pd вторичных электронов, но на много меньшей интенсивностью по сравнению с непосредственным облучением электронами.

Стимуляция выхода H₂ из Pd рентгеновским излучением наблюдается и без предварительного возбуждения Pd электронами (рис. 4.36). В этом случае происходит нарастание выхода H₂ до максимального зна-

чения примерно за 0,6 с (см. рис. 4.36) и последующий спад. Линии DH и D₂ в течение $\Delta t = 1,4$ с убывают.

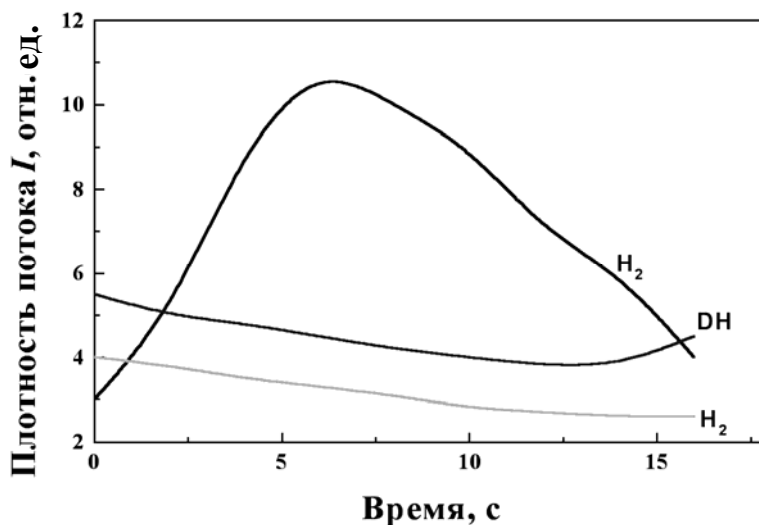


Рис. 4.36. Стимуляция выхода H₂, HD, D₂ из Pd рентгеновским излучением без предварительной стимуляции образца электронным пучком ($E = 70$ кэВ, $j_x = 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹)

Начиная с момента $\Delta t > 1,4$ с, когда перекачка энергии со связей DH и D₂ на связи H₂ в приповерхностной области становится уже неэффективной, интенсивность линий DH, D₂ начинает нарастать. И в этой схеме опыта возможна стимуляция неравновесной десорбции HD, D₂ из приповерхностной области и с поверхности Pd, с одновременной перекачкой энергии с относительно быстро релаксирующих HD^v, D₂^v связей к медленно затухающим (H–H)^v связям, на фоне общего истощения приповерхностного слоя и поверхности от введенного водорода и дейтерия при относительно слабом возбуждении объема образца рентгеновским излучением.

4.6. Заключение

Проведенные исследования показывают, что воздействие ионизирующего излучения (рентгеновского, γ -квантов, электронов, ускоренных ионов) на металлы и сплавы при комнатной температуре вызывает интенсивную миграцию, ускоренную диффузию и выход водорода и его изотопов. Характерные особенности этого явления следующие: радиационно-стимулированная миграция и выход водорода обусловлены возбуждением электронной подсистемы с последующей передачей энергии ядерной подсистеме. (Процесс наблюдается при энергиях как выше, так и ниже порога образования дефектов).

Важным вопросом, на который необходимо ответить при разработке феноменологической модели, является, каким образом энергия ионизирующего излучения передается ядрам водорода. Дело в том, что ионизирующее излучение ниже порога образования дефектов теряет свою энергию в твердом теле на ионизацию и возбуждение атомов. Время жизни таких состояний в металлах составляет 10^{-13} – 10^{-14} с, что затрудняет передачу энергии ядерной подсистеме.

Согласно развиваемым нами представлениям [13, 17] механизм ускоренного выхода водорода (дейтерия) из металлов под действием ионизирующего излучения обусловлен аккумулятивными свойствами водородной (дейтериевой) атмосферы.

В этих условиях диффузия протонов водорода и других примесей становится неравновесным процессом, стимулированным внутренней водородной (дейтериевой) атмосферой, возбуждаемой внешним излучением; в отличие от электронной подсистемы металлов водородная подсистема способна сохранять подведенную энергию достаточно долгое время, необходимое для стимуляции процессов ускоренной диффузии. Условия неравновесного выхода водорода (дейтерия) под действием излучения определяются концентрацией и коллективными свойствами внутренней возбуждаемой атмосферы. Поэтому эффекты, связанные с неравновесным выходом водорода (дейтерия), должны нелинейно возрастать с увеличением тока пучка (см. рис. 4.24) и с концентрацией введенного водорода (дейтерия) (см. рис. 4.23). Имеется предельная концентрация водорода, выше которой проявляются коллективные эффекты при возбуждении электронной подсистемы, связанной с атомами водорода. Этот экспериментальный факт подтверждает наличие в металлах водородной атмосферы, способной аккумулировать подведенную извне энергию.

О нарушении термического равновесия между водородной (дейтериевой) атмосферой и кристаллической решеткой металлов свидетельствуют и эксперименты по термостимулированному выходу водорода с облучением и без облучения (см. рис. 4.8). В случае одновременного разогрева образца и его облучения, максимум скорости выхода водорода в режиме линейного нагрева заметно смещен в низкотемпературную область. Это смещение достигает $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ у нержавеющей стали, $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ – Nb и $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ – Pd.

Водород эвакуируется из металлов и сплавов при облучении площади намного меньшей, чем весь образец. Причем ускоренный выход дейтерия проявляется тем сильнее, чем выше, в области воздействия пучка, концентрация введенного дейтерия. Этот экспериментальный факт подтверждает не только участие коллективных процессов в ускорении диффузии и выхода водорода (дейтерия) из металлов, но и

уменьшение потенциального барьера на пути выхода H_2 и D_2 из объема под действием излучения.

Возбуждение рентгеновским излучением палладия, насыщенного водородом и дейтерием, сопровождается относительно слабым по сравнению с электронами возбуждением внутренней водородно-дейтериевой атмосферы. Рентгеновское излучение достаточно эффективно стимулирует неравновесную десорбцию H_2 , HD, D_2 из приповерхностной области и с поверхности. При стимуляции выхода H_2 , HD, D_2 из Pd рентгеном, по нашему мнению, проявляются эффекты перекачки энергии колебательного возбуждения с быстро затухающих относительно «низкочастотных» связей $(H-D)^v$, $(D-D)^v$ на высокочастотные, медленно затухающие связи $(H-H)^v$.

Глава 5

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛОВ НАСЫЩЕННЫХ ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА

5.1. Введение

В гл. 4 описаны эффекты низкотемпературной миграции и выхода изотопов водорода из металлов при облучении электронами [1–7]. Механизм низкотемпературного выхода водорода (гл. 7) связывается с возможностью неравновесного возбуждения в металлах внутренней водородной атмосферы [5, 6, 8] и уменьшением поверхностного потенциального барьера в процессах нейтрализации ионов H^+ , D^+ выходящих на поверхность из объема и десорбции молекул изотопов водорода с поверхности. Измерения выполнялись методами ядерной отдачи и масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрическая методика, обладая высокой чувствительностью, не позволяет ответить на некоторые принципиальные вопросы:

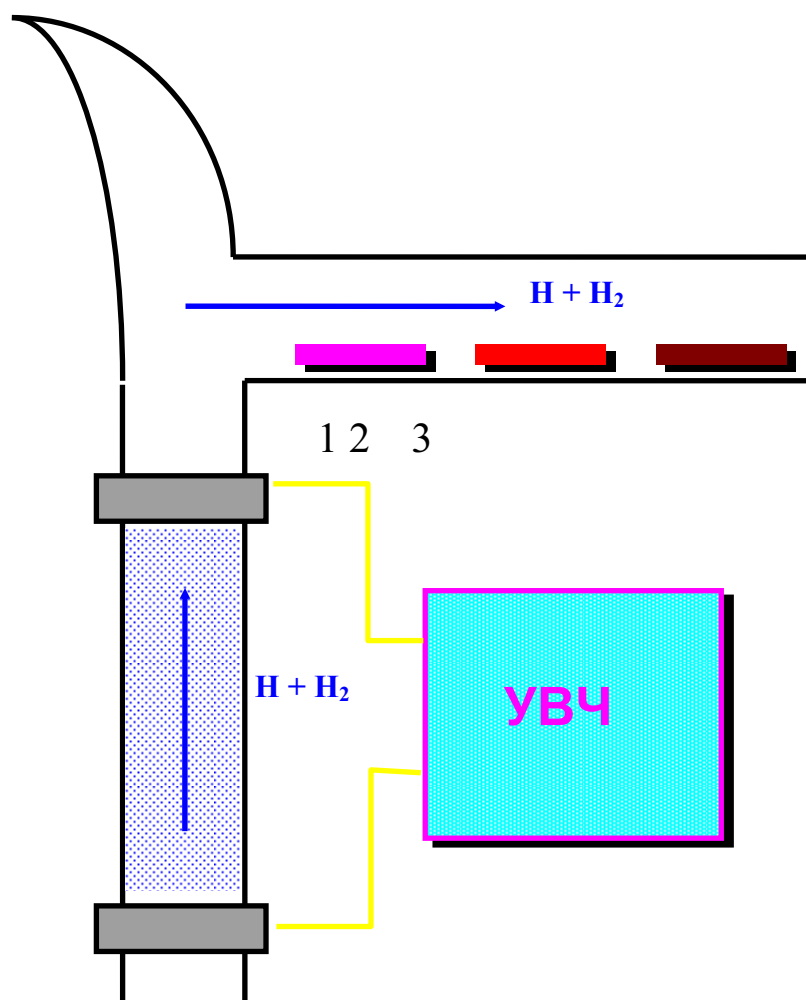
1. Выходит водород при локальном облучении со всей поверхности образца или из точки воздействия пучка?

2. Может ли при облучении из металлов выделяться атомарный водород?

Решение поставленных задач потребовало разработки способов визуализации в вакууме процессов выхода водорода [9]. Выход атомарного водорода из металлов при облучении позволяет помимо принципиально важных применений в радиационном катализе, генерации интенсивных атомарных пучков и пр. получить ответ на вопрос о распространении возбуждения в водородной подсистеме металла и путях выхода водорода из металла при облучении.

Неравновесный выход изотопов водорода из металлов включает стадию выхода атомов H и D на поверхность металлов, рекомбинацию атомов в молекулы H_2 , DH , D_2 , десорбцию атомов и молекул. Но известно, что даже термически равновесный нагрев металлов с адсорбционным слоем сопровождается эмиссией положительных ионов [10]. Естественно ожидать, что подвод к металлам, насыщенным водородом, энергии излучения приведет к возбуждению внутренней водородной атмосферы и может стимулировать неравновесную эмиссию положительных ионов H^+ , D^+ с поверхности металлов.

Наиболее ярких эффектов, характеризующих высокую степень неравновесности в водородной подсистеме, следует ожидать на металлах, обладающих высокой емкостью по отношению к водороду, Pd и Nb .



Исходный краситель



Обработанный в H_2



1



2



3

Обработанные в плазме $H+H_2$

Рис. 5.1. Красители, обработанные в УВЧ-плазме $H+H_2$

Для этих металлов важно установить возможную роль поверхностного потенциального барьера в реализации неравновесных атомарно-ионных процессов при облучении.

Снятия барьера на пути выхода атомов и ионов из металла удастся добиться простым способом – приводя металл, насыщенный изотопами водорода в контакт с ненасыщенным металлом.

Переход водорода при комнатных или более низких температурах из насыщенного изотопами водорода металла в ненасыщенный служит одним из доказательств проявления роли поверхностного барьера в неравновесных процессах выхода водорода из металлов при облучении, где наряду с коллективными свойствами водородной атмосферы, оказываются принципиально-важными и чисто энергетические соотношения уровня возбуждения водородной атмосферы и «работы выхода» – высоты запирающего барьера на пути выхода водорода в вакуум.

5.2. Неравновесный выход атомарного водорода из металлов при облучении

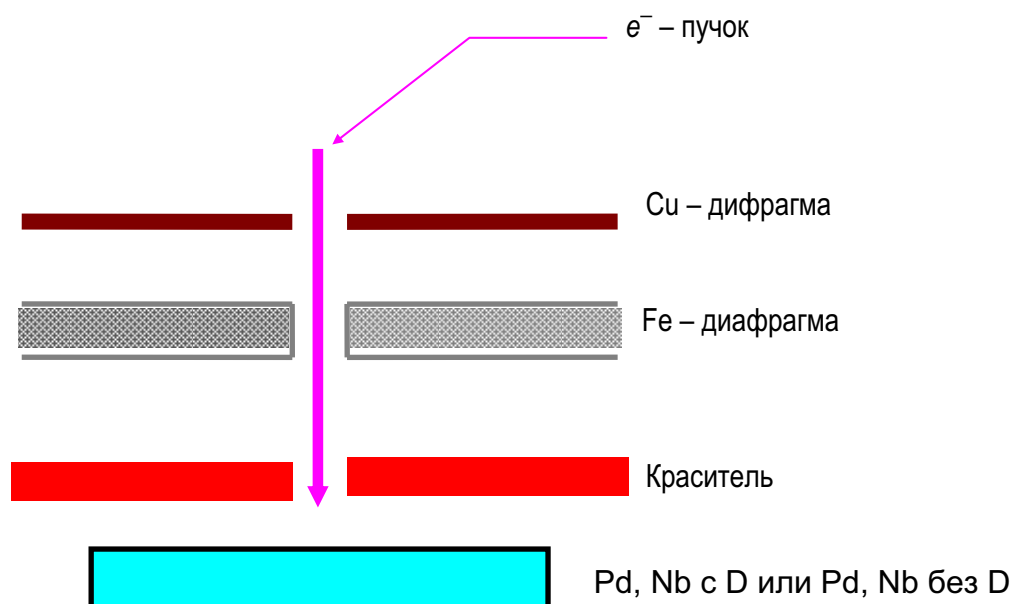
Выход атомов водорода из металлов при облучении [11] можно наблюдать, используя явления гетерогенной хемилюминесценции и эффект отбеливания некоторых видов органических красителей, нанесенных на каталитическую подложку [9]. Для того, чтобы избежать эффектов, связанных с рентгено- и катодолюминесцентным свечением, был выбран метод визуализации выхода атомов H, D с использованием нанесенных красителей.

На рис. 5.1 показана схема исходного опыта по отбеливанию красителя в водороде [9]. Атомарный водород получали в безэлектродном УВЧ-разряде. Атомарный водород эффективно отбеливает краситель, изменяя его цвет от красного до белого, в то время как молекулярный водород не оказывает влияния на цвет красителя. Отбеливание красителя тем заметнее, чем длительнее воздействие атомами водорода и больше их концентрация.

Краситель может изменять окраску и под действием тормозного излучения. Тормозное излучение со стороны пучка ослаблялось специальной конструкцией диафрагм. Диафрагма состояла из тонкой медной пластинки, за которой располагалась толстая железная пластина с отверстием (рис. 5.2). Значения массовых коэффициентов ослабления $\mu_m \cdot \text{см}^2/\text{г}$, железом для K_α и K_β – линий меди – относительно велики:

$^{302}(K_{\alpha 1}), ^{235}(K_{\beta 1})$. Линейный коэффициент ослабления равен $\mu = \mu_m \cdot \rho$, где $\rho = 8 \text{ г/см}^3$ – плотность железа ($\mu > 1800 \text{ см}^{-1}$). При толщине диафрагмы $h = 0,4 \text{ см}$ ослабление первичного потока рентгеновского излучения является практически полным:

$$I = I_0 e^{-\mu h}.$$



Cu – диафрагма



Fe – диафрагма

Рис. 5.2. Схема эксперимента



Исходный краситель

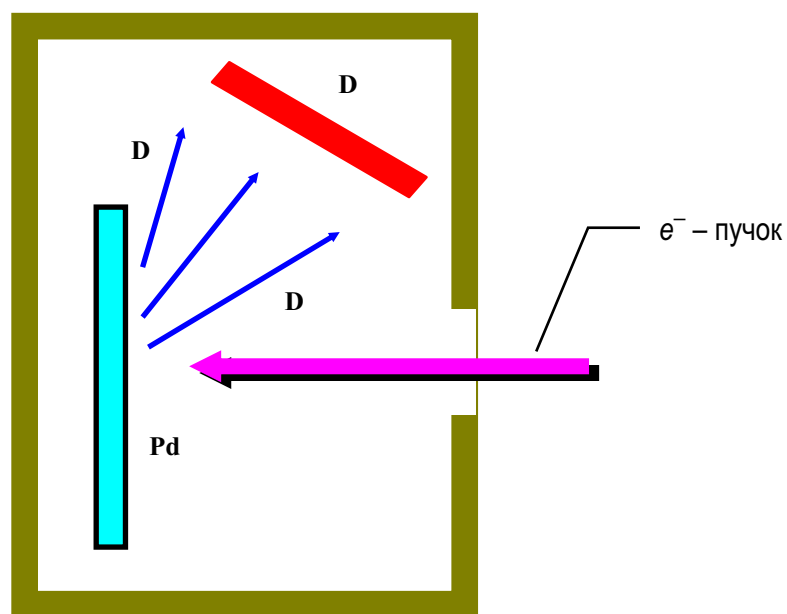


Облученный с Nb без D



Облученный с Nb+D

Рис. 5.3. Радиационный отжиг



a



б



в

Рис. 5.4. Тefлоновая ячейка для отбеливания красителя (а), исходный образец (б), краситель, обработанный атомами D в ячейке (в)

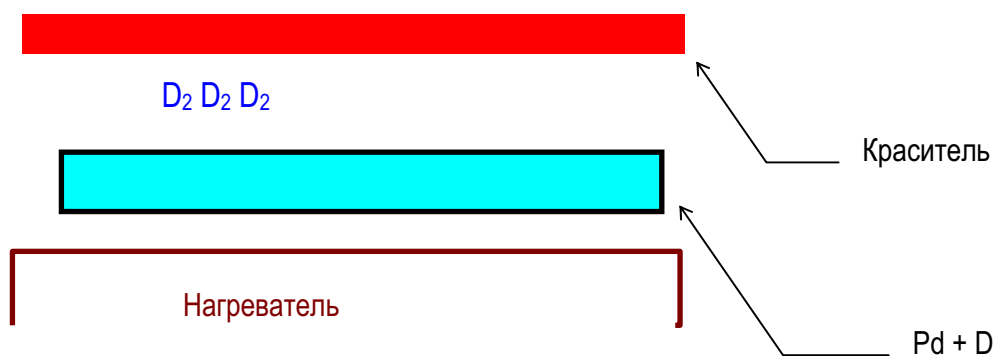


Рис. 5.5. Термостимуляция выхода D_2 без промежуточной диафрагмы

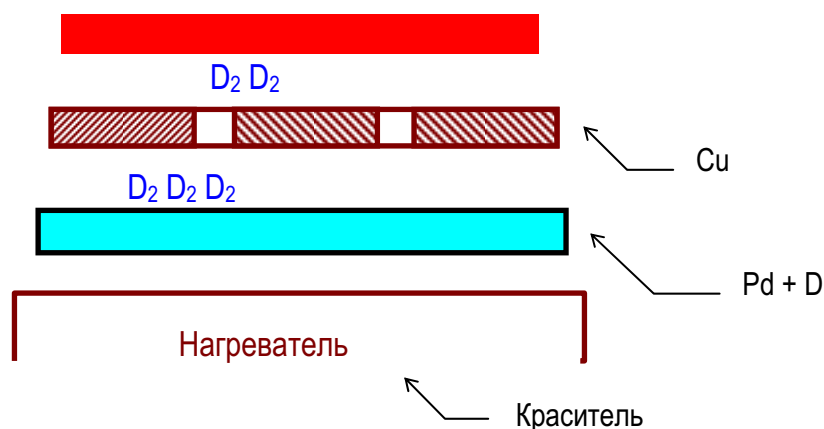


Рис. 5.6. Термостимуляция выхода D_2 с промежуточной диафрагмой

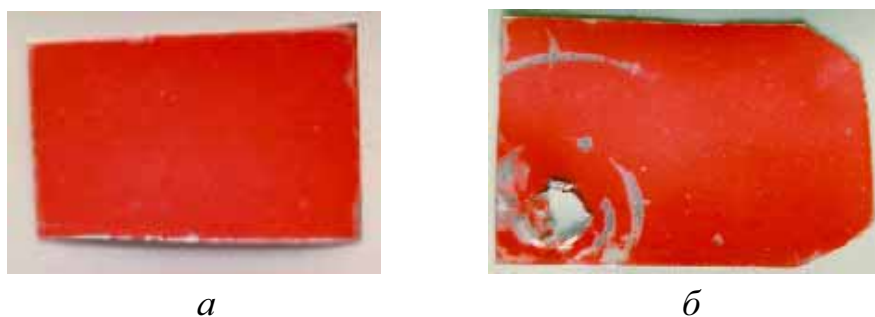


Рис. 5.7. Результат обработки исходного красителя (а) в молекулярном дейтериии (б)

Воздействие атомарного водорода обесцвечивает краситель и из красного он становится белым, а излучение придает красителю серовато-коричневый оттенок (рис. 5.3). Помимо этого, для исключения влияния облучения на краситель использовался фторопластовый сосуд. В сосуд помещали краситель, вне области действия пучка и рассеянного рентгеновского излучения (рис. 5.4). Скорость рекомбинации атомов водорода на тефлоне очень мала. Атомарный водород, выделяясь из металла, будет накапливаться в тефлоновом объеме и должен обесцвечивать краситель, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 5.4, б, в).

Краситель не отбеливается, если стимулировать выход водорода (дейтерия) из Pd нагревом образца (рис. 5.5). Термический нагрев образца, насыщенного водородом, до температуры 60–100 °С сопровождается интенсивным выходом молекулярного водорода. Но термически равновесный выход из Pd при $t = 60 \div 100$ °С атомарного водорода невозможен. Этот результат экспериментально подтверждается отсутствием отбеливания красителя, контактирующего с нагреваемым Pd, из ко-

торого идет интенсивный выход D_2 . Схема опыта имела в этом случае две модификации (см. рис. 5.5, 5.6). В первом случае (см. рис. 5.5) нагреваемый Pd непосредственно контактирует с нанесенным красителем, во втором (см. рис. 5.6) для усиления контраста между Pd и красителем размещается медная пластина с отверстиями. Но ни в первой, ни во второй схеме опыта отбеливания красителя при термостимулированном выходе водорода (дейтерия) не наблюдается (см. рис. 5.7).

В любой схеме опытов контакт равновесно выходящего из металлов водорода (дейтерия) не сопровождается отбеливанием красителей. В этом случае водород (дейтерий) десорбируется с поверхности почти исключительно в молекулярной форме. Ситуация принципиально изменяется, если стимулировать выход дейтерия из Pd электронным пучком. В простейшей схеме опыта (рис. 5.8) при контакте красителя с выделяющимся из Pd под действием электронного пучка дейтерием наблюдается интенсивное отбеливание красителя со стороны действия пучка и на много меньше у красителя, расположенного с обратной стороны Pd с некоторыми особенностями на границе образца (рис. 5.9).

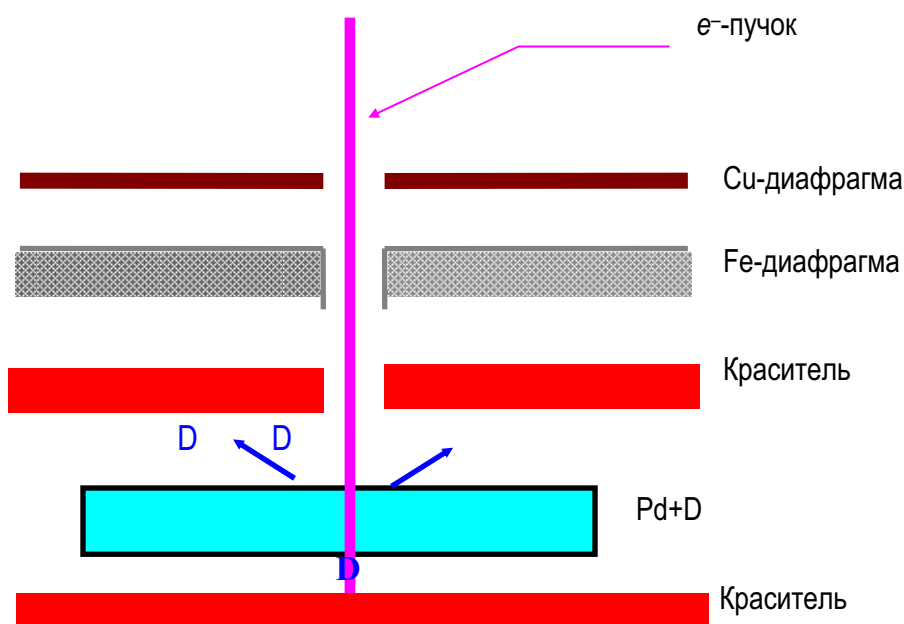


Рис. 5.8. Расположение диафрагм и красителей над и под образцом палладия при облучении электронным пучком

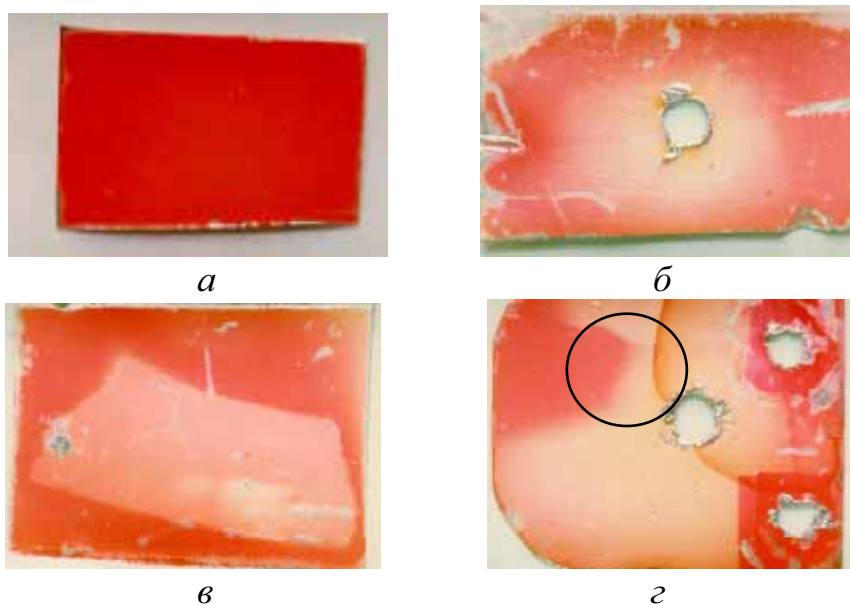


Рис. 5.9. Обработка красителя атомарным водородом, выходящим из Pd при облучении электронами:

а – исходный краситель; б – верхний краситель; в – нижний краситель (контраст искусственно усилен примерно в 10 раз); г – темный участок на отбеленной поверхности – участок, закрытый металлической сеткой (○)

Столь сильное отбеливание красителя, резко контрастирующее с результатом радиационного отжига, обусловлено выходом из Pd атомарного дейтерия. Если между Pd и красителем поместить металлическую пластину, то она получает теневое отображение на красителе в виде неотбеленного участка. Такой эффект связан, в частности, с гибелью атомов дейтерия на металлических поверхностях (рис. 5.9, г). Отбеливание красителя водородом при облучении исчезает, если между красителем и облучаемым палладием разместить мелкоячеистую каталитическую сетку (рис. 5.10). Выделяющиеся из палладия атомы дейтерия эффективно рекомбинируют на металлической сетке и не достигают красителя, а до него долетают лишь молекулы D₂. Краситель при такой схеме опыта не отбеливается (рис. 5.11).

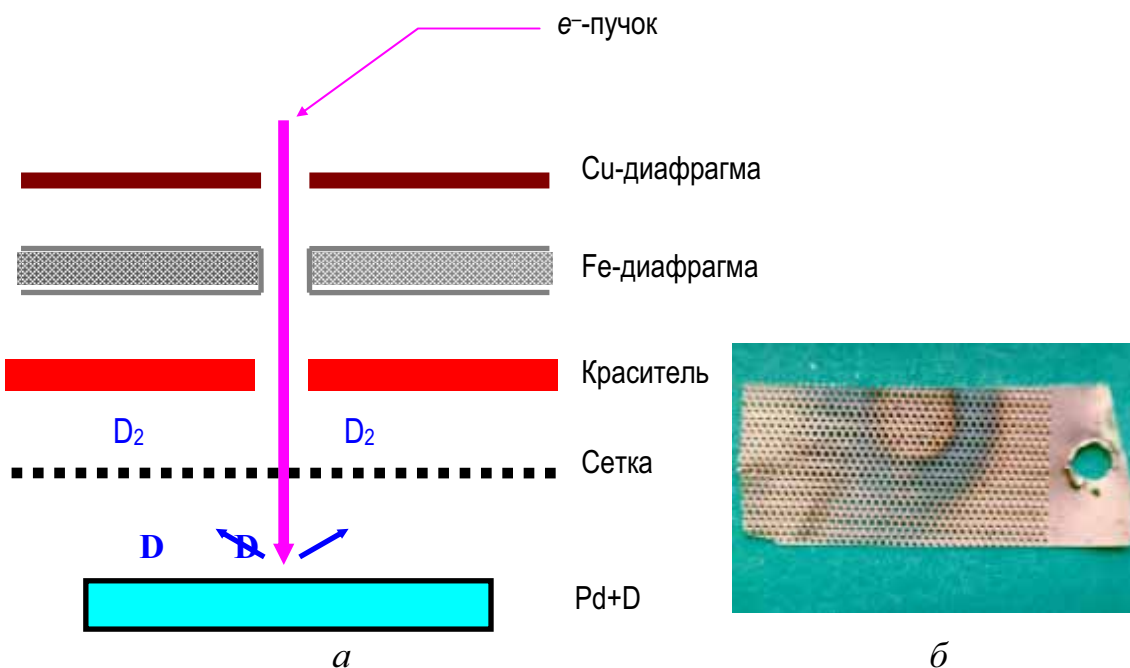


Рис. 5.10. Схема эксперимента (а) по облучению Pd+D электронным пучком с каталитической сеткой (б) между Pd и красителем

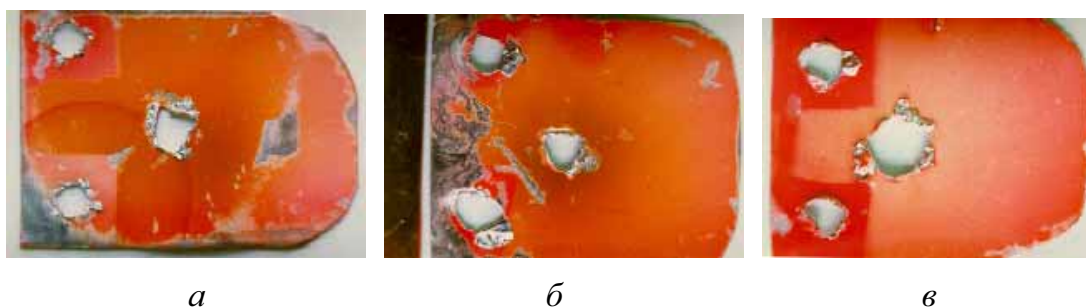


Рис. 5.11. Результаты воздействия на краситель облучения (а) и дейтерия (б) в конфигурации с сеткой (а, б) и без сетки (в):
 а – облучение Pd без D; б – облучение Pd с D, на пути D – сетка;
 в – облучение Pd+D, без сетки

Отбеливание красителей атомами D и H позволяет «увидеть» распределение интенсивности выхода атомов вдоль поверхности. Для этого использовали дополнительную медную пластину с отверстиями, размещаемую между Pd и красителем (рис. 5.12). Весь «сэндвич» плотно сжимали, чтобы исключить боковые зазоры между Pd и медной пластиной с отверстиями, нанесенным красителем и медной пластиной. Проведенный эксперимент наряду с очевидным результатом отбеливания красителя по центральному каналу показал, что выделение водорода и

дейтерия идет с малой, но вполне заметной интенсивностью по первым, ближайшим к центральному пятну каналам, отстоящим от центрального пятна на расстоянии 2–3 мм (рис. 5.13). Наблюдается и слабое выделение атомов D и H с обратной по отношению к действию пучка, стороны Pd. Это проявляется в отбеливании красителя в форме Pd-образца. Краситель плотно прилагался с «тыльной», необлучаемой стороны Pd. Отбеливание красителя с обратной стороны однородно по всей площади его контакта с Pd и не имеет особенностей в месте попадания электронного пучка. Более яркие эффекты отбеливания видны на нижнем красителе по границе образца Pd. Равномерное отбеливание красителя с необлучаемой стороны Pd свидетельствует о том, что выход атомов D и H не связан с термическим разогревом Pd в месте воздействия электронного пучка. Выход атомов D и H с необлучаемой стороны Pd связан с существенной неравновесностью во внутренней D, H – атмосфере. Температура на нижней и верхней стороне тонкого ($d \sim 0,15$ мм) облучаемого образца Pd практически одинакова, что контролировалось термомпарами, расположенными на верхней и нижней сторонах образца, и не превышала в наших экспериментах 100–150 °С.

Наиболее важный результат заключается в том, что впервые экспериментально доказан неравновесный выход дейтерия (водорода) из точки воздействия электронного пучка. При этом через данную точку водород может выйти из всего объема металла. Важнейшее значение имеет тот факт, что водород выходит из этой области не только в молекулярной, но и в атомарной формах. Кроме того, электронный пучок, действуя в локальной области образца, возбуждает всю внутреннюю водородную атмосферу. Избыточного уровня возбуждения достаточно для выхода атомарного водорода и из соседних к месту облучения областей поверхности металла, что не исключает более интенсивный, неравновесный выход молекулярного водорода со всей остальной поверхности облучаемого металла. Помимо этого наблюдался слабый выход атомарного водорода и с обратной стороны тонкого ($d \sim 0,15$ мм) образца Pd при облучении его в локальной области с лицевой стороны образца.

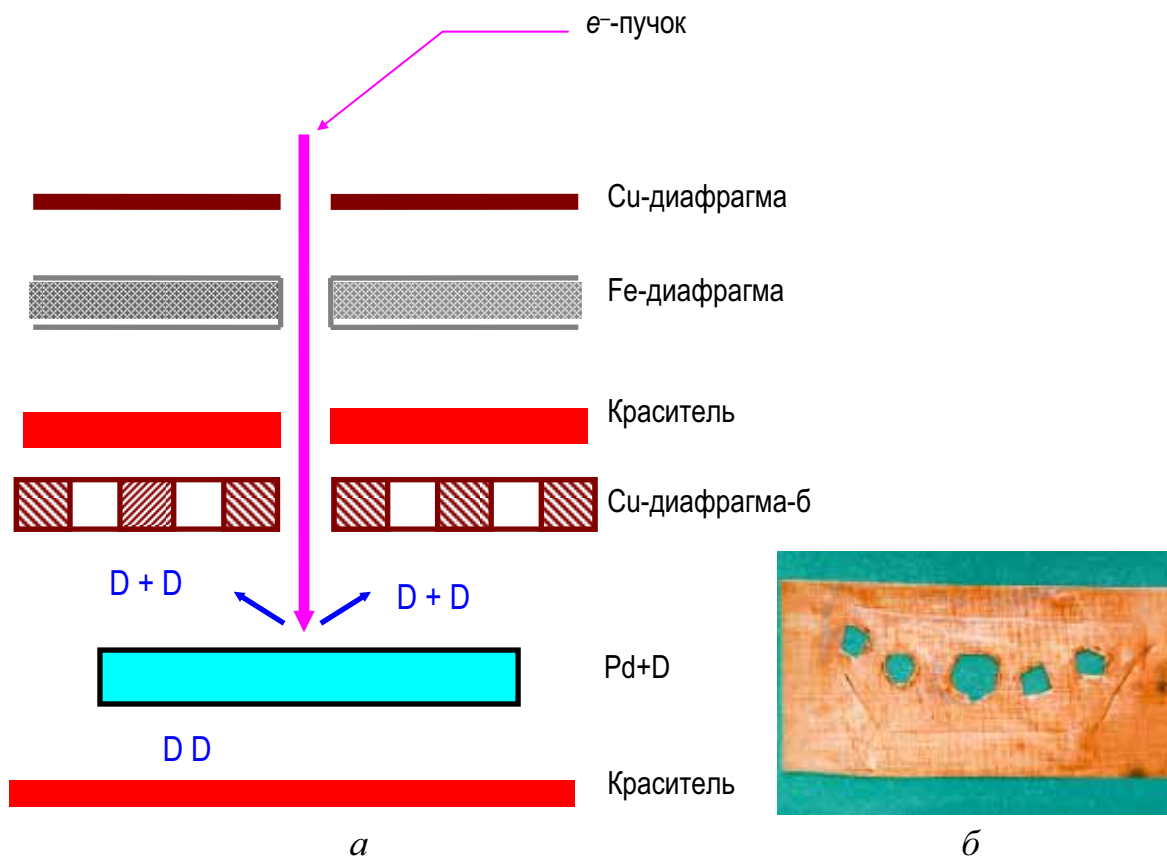


Рис. 5.12. «Сэндвичная» структура опыта (а) с дополнительной медной диафрагмой (б) между Pd+D и красителем

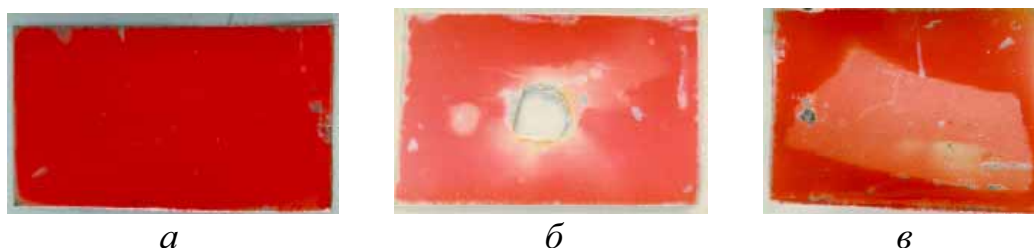


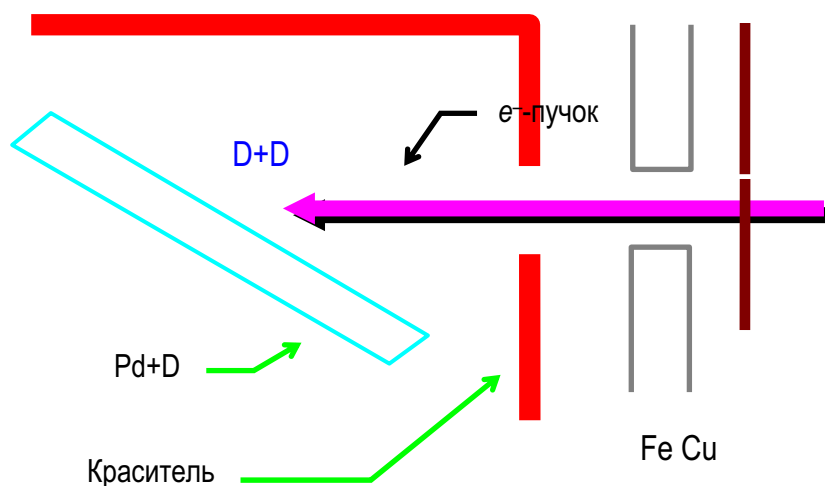
Рис. 5.13. Результаты опыта по выделению атомарного дейтерия при облучении из Pd+D к красителю через медную диафрагму (б) и с тыльной, необлучаемой стороны Pd (в):
а – исходный краситель; б – верхний краситель; в – нижний краситель

Обнаруженный эффект выхода атомарного водорода может служить физической основой метода получения интенсивных атомарных пучков. Так, в Pd при электролитическом насыщении дейтерием достигается концентрация до одного атома дейтерия на атом палладия. В образце массой m содержится $(m/\mu) \cdot N_A$ атомов D. При облучении образца пучком электронов площадью S атомы D выходят с плотностью j за

время t : $jSt = \frac{m}{\mu} N_A$. Достигаемая плотность потока атомов водорода

$j = \frac{m}{\mu} \frac{N_A}{St}$. В эксперименте $S \sim 10 \text{ мм}^2 = 0,1 \text{ см}^2$, $t = 4 \cdot 10^3 \text{ с}$ – время выхо-

да из образца при облучении пучком электронов, $m = 1 \text{ г}$, $\mu = 10,6$, что соответствует плотности потока дейтерия $\sim 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Если степень атомизации высока, то плотность генерируемых атомарных пучков может быть очень большой.



Исходный краситель

Экспонированный краситель

Экспонированный краситель

Рис. 5.14. Опыт с «касательной» геометрией

Атомарный водород способен в значительном количестве накапливаться, сохраняться в объеме металлов и дозированно выводиться для активации различных физико-химических процессов. Радиационно-стимулированный выход атомарного водорода из Pd можно использовать как один из способов создания неравновесной химической среды, чрезвычайно активной как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.

Пространственная разделенность области ввода и выхода водорода при условии высокой подвижности водорода в объеме металлов позволяют сделать процесс поставки атомарного водорода в реакционный объем непрерывным и регулируемым, тем самым создаются условия для нового типа радиационного катализа (рис. 5.14, 5.15). Эксперимент

(см. рис. 5.15) был реализован нами при изучении выхода водорода в методиках *in situ* (см. рис. 5.22).

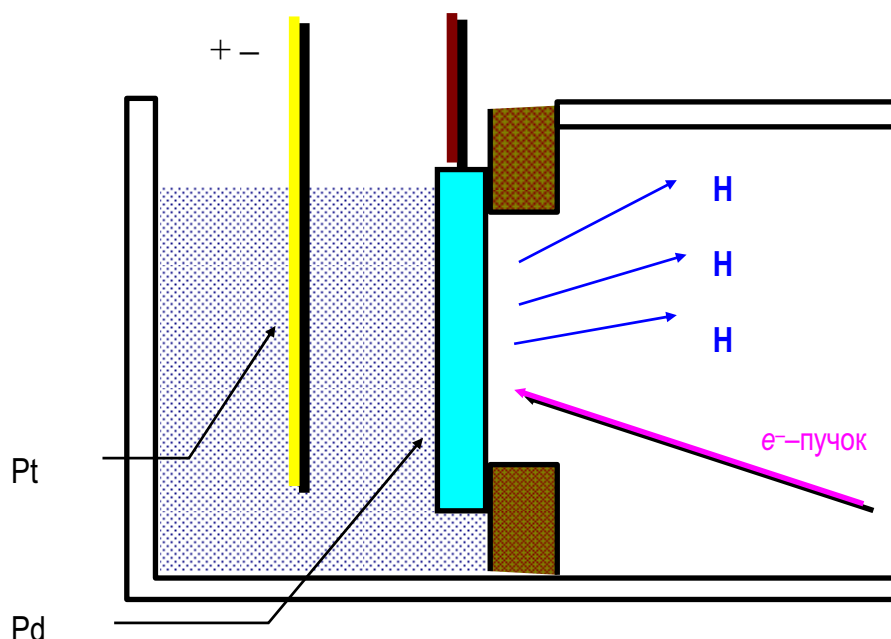


Рис. 5.15. Радиационный катализ атомарным водородом

Выход водорода в атомарной форме с поверхности облучаемого Pd требует избыточной энергии $\cong 2,2$ эВ на каждый атом водорода по сравнению с выходом водорода в молекулярной форме. Атомизация водорода пиролизическим путем требует температур, превосходящих 1000 К. Такие температуры заведомо не достигались в наших экспериментах, что контролировалось термопарами, расположенными в месте воздействия пучка, и по отсутствию термического тушения люминофора в месте воздействия электронного пучка.

При температурах, соответствующих равновесному пиролизическому разложению водорода, тушение люминесценции было бы полным.

Выход атомарного водорода при относительно низких (200 К) температурах Pd при облучении электронным пучком свидетельствует о сильном нарушении термического равновесия между водородной подсистемой и кристаллической решеткой металла, а также о снятии поверхностного потенциального барьера на пути выхода водорода из объема металла в вакуум. Выход атомарного водорода с поверхности вдали от места попадания пучка на много меньше, чем непосредственно на облучаемом участке поверхности.

5.2.1. Кинетическая модель неравновесного выхода атомарного водорода из металлов

Полученные экспериментальные результаты позволяют рассмотреть следующую модель выхода атомарного водорода из металла при облучении. Введем обозначение: n_H^v , n_H – концентрации возбужденных и невозбужденных Н-содержащих связей. Возбуждение Н-связей осуществляется электронным пучком с плотностью тока j_e , поглощаемым на участке поверхности площадью S , проникающим на глубину L_{ex} . Баланс возбужденных и невозбужденных Н-связей описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} V \frac{dn_H}{dt} = -Sv_0 n_H; \\ V_{возб} \cdot \frac{dn_H^v}{dt} = \sigma_e j_e n_H V_{возб} - S(v_H^v + v_0 + v_H^v L_{ex}) n_H^v - V_{возб} \frac{n_H^v}{\tau_{рел}}, \end{cases}$$

где V – объем всего металлического образца, содержащего водород; $V_{возб} = L_{ex} S$ – возбужденный объем; $\tau_{рел}^{-1}$ – скорость релаксации возбужденных Н-связей; v_H^v – скорость неравновесной миграции атомов Н; v_0 – скорость равновесной миграции Н-атомов; v_H^v – относительная вероятность неравновесной десорбции водорода; $v_H^v L_{ex}$ – скорость неравновесной десорбции атомов водорода; σ_e – сечение возбуждения Н-связей электронным пучком.

Первое уравнение описывает «уход» Н-атомов из всего объема металла в область, возбуждаемую излучением. Его решение имеет вид

$$n_H(t) = n_0 \exp\left(-\frac{Sv_0}{V}t\right),$$

где V – объем всего металлического образца, содержащего водород.

Второе уравнение описывает баланс возбужденных Н-связей в месте воздействия возбужденного пучка. Решение второго уравнения имеет вид

$$n_H^v = \frac{\sigma_e j_e n_0}{\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{рел}} - \frac{Sv_0}{V}} \left[e^{-\frac{Sv_0}{V}t} - e^{-\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{рел}}\right)t} \right],$$

где $\frac{1}{\tau} = \frac{v_H^v + v_0 + L_{ex} v_H^v}{L_{ex}}$ – скорость ухода Н-атомов из возбужденной области.

Поток неравновесно-десорбирующихся атомов Н

$$I = L_{ex} S v_H^v n_H^v = \frac{L_{ex} S}{\tau_{дес}} n_H^v.$$

При «малых» t ($|r_{1,2}|t \ll 1$), поток атомов водорода нарастает линейно со временем

$$I(t) = \sigma_e j_e S_i L_{ex} v_H^v n_0 t.$$

Скорость неравновесной десорбции $L_{ex} v_H^v$ зависит от уровня возбуждения j_e , поэтому в целом зависимость I от j_e нелинейна, начиная с «малых» t .

При больших t ($t \left(\frac{1}{\tau_{рел}} + \frac{1}{\tau} \right) \gg 1$) спад $I(t)$ экспоненциален

$$I(t) = \frac{\sigma_e j_e n_0 v_H^v}{\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{рел}}} \cdot L_{ex} S \cdot e^{-\frac{S v_0 t}{V}}.$$

В случае, когда выход атомов Н в возбуждаемую область – диффузионно-контролируемый процесс с законом изменения $n_H = n_H(t)$, имеем

$$I(t) = \frac{\sigma_e j_e v_H^v}{\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{рел}}} \cdot L_{ex} S \cdot n_H(t).$$

Если атомы водорода в объеме металла достаточно жестко фиксированы, то изменение $n_H(t)$ будет определяться диффузионными процессами

$$n(t) \cong n(0) \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D}},$$

где τ_D – среднее время диффузионных скачков в водородной подсистеме

$\tau_D = \frac{L_D^2}{D}$; L_D – длина диффузионного скачка; D – коэффициент диффузии.

Динамика процессов выхода атомов Н, D из металлов не может быть детально изучена с применением эффекта отбеливания красителей, но для этих целей может быть успешно применена методика гетерогенной хемилюминесценции. В последнем случае следует заведомо исключить радиационное воздействие на датчик атомов – люминофор.

5.3. Эмиссия положительных ионов при облучении электронами палладия, насыщенного водородом и дейтерием

Облучение электронами металлов, насыщенных водородом (дейтерием), стимулирует неравновесный выход из Pd(D, H), Nb(D, H) не только молекул H₂, DH, D₂ [4–5], но и свободных атомов H, D [6].

Поскольку даже термически равновесный нагрев металлов с адсорбционным слоем сопровождается эмиссией положительных ионов [10], естественно ожидать, что подвод к металлам, насыщенным водородом (дейтерием), энергии излучения приведет к возбуждению внутренней водородной атмосферы и может стимулировать неравновесную эмиссию положительных ионов с поверхности металлов.

С этой целью была предпринята попытка обнаружить эмиссию положительных ионов с поверхности палладия, электролитически насыщенного водородом и дейтерием при облучении пучком электронов.

Механизм неравновесного выхода водорода и его изотопов из металлов связывается с особыми, аккумулирующими свойствами водорода в металлах.

Если учесть, что степень насыщения Pd водородом велика и соответствует примерно одному атому H(D) на атом Pd, то энергия плазменных колебаний водородной подсистемы Pd (гл. 6), эВ,

$$\hbar\omega = \hbar e \sqrt{\frac{\rho_{\text{Pd}} N_A}{\mu_{\text{Pd}} m_p \varepsilon_0}} \cong 0,2,$$

где ρ_{Pd} , μ_{Pd} – плотность и молярная масса палладия; m_p – масса протона; N_A – число Авогадро; ε_0 – электрическая постоянная.

Близкое значение энергии неравновесных колебаний можно получить из сопоставления эффективного и равновесного коэффициентов диффузии водорода в Pd (гл. 6).

Неравновесность процессов выхода молекул H₂, D₂, атомов H, D и ионов H⁺, D⁺ характеризуется превышением соответствующих плотностей потоков атомов, молекул и плотностей токов ионов при облучении над термически равновесными значениями соответствующих величин в отсутствие облучения Pd. Образец в опытах термостатирован (40 °С).

Значительная степень неравновесности в водородной (дейтериевой) подсистеме палладия ($\hbar\omega / kT \cong 10$ при 313 К), может стать причиной не только выхода свободных атомов с поверхности Pd при облучении электронами, но и эмиссии положительных ионов (H⁺, D⁺) [12].

Для проверки этой гипотезы нами была использована высоковакуумная установка ($P_{\text{ост}} < 10^{-5} \div 10^{-6}$ Па) в комплексе с электронной пушкой и времяпролетным масс-спектрометром (гл. 4) [12]. В установку была дополнительно введена ячейка с датчиком для регистрации положительных

ионов. Основным элементом датчика (рис. 5.16) является облучаемый палладиевый катод ($S = 1 \text{ см}^2$), электролитически насыщенный водородом и дейтерием (0,1 N щелочной раствор LiOD в 95 % $\text{D}_2\text{O} + 5 \text{ % H}_2\text{O}$) в течение 15 мин, $j = 1 \text{ А/см}^2$. Рядом с катодом ($d < 8 \text{ мм}$) находился собирающий металлический анод ($S = 1 \text{ см}^2$). Между катодом и анодом создавалась выталкивающая (для положительных ионов с катода) разность потенциалов от 0 до 600 В. Чтобы исключить влияние паразитных электронных токов в системе, вызванных рассеянными и вторичными электронами, использованы запирающие сетки ($S = 2 \div 3 \text{ см}^2$). Сетки находятся под отрицательным потенциалом по отношению к катоду и аноду (0–1000 В). Расстояние между сетками и катодом (анодом) не превышает 1 мм. Ток в цепи катод–анод измерялся магнитоэлектрическим гальванометром чувствительностью 10^{-3} мкА .

Ток электронного пучка мог изменяться в пределах от 1 до 100 мкА, энергия пучка от 0,1 до 100 кВ. Чтобы избежать локального разогрева Pd при облучении, пучок расфокусировался в пятно диаметром 5–7 мм. Температуру в месте воздействия электронного пучка контролировали термопарами с облучаемой и необлучаемой сторон Pd и не увеличивали выше $40 \text{ }^\circ\text{C}$. При такой температуре равновесный выход водорода и дейтерия из Pd незначителен, а эмиссия положительных ионов отсутствует [7, 12].

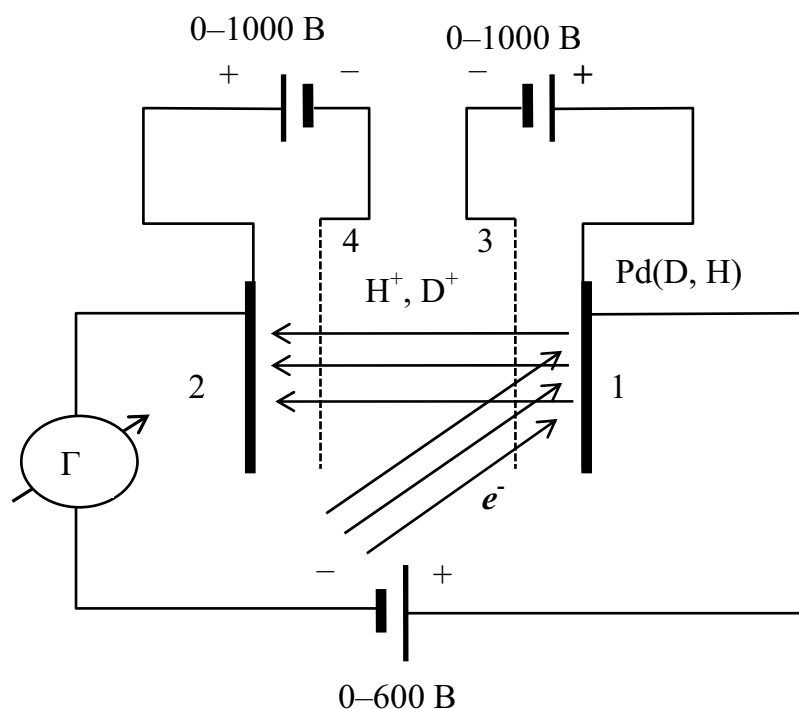


Рис. 5.16. Принципиальная схема ячейки для регистрации выхода положительных ионов из Pd (D, H) при облучении электронами: 1 – облучаемый Pd(D, H), «катод»; 2 – собирающий (протоны) анод; 3, 4 – запирающие (электроны) сетки

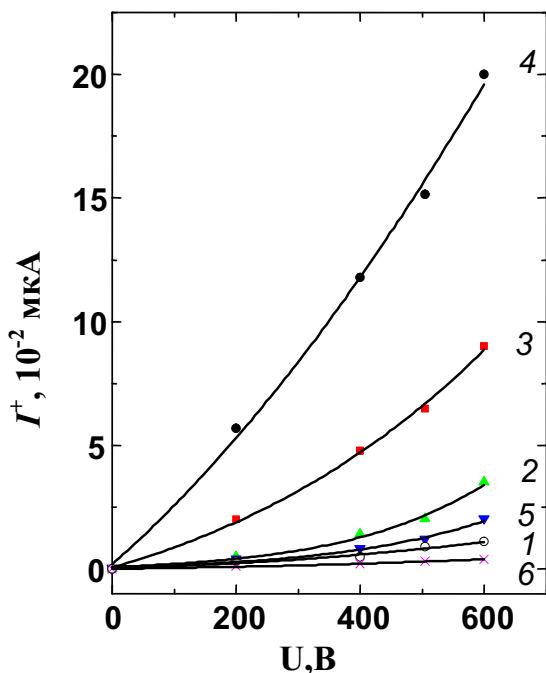


Рис. 5.17. Вольт-амперные характеристики ионного Pd(D, H) эмиттера, облучаемого электронами. Точки электронного пучка: 1 – 2 мкА; 2 – 4 мкА; 3 – 6 мкА; 4 – 9 мкА; 5 – 4 мкА (облучение при меньшей концентрации D и H в Pd, по сравнению с (2)); 6 – рентгеновское облучение Pd(D,H)

При облучении Pd пучком электронов с энергией 50 кВ и током $I_e = 2 \div 10$ мкА была обнаружена эмиссия положительных ионов с максимальным током эмиссии 0,2 мкА при токе пучка 10 мкА (0,1 мкА при 6 мкА, 0,04 мкА при 4 мкА и 0,012 мкА при 2 мкА). Ток эмиссии положительных ионов падает по мере удаления водорода (дейтерия) из Pd (рис. 5.17, кривые 4, 5). Кривые 2, 5, приведенные на рис. 5.17, сняты с интервалом, соответствующим прохождению через катод заряда $\sim 10^{-2}$ Кл ($\sim 6 \cdot 10^{16}$ электронов, $\Delta t = 10^4$ с).

Эмиссия положительных ионов отсутствует при облучении электронами Pd, предварительно ненасыщенного водородом и дейтерием.

Появление тока положительных ионов не связано с ионизацией электронами водорода и дейтерия в газовой фазе. В контрольных опытах облучение электронами палладия, ненасыщенного водородом и дейтерием, при наличии в остаточной газовой атмосфере водорода и дейтерия не вызывает эмиссионного тока, доступного регистрации.

Ток эмиссии положительных ионов падает практически до нуля при нулевом вытягивающем напряжении, что свидетельствует о малой энергии неравновесно испускаемых положительных ионов.

Рост тока эмиссии положительных ионов коррелирует с увеличением интенсивности линий водорода и дейтерия в масс-спектрах.

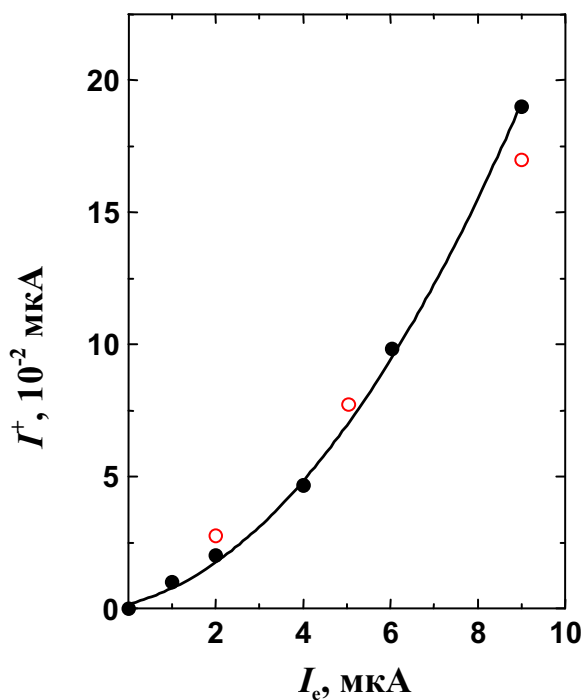


Рис. 5.18. Зависимость тока эмиссии положительных ионов I^+ из Pd(D, H) от тока электронного пучка I_e (точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация $I^+ = aI_e^2$; $a = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ мкА}^{-1}$)

Небольшой ток эмиссии положительных ионов наблюдается и при облучении Pd (D,H) γ -квантами, испускаемыми при торможении пучка электронов током 50 мкА в тонком слое вольфрама (W, $d = 0,15$ мм) (см. рис. 5.17, кривая б). Расстояние между тормозящим электроны W и Pd (D, H) не превышало 5 мм.

Интересной особенностью полученных результатов является квадратичный рост тока эмиссии положительных ионов от тока пучка электронов (рис. 5.18). Хорошей аппроксимацией этой зависимости служит формула (I^+ и I_e в микроамперах)

$$I^+ = 2,7 \cdot 10^{-3} I_e^2.$$

Нелинейный рост тока эмиссии, положительных ионов от тока пучка электронов характерен для процессов при участии возбужденной водородной атмосферы металлов. Возбуждение водородной атмосферы в металле приводит к увеличению числа выходящих из объема металла на поверхность атомов H, D и числа удаляемых с поверхности положительных ионов. Сочетание этих факторов приводит к нелинейному росту тока эмиссии положительных ионов от тока пучка электронов.

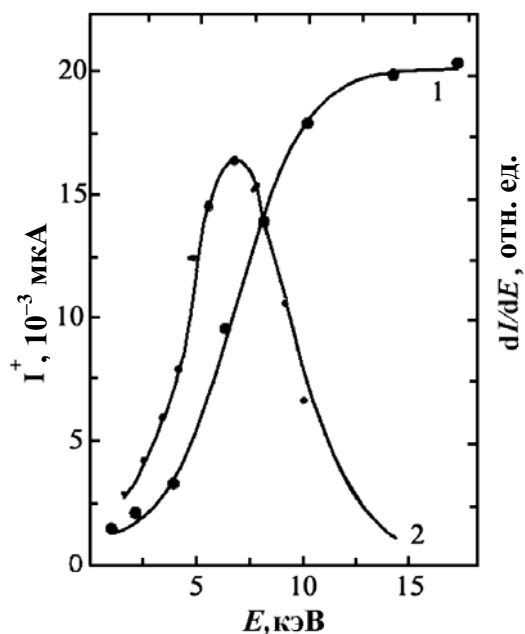


Рис. 5.19. Зависимость тока положительных ионов от энергии ускоренных электронов (1) и распределение тока эмиссии по энергии электронного пучка (2). Подводимая электронным пучком мощность к Pd(D, H) ($I_e E = 3 \cdot 10^{-1}$ Вт постоянна)

Зависимость тока положительных ионов от энергии ускоренных электронов и распределение ионов в зависимости от энергии электронного пучка показаны на рис. 5.19. Спад тока положительных ионов при уменьшении энергии ускоренных электронов в области около 6 кВ не связан с уменьшением мощности, подводимой к Pd(D, H) электронным пучком. В эксперименте подводимую мощность $I_e E = 3 \cdot 10^{-1}$ Вт поддерживали постоянной – при уменьшении энергии электронного пучка увеличивали ток пучка. Остаточный ток эмиссии при $E < 5$ кВ (см. рис. 5.19), вероятно, связан с наводками в датчике от вторичных электронов при больших токах первичного электронного пучка ($I_e > 60$ мкА).

5.3.1. Модель механизма радиационно-стимулированной эмиссии ионов

Процесс эмиссии положительных ионов при облучении металла, насыщенного водородом и дейтерием, пучком ускоренных электронов может быть рассмотрен в классической модели столкновения частицы массой m_e с осциллятором массой m_a , закрепленным у стенки (рис. 5.20, а). Рассеяние электрона на атомных ядрах можно рассматривать классически без учета дифракции, если путь частицы «а» в кулоновском поле ядра атома (a – размеры атома) на много больше длины волны де Бройля $\lambda = h / \sqrt{2mE}$, т. е. при энергиях частицы $E \gg h^2 / (2m_e a^2)$. Полученное неравенство приводит к оценке $E \gg 100$ эВ. В экспериментах это условие заведомо выполняется, поскольку кинетическая энергия электронов превышает 10^3 эВ.

При ударе легкой частицей массой m_e с энергией E тяжелой частицы массой m_a , закрепленной у стенки, последней передается энергия I :

$$I = E \cdot 4 \frac{m_e m_a}{(m_e + m_a)^2}.$$

Если энергии I достаточно для отрыва ионного остова частицы m_a от поверхности, то произойдет отскок положительного остова от поверхности при его обратном движении вдоль направления центрального удара (см. рис. 5.20, б).

Интересно отметить, что в нашем случае критическая энергия («красная граница») появления положительных ионов соответствует энергии, переданной от электронов протонам; 13–15 эВ (энергия электронов 6–7 кэВ (см. рис. 5.19)). Значение 13–15 эВ близко к потенциалу ионизации I водорода. Таким образом, протон с энергией 13–15 эВ как бы отрывается от электронного облака, удерживающего его на поверхности Pd.

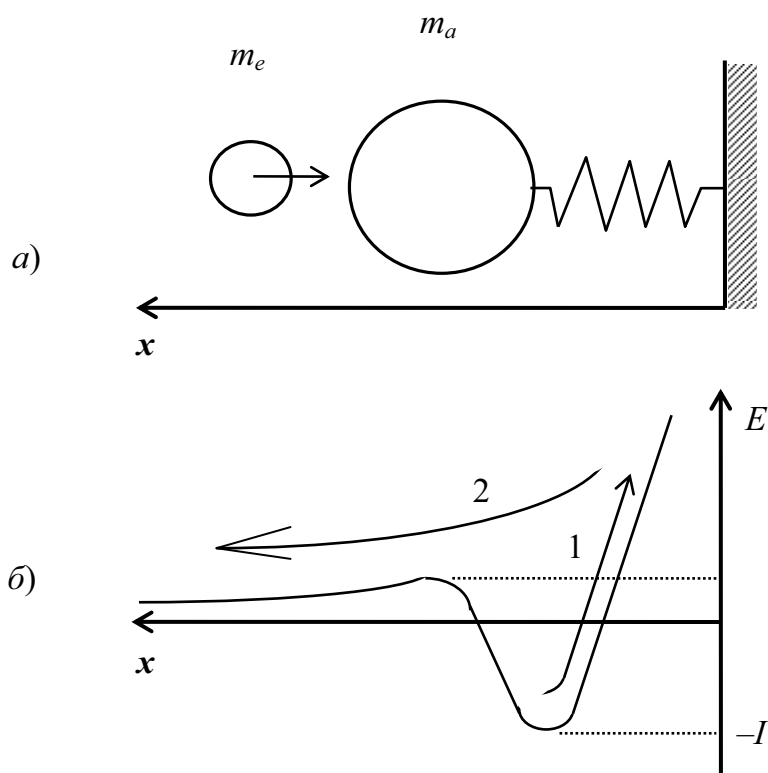


Рис. 5.20. Модель механизма стимуляции эмиссии положительных ионов электронным ударом ((а) – m_e – налетающая частица; m_a – десорбирующаяся частица; (б) – 1 – удар; 2 – отскок; I – потенциал ионизации)

Сечение процесса выбивания протона с поверхности ускоренным электроном можно оценить из соотношения неопределенностей $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$, если вычислить с его помощью расстояние сближения электрона с протоном Δx , на котором неопределенность в импульсе электрона Δp будет равна удвоенному импульсу налетающего электрона с энергией E в поле кулоновского центра $-e^2 / \Delta x$ – протона (квазиупругий удар электрона с протоном):

$$\Delta p = 2p = 2\sqrt{2m_e\left(E - \frac{e^2}{\Delta x}\right)}.$$

Из условия

$$2\Delta x\sqrt{2m_e\left(E - \frac{e^2}{\Delta x}\right)} \geq \hbar$$

находим

$$\Delta x \cong \frac{e^2}{2E} + \sqrt{\left(\frac{e^2}{2E}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{8m_e E}}.$$

Сечение процесса рассеяния электрона на протоне

$$\sigma^+ = \pi\Delta x^2 \cong \pi\left[\left(\frac{e^2}{E}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{8m_e E}\right].$$

Сечение выбивания протона с поверхности Pd электроном с энергией $\sim 10^4$ эВ составляет $\sim 3 \cdot 10^{-20}$ см², что не противоречит результатам эксперимента.

Модель кинетического механизма эмиссии положительных ионов с поверхности включает процессы возбуждения внутренней водородной атмосферы металла в слое толщиной L_{ex} и выход атомов H на поверхность S :

$e + (H - L) \xrightarrow{\sigma_e^j} K(H - L)^v$	возбуждение водородной подсистемы в объеме металла;
$(H - L)^v \xrightarrow{\Gamma} (H - L)$	релаксация возбужденных водородных связей;
$(H - L)^v \xrightarrow{v/L_{ex}} (H - S)^v$	неравновесный выход атомов H на поверхность металла из слоя толщиной L_{ex} ;
$(H - S)^v \xrightarrow{\Gamma_s} (H - S)$	релаксация возбужденных H-связей на поверхности металла.

В кинетической модели следует также учесть процессы неравновесной ионизации и десорбции атомов и ионов с поверхности

$e + (\text{H} - \text{S})^\nu \xrightarrow{j_e \sigma_-^{+\nu}} \text{H}^+ + \text{S}$	эмиссия положительных ионов, стимулированная электронным ударом возбужденных водородных связей на поверхности;
$e + (\text{H} - \text{S}) \xrightarrow{j_e \sigma_-^+} \text{H}^+ + \text{S}$	эмиссия положительных ионов при ударе электроном невозбужденных Н-связей;
$(\text{H} - \text{S})^\nu \xrightarrow{\Gamma_s} (\text{H} - \text{S})$	релаксация возбужденных Н-связей;
$(\text{H} - \text{S}) \xrightarrow{\nu} (\text{H} + \text{S})$	равновесная десорбция атомов Н с поверхности;
$(\text{H} - \text{S})^\nu \xrightarrow{\nu^\nu} (\text{H} + \text{S})$	неравновесная десорбция атомов Н с поверхности;
$(\text{H} - \text{S}) \xrightarrow{\tau^{-1}} (\text{H} - \text{L})$	уход атомов Н с поверхности в объем.

Над стрелками указаны отнесенные к единице времени скорости соответствующих процессов, с^{-1} .

Введем обозначения для объемных и поверхностных концентраций в момент времени t :

$$(\text{H} - \text{L}) \rightarrow n(t), (\text{H} - \text{L})^\nu \rightarrow n^\nu(t), (\text{H} - \text{S}) \rightarrow n_S(t), (\text{H} - \text{S})^\nu \rightarrow n_S^\nu(t).$$

Система уравнений, описывающая совокупность приведенных процессов, имеет вид

$$\begin{cases} SL_{ex} \frac{dn^\nu}{dt} = n\sigma j_{ex} kL_{ex} S - S\nu n^\nu - n^\nu \Gamma S L_{ex}; \\ \frac{dn_S^\nu}{dt} = \nu n^\nu - \Gamma_S n_S^\nu - \nu^\nu n_S^\nu - \sigma^{+\nu} j_e n_S^\nu; \\ \frac{dn_S}{dt} = \Gamma_S n_S^\nu - \nu^\nu n_S - \frac{1}{\tau} n_S - \sigma^+ j_e n_S, \end{cases}$$

где k – «коэффициент размножения» – число вторичных возбужденных Н-связей, генерируемых одним первичным электроном с энергией E . Максимальное значение $k = E/\hbar\omega$, где $\hbar\omega$ – энергия квантов возбуждения внутренней водородной атмосферы.

Плотность потока положительных ионов в стационарном случае

$$\begin{aligned} j^+ &= \sigma^{+\nu} j_e n_S^\nu + \sigma^+ j_e n_S = \\ &= j_e^2 \frac{n\sigma\sigma^{+\nu} L_{ex} \nu k}{(L_{ex} \Gamma + \nu)(\Gamma_S + \nu^\nu + \sigma^{+\nu} j_e)} \left[1 + \frac{(\sigma^+ / \sigma^{+\nu}) \Gamma_S}{\nu + \frac{1}{\tau} + \sigma^+ j_e} \right]. \end{aligned}$$

Предполагая, что возбужденных Н-связей на поверхности, и в объеме на много меньше, чем невозбужденных $n^v \ll n$, $n_s^v \ll n_s$, получаем ($\Gamma_s \gg \nu$, $\sigma^+ \gg j_e$):

$$j^+ = \frac{j_e^2 n \sigma \sigma^+ k}{\left(\frac{1}{L_{ex}} + \frac{\Gamma}{\nu}\right) \left(\nu + \frac{1}{\tau}\right)}.$$

Ввиду двухстадийности процесса – неравновесный выход, атомов Н на поверхность и их ионизация, плотность потока положительных ионов нарастают пропорционально квадрату плотности потока электронов. Данный результат подтверждается экспериментом (см. рис. 5.18).

Концентрация атомов водорода в палладии достигает $n \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ (один атом Н на атом Pd) $\sigma \sim 10^{-17} \text{ см}^2$, $\sigma^+ \sim 10^{-20} \text{ см}^2$, $k \sim 10^3$, $1/L_{ex} \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ [10], $\Gamma/\nu \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\nu + 1/\tau \sim 1 \text{ с}^{-1}$. С помощью этих оценок получаем (j^+ , j_e в $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$):

$$j^+ \approx 10^{-15} j_e^2.$$

Или переходя к токам (I^+ , I_e , мкА, S – площадь поверхности эмиттера, см^2), имеем:

$$I^+ \approx 6 \cdot 10^{-3} I_e^2 \cdot S^{-1}.$$

При токе электронного пучка $I_e \sim (1 \div 2 \text{ мкА})$ ток эмиссии вторичных ионов равен $I^+ \sim 10^{-2} \text{ мкА}$. Этот соответствует значениям токов положительных ионов с поверхности, полученным в эксперименте (см. рис. 5.18).

5.4. Обмен водородом и дейтерием между контактирующими металлами

Одна из основных причин неравновесного выхода молекулярного, атомарного, ионизированного водорода (дейтерия) из металлов при облучении, обсуждавшихся выше – наличие возбужденной водородной подсистемы в металлах при облучении. Эта неравновесность проявлялась во множестве нелинейных эффектов в зависимостях скорости неравновесного выхода от плотности тока и концентрации введенного водорода, тока эмиссии от тока пучка и пр. Но данный механизм ускорения выхода протонов водорода из металлов не является единственным.

Другой причиной ускорения выхода водорода из металлов при облучении пучком заряженных частиц, в частности электронов, может служить уменьшение или снятие поверхностного потенциального барьера. Это барьер препятствует выходу протона из объема металла и его нейтрализации на поверхности, десорбции атомов и молекул водорода с поверхности.

Для проверки последней возможности выполнены эксперименты по стимуляции выхода водорода (дейтерия) из металлов при уменьшении значения поверхностного потенциального барьера. С этой целью палладий, насыщенный дейтерием и водородом ($j = 1 \text{ A/см}^2$, $t = 15 \text{ мин}$ в $0,1\text{N}$ щелочном растворе смеси обычной и тяжелой воды ($50 \% \text{ H}_2\text{O} + 50 \% \text{ D}_2\text{O}$)) приводился в контакт (механический, на воздухе) с ненасыщенным и отожженным в сверхвысоком вакууме (до прекращения газовой выделению) вторым образцом палладия. Через эти образцы пропускали постоянный электрический ток с плотностью $j = 5 \text{ A/см}^2$.

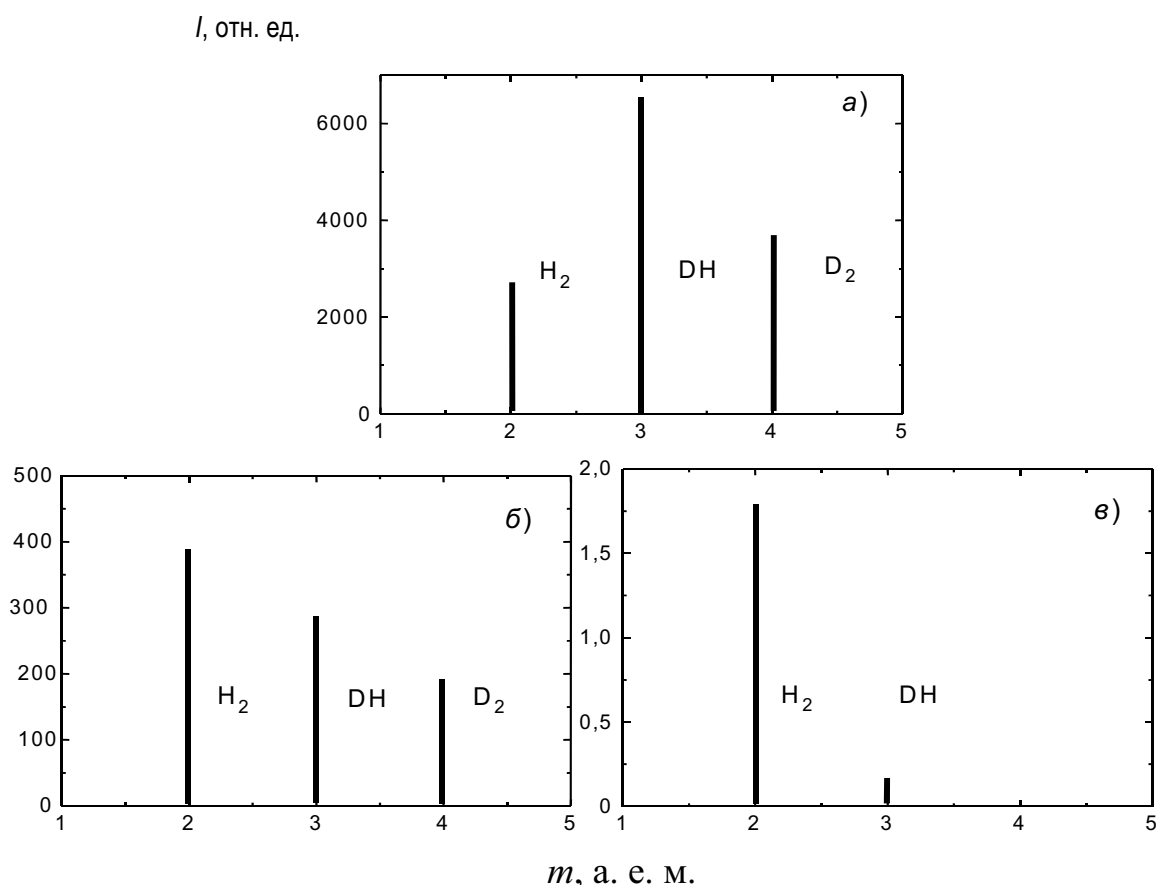


Рис. 5.21. Масс-спектры термогазовыделения из палладия.

Линейный нагрев, $T_{\text{max}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0,4 \text{ K/c}$):

а – исходный образец Pd, насыщенный D и H при электролизе;

б – Pd, насыщенный D и H после контакта Pd с Pd(D, H);

в – Pd, насыщенный D и H после контакта Pd с Nb(D, H)

Первоначально было обнаружено, что при положительной полярности на насыщенном дейтерием и водородом образце и отрицательной на ненасыщенном наблюдается более интенсивный (примерно на порядок) переход дейтерия и водорода в ненасыщенный палладий, чем при

обратной полярности. Переход регистрируется масс-спектроскопически по термостимулированному выходу водорода и дейтерия из ранее насыщенного (до контакта), прогретого в вакууме палладия.

Последующие эксперименты показали, что скорость перехода определяется не столько направлением и величиной протекающего тока через контакт насыщенного и ненасыщенного палладия, сколько величиной и знаком поверхностного потенциального барьера и может происходить вообще без протекания тока через контактирующие металлы (рис. 5.21, *a*).

Если поверхность ненасыщенного дейтерием и водородом палладия окислена, то переход дейтерия и водорода в ненасыщенный палладий не наблюдается как в отсутствие тока, так и при прохождении тока любой направленности через контакт PdD–Pd. Но если обработать поверхность насыщенного Pd в низкотемпературной водородной плазме – восстановить поверхность, то наблюдается эффективный переход дейтерия и водорода при механическом контакте из насыщенного (Pd–D, H) в ненасыщенный (Pd) образец (рис. 5.22, *б*). Переход имеет место и в отсутствие электрического тока через контакт. Переход через восстановленную поверхность очень эффективен. Примерно 10 % дейтерия и водорода из насыщенного образца Pd(D,H) переходит в ненасыщенный (Pd) за 30 мин. Образцы имели форму прямоугольных пластинок 1×2 см толщиной 0,15 мм. Измерения проводили при комнатной температуре.

Водород и дейтерий в насыщенном при электролизе палладии содержатся в очень больших концентрациях, достигающих одного атома H, D на атом Pd и обладают в палладии очень высокой подвижностью. Максимум термогазовыделения H, D из Pd в режиме линейного нагрева приходится на 150 °C, при скорости нагрева 0,4 K/c.

На много меньшую подвижность и значительно бóльшую энергию связи имеют водород и дейтерий в ниобии. Максимум термогазовыделения дейтерия из ниобия приходится на 480 °C при линейном нагреве со скоростью 0,4 K/c. Тем не менее при контакте насыщенного дейтерием и водородом ниобия с ненасыщенным наблюдается интенсивный переход водорода и дейтерия. Примерно 1 % введенного в ниобий водорода и дейтерия переходит в ненасыщенный за 20 ч контакта (см. рис. 5.22).

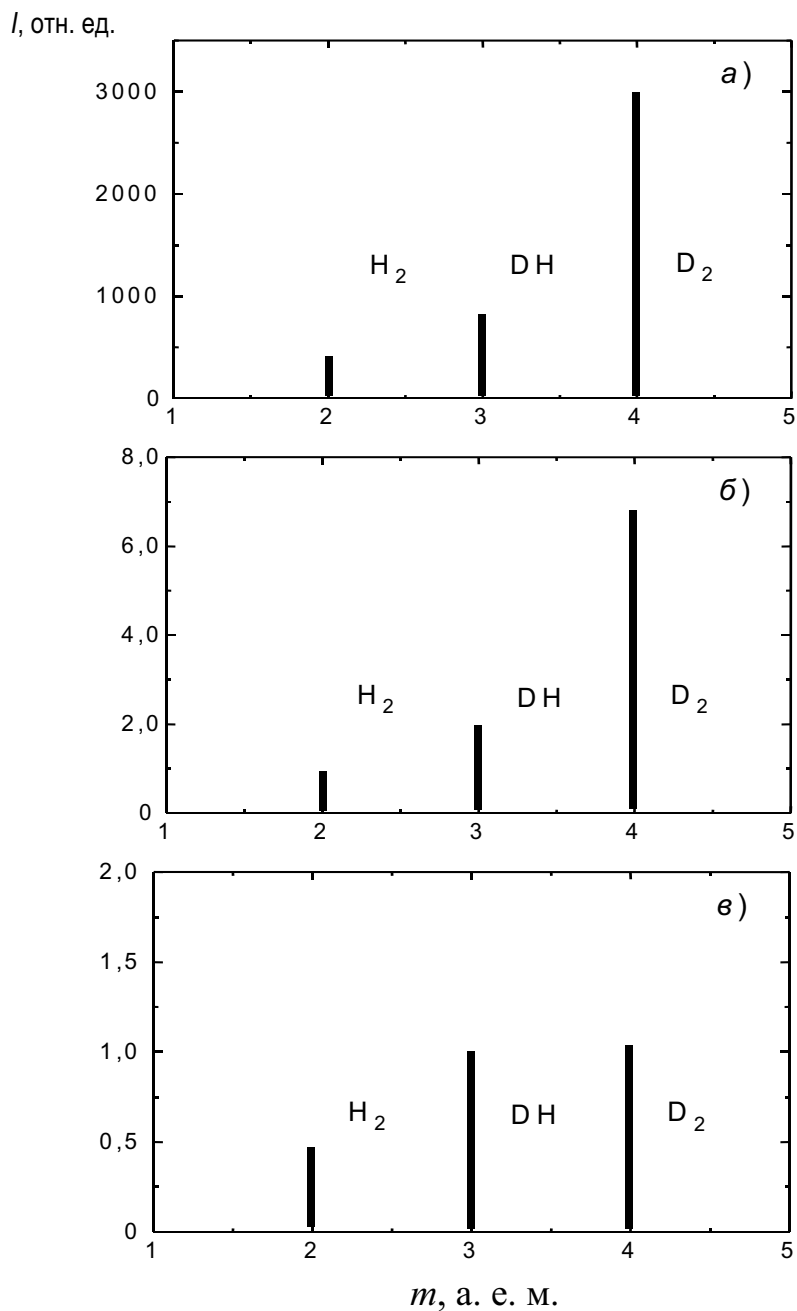


Рис. 5.22. Масс-спектры термогазовыделения из ниобия.

Линейный нагрев, $T_{max} = 480 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,4 K/c):

а – исходный образец Nb, насыщенный D и H при электролизе;

б – Nb, насыщенный D и H после контакта Nb с Nb(D, H);

в – Nb, насыщенный D и H после контакта Nb с Pd (D, H)

Имеет место относительно медленный переход водорода и дейтерия при механическом контакте из Pd(D,H) в Nb [меньше 1 % за 20 ч] (см. рис. 5.22) и практически отсутствует диффузия дейтерия из Nb(D, H) в Pd (см. рис. 5.21). Этот результат вполне объясним, поскольку Pd(D,H) имеет более высокий электростатический потенциал относительно Nb и

протоны как бы выталкиваются из Pd(D,H) и затягиваются в Nb, поэтому поток протонов и дейтронов из Pd(D,H) в Nb более высок по сравнению с потоком из Nb(D,H) в Pd. Однако эти потоки намного меньше, чем в случае контакта одинаковых металлов Nb(D,H) – Nb (см. рис. 5.22), Pd(D,H) – Pd (см. рис. 5.21). Возможно, что переход протонов в неэквивалентные квантовые состояния при контакте разнородных металлов менее вероятен, чем переход, может быть и туннельный, в эквивалентное свободное состояние при контакте матриц идентичных металлов.

Интересно сравнить масс-спектры термогазовыделения исходных NbD, PdD и NbD, PdD, насыщенных при механическом контакте (см. рис. 5.21, 5.22). Можно отметить, что водород намного интенсивнее входит в Pd как при электролизе, так и при механическом контакте, а дейтерий в Nb. В исходном электролите содержание водорода и дейтерия одинаково. Палладий преимущественно обогащается протонами, а ниобий – дейтронами.

На наш взгляд, имеется ряд экспериментальных предпосылок, впрочем, достаточно очевидных, позволяющих утверждать, что эффективное или реальное снижение потенциального барьера E_a на пути выхода водорода (дейтерия) из металлов способствует ускорению выхода водорода и дейтерия из металлов. Запирающая функция потенциального барьера может быть уменьшена или преодолена двумя путями. Во-первых, неравновесным возбуждением внутренней водородной атмосферы, что ускоряет выход водорода из металла, причем не только в месте воздействия локального воздействия пучка, но даже с обратной (необлучаемой) стороны образца. В этом случае выход стимулируется не энергией тепловых колебаний kT , а средней энергией внутренней водородной атмосферы $\hbar\omega$ ($\hbar\omega > kT$), квазиизолированной от ионной подрешетки металла. Вероятность выхода в этом случае пропорциональна $\exp(-E_a/\hbar\omega)$ в отличие от условий термического равновесия, ко-

гда вероятность пропорциональна $\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, эффективный барьер при

возбуждении равен $E_a \frac{kT}{\hbar\omega} < E_a$.

Второй путь ускорения выхода водорода (дейтерия) из металлов – это уменьшение абсолютной величины E_a , например, приведением металла, насыщенного водородом (дейтерием), в контакт с ненасыщенным. При этом снимается проблема нейтрализации протона при выходе на поверхность металла, рекомбинации атомов в молекулу и десорбции. В этом случае осуществляется прямой переход протона (дейтрона) из

насыщенного металла в ненасыщенный. Повышение барьера, достигаемое в некоторых парах разнородных металлов, замедляет такой переход.

Переход, подобный переходу металл–металл, при комнатной температуре в атомарной (ионной H^+ , D^+) формах наблюдается и при облучении металлов электронами в вакууме. Снятие – локальное понижение потенциального барьера в месте воздействия электронного пучка, создает условия для выхода водорода (дейтерия) из всего объема образца в основном через точку воздействия электронного пучка, причем, выход осуществляется даже в форме свободных атомов, что в условиях термического равновесия при комнатной температуре практически невозможно. Выход атомарного водорода и его изотопов из металлов при облучении аналогичен, в определенной мере, его переходу в атомарной (ионной) формах из металла в металл при контакте. Неравновесные радиационные эффекты, связанные с ускоренным выходом водорода, удастся реализовать или промоделировать при контакте квазиравновесной (насыщенный водородом металл) и равновесной (ненасыщенный водородом металл) систем.

5.5. Заключение

Облучение металлов, насыщенных водородом и дейтерием, электронами с энергией 10^4 – 10^5 эВ сопровождается возбуждением внутренней водородной атмосферы и эффективным снижением потенциального барьера на пути выхода водорода и дейтерия из металлов в вакуум.

Впервые экспериментально доказано, что происходит не просто ускоренный, неравновесный выход водорода из металлов при облучении, но и выход водорода из металлов (Nb, Pd) при облучении в атомарной форме.

Методика регистрации атомарного водорода, основанная на отбеливании атомарным водородом нанесенных красителей, позволяет наблюдать распределение выхода атомарного водорода по поверхности образца. Проведенные исследования свидетельствуют, что при облучении сфокусированным пучком электронов (1–2 мм) Pd, Nb наряду с интенсивным отбеливанием красителя, обусловленным выходом атомарного водорода непосредственно из облучаемого электронами пятна, наблюдается выход атомарного водорода из соседних частей образца, необлучаемых электронами, и с обратной стороны образца (пробег электронов значительно меньше толщины образца). Тем самым впервые экспериментально подтверждена гипотеза о возбуждении водородной атмосферы ионизирующим излучением.

Выход водорода в атомарной форме из металлов связан не только с неравновесным возбуждением внутренней водородной атмосферы в металлах, но и со снятием поверхностного потенциального барьера, препятствующего нейтрализации и десорбции водорода с поверхности металлов в области воздействия электронного пучка.

Водород выделяется при облучении из металлов преимущественно из точки воздействия электронного пучка. Рассмотрена кинетическая модель процесса неравновесного выхода атомарного водорода из металлов.

«Сильный» уровень неравновесности в водородной (дейтериевой) подсистеме металлов при облучении возможен благодаря квазиизолированности ее колебательного спектра от фононного спектра металлов и относительно высокой энергии неравновесных колебаний, например, энергия плазменных колебаний в протонной подсистеме металла достигает $\approx 0,2$ эВ. При таких условиях возбуждения была обнаружена эмиссия положительных ионов из облучаемого электронами Pd(D,H) (вероятно, H^+ , D^+).

«Красная граница» эффекта находится в области энергии электронов ~ 6 кэВ, что соответствует передаче при электронном ударе протонам энергии 13–15 эВ.

Ток эмиссии положительных ионов (10^{-3} – 10^{-2} мкА) растет квадратично с током первичного электронного пучка. Это связано с двухстадийностью процесса возбуждения эмиссии – стимуляцией излучением неравновесного выхода водорода из объема на поверхность Pd и «выбиванием» протонов (дейтронов) с поверхности при электронном ударе адсорбированных атомов водорода (дейтерия).

Наблюдаемые эффекты определяют новые каналы релаксации энергии первичного излучения во вторичных физических процессах, имеющих интересные практические применения.

Глава 6

ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

6.1. Введение

Водородное охрупчивание – серьезная проблема, связанная с выбором металлов и сплавов, работающих в условиях нагрузок и воздействий окружающей среды. Исследуемые конструкционные материалы обычно должны совмещать стойкость к большим напряжениям с приемлемой высокотемпературной деформацией. Водород уменьшает пластичность большинства металлов и сплавов. Влияние водорода на прочность менее заметно и может быть исключено формой изделия. Но даже современные сверхпрочные сплавы, которые максимально противостоят водородному воздействию, подвержены водородному охрупчиванию. В то время как предел прочности при растяжении сплавов достаточно слабо изменяется под действием водорода, относительное удлинение разрушения и относительное уменьшение площади разрушения могут быть весьма существенными для никелевых и других сплавов [1]. Небольшие изменения в составе сплавов способны заметно изменять механические свойства и деградационные характеристики. Введение 3 % Fe в сплав Co_3Ti заметно повышает вязкость при разрушении [2]. Насыщение металлов и сплавов водородом при высокой температуре и последующее быстрое охлаждение вызывает водородные нарушения в большинстве материалов. Однако в монокристаллах NiAl напряжения разрушения увеличиваются при таких температурных тренировках [3]. В NiAl сплавах растворимость водорода слабо зависит от температуры, а влияние быстрого охлаждения уменьшается сильным примесным захватом [4]. Влияние термической тренировки и скорости охлаждения может быть значительнее водородного воздействия. Все это имеет фундаментальный интерес для конструкционных сплавов и определяет связь между водородом и компонентами сплава, распределенными примесями, границами внутренних поверхностей.

Взаимодействие атомарного водорода с сегментами дислокаций, крайние точки которых закреплены в долинах Пайерлса и содержат геометрические перегибы, влияет на диссипацию упругой энергии [5]. Наличие насыщенных связей и концентрация дефектов у дислокаций создают благоприятные условия для насыщения окрестностей дислока-

ций атомарным водородом, являющимся пассиватором дефектов и свободных валентностей. Водородная атмосфера вокруг дислокации способствует их закреплению. Это проявляется, в частности, в упрочнении V–Ti сплавов. В этих сплавах атомы H под действием напряжений упорядочиваются вокруг дислокаций. При обработке железа в водороде при 800–1100 К в течение часа понижается предел текучести, что связывается с подвижностью дислокаций и транспортом водорода дислокациями. Признаки переноса водорода двойникующимися дислокациями наблюдаются на поверхности разрушения уже при 77 К. Поток переносимого дислокацией водорода увеличивается при уменьшении скорости деформации [6]. Перегибы на краевых дислокациях имеют наибольшее содержание H. Водород увеличивает подвижность винтовых дислокаций и увеличивает локальные напряжения, что может приводить к зарождению водородных трещин. Движение дислокаций, фазовые переходы, появление микро- и макротрещин, сопровождается спонтанным высвобождением энергии упругих колебаний, то есть акустоэмиссией (АЭ). Акустоэмиссия изучалась в процессе образования флокенов и трещин в стали 34ХМ, предварительно насыщенной водородом под давлением [7]. На всех образцах, на которых зарегистрирована АЭ, обнаружены флокены или микротрещины, или то и другое.

АЭ наблюдалась и в процессе катодного наводороживания пластичной стали невысокой прочности (сталь 20 и 16 ГС) и более прочной легированной стали марки 18 ХГМФ [8]. Параметры системы измерений АЭ: усиление 40 дБ, полоса частот 80–180 кГц.

При наводороживании число блистеров, образовавшихся на поверхности образцов стали 20, на порядок больше, чем на поверхности образцов стали 18 ХГФ за одно и то же время испытаний (≈ 6 часов). Первые сигналы АЭ в стали 20 появились через 10–20 с после приложения потенциала, а в стали 18 ХГМФ – через 100–200 с. Интенсивность выхода АЭ в первом случае в 20–30 раз выше, чем во втором. Другими словами, наблюдается полная корреляция выхода АЭ с интенсивностью образования блистеров.

Методом АЭ изучались структурные изменения и процессы микропластической деформации (в области напряжений, меньших предела текучести) в металлокерамике ВК при тепловом (в области 100–1100 К), радиационном (облучение γ -квантами до поглощенных доз 10^7 Дж/кг) воздействии и наводороживания [9]. Показано, что термостимулированные и радиационно-стимулированные изменения микроструктуры металлокерамики ВК приводят к появлению сигналов АЭ. Пики АЭ при тепловых воздействиях, по-видимому, связаны с микродеформацией кобальтовой фазы, для предварительно наводороженной керамики с пе-

рестройкой дислокаций внутри и на границе зерен вследствие термостимулированной диффузии водорода. Предварительное облучение образцов уменьшает выход АЭ.

Таким образом, имеющиеся в литературе экспериментальные результаты свидетельствуют что:

- а) миграция водорода сопровождается выходом АЭ;
- б) АЭ обусловлена формированием структурных нарушений и дефектов водородного происхождения.

Изучение акустической эмиссии в процессах: насыщения материалов водородом, воздействия излучения на материалы, содержащие водород; деформационных и электрохимических процессах, позволяет разработать еще один способ неразрушающих методов контроля гидrogenизированных состояний в твердых телах.

Воздействие облучения на водородную подсистему твердых тел особенно на места скопления водорода вблизи вершин трещин, на дислокациях, границах зерен, позволяет предложить новые методы управления и особые условия эксплуатации материалов, повышающие их прочностные и иные эксплуатационные характеристики.

6.2. Водородные нарушения в металлах и сплавах

Большинство элементов конструкций содержит трещины. Скорость распространения трещин необходимо знать для различных условий приложения нагрузок поскольку этим определяется срок службы изделий. Водород оказывает влияние на зарождение и рост трещин. Рост трещин зависит от насыщения водородом, температуры, условий нагружения.

Вопросы водородного охрупчивания материалов были достаточно подробно изложены в обзоре Вехова (H. Vehoff) [10], которому мы будем следовать в разделах 6.2–6.7, дополняя его по необходимости новыми результатами и рассматривая их с точки зрения воздействия излучения и неравновесного возбуждения в водородной подсистеме металлов и сплавов на рост и релаксацию трещин.

Докритический рост трещин в водороде имеет типичный вид скорости роста от интенсивности нагрузки $K(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$. В воздухе, ниже критической величины K_{1c} , роста трещин не происходит. В водороде величина K_{1c} , соответствующая началу распространения трещин снижается до K_{TH} . В водороде, область I соответствует началу распространения трещин. Увеличение скорости происходит очень быстро, пока скорость не начинает ограничиваться переносом растворенного водорода к зоне разрушений. Величина K_{TH} зависит от равновесной концентрации водорода в области разрушений и приложенных напряжений [10]. В области II рост трещин

ограничен переносом водорода в область разрушений. Если еще сильнее увеличить нагрузки, то растущая трещина оторвется от потока водорода в область разрушений, и процесс будет протекать, как в воздушной среде.

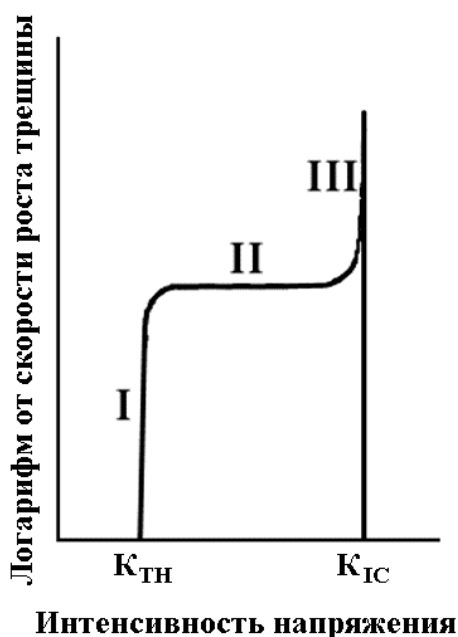


Рис. 6.1. Зависимость логарифма скорости роста трещины $\log \frac{da}{dt}$ в водороде от интенсивности нагрузки K ($\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$)

Положение II области роста трещин (плато на рис. 6.1) зависит от давления водорода и температуры. С ростом температуры скорость роста трещин в области II увеличивается, достигая максимума при околокомнатных температурах и быстро уменьшается при высоких (> 40 °С) температурах. Скорость роста трещин в области II растет и с увеличением давления водорода.

Существуют иные механизмы деградации механических свойств в водороде, связанные с образованием гидридов.

Деградация механических свойств металлов наблюдается при больших внешних давлениях водорода, высокой внутренней концентрации водорода, сверхнасыщениях водородом, связанных с химическими процессами или быстрым охлаждением в водородной среде. Деградация имеет место и при очень низких давлениях и концентрациях водорода — много меньших одного атома водорода на атом матрицы. Рассмотрим прямые эффекты воздействия водорода на металлы и сплавы — эффекты при больших концентрациях и давлениях.

Предельные разрушающие напряжения слабо или совсем не изменяются в водороде для сплавов на основе никеля и некоторых сверхпрочных сплавов. Небольшие изменения в температуре тренировки и сплавления могут изменять поведение в водороде [10]. Водород значительно сильнее влияет на удельное растяжение разрушения ϵ_F , чем на растягивающую на-

грузку (МПа). Почти во всех упорядоченных сплавах водород снижает вязкость. Сплавы, пластичные на воздухе, могут становиться хрупкими после насыщения водородом [11]. Разрушенные предельные поверхности в большинстве случаев имеют не вид поверхности скола, а образец разрушается путем зарождения и коалесценции микропустот. Рост микропустот поддерживается давлением водорода в микрополостях.

Большая внутренняя концентрация водорода достигается введением водорода при высоких давлениях и температурах и быстрым охлаждением. Сверхвысокие концентрации водорода в приповерхностных слоях достигаются при электрохимическом (катодном) насыщении.

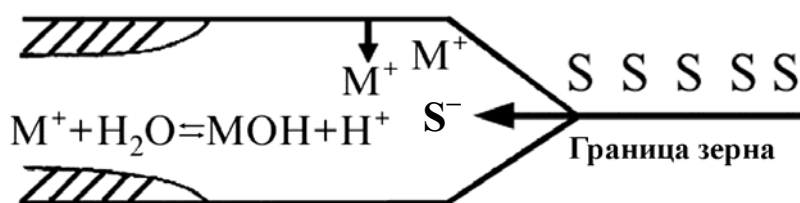
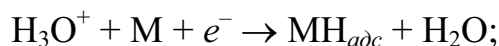


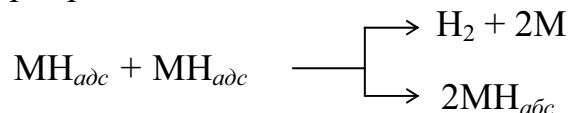
Рис. 6.2. Реакции у вершины трещины в агрессивной среде

Введение водорода из жидкой фазы с последующим наводороживанием включает следующие реакции:

нейтрализация H^+ :



рекомбинация адсорбированных атомов



В этих реакциях водород входит в решетку непосредственно [12], либо через преадсорбционное состояние – прекурсор [13]. В этом случае экстремально большие концентрации водорода могут накапливаться у поверхности. Равновесия при этом не достигается, поскольку водород постоянно удаляется с внешней поверхности. Но благодаря отклонению в поведении реального газа в микрополостях металла от идеального, в большинстве случаев насыщение металлов водородом не приводит к критическим водородным разрушениям.

Как правило, случаев разрушения в процессах эксплуатации металлов и сплавов, определяются распространением трещин за критические размеры в областях, далеких от границ. На процессы зарождения и распространения трещин большое влияние оказывает окружающая среда у вершины трещины. Реакции в жидкой среде у поверхности трещины идут около стенок и у вершины. Ионы двигаются от вершины и к вершине. Эти процессы изменяют локальные концентрации и кислотность при вершине трещины, а также падение потенциала вдоль трещины. В случае

насыщения водородом и водородного охрупчивания необходимо знать локальный потенциал у вершины трещины. Математическая модель для среды в вершине описывает поток веществ к вершине трещины [14].

$$j_i = M_i \nabla \mu_i,$$

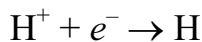
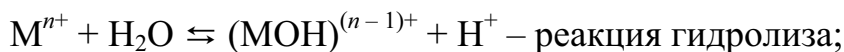
где

$$\mu_i = \mu_{i0} + kT \ln a_i + F Z e \Phi.$$

Здесь: μ_i – электрохимический потенциал для каждого из веществ; $M_i = D_i C_i / kT$, D_i – коэффициент диффузии; C_i – концентрация i -го вещества. Закон сохранения вещества:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla j_i + R_i,$$

где R_i – скорость производства или ухода вещества. Типичными реакциями у вершины трещины являются:



Последние реакции обеспечивают появление атомов водорода у поверхности металла и его проникновение в металл.

Уравнение скорости

$$R_{H^+} = K_0 C(H^+) \exp\left(-\frac{\beta F \Phi}{RT}\right),$$

K_0 – константа скорости; β – коэффициент переноса; F – постоянная Фарадея; Φ – электродный потенциал.

Условие электронейтральности

$$\sum Z_i C_i = 0.$$

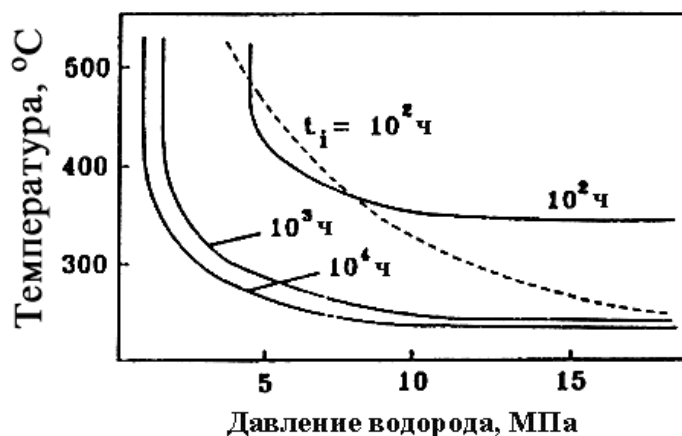
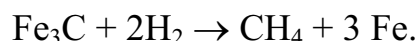


Рис. 6.3. Индукционный период водородного разрешения в зависимости от давления водорода и температуры внедрения

Эта система уравнений решена в [15] для ряда водородных растворов. Была получена зависимость потенциала у вершины трещины в зависимости от внешнего потенциала. С ростом или падением внешнего потенциала, потенциал у вершины трещины отличается от внешнего потенциала. С ростом трещины потенциала у вершины приближается к свободному коррозионному и становится независимым от внешнего. Поэтому в длинных и мелких трещинах водородное охрупчивание и анодное растворение могут не зависеть от приложенного потенциала [16, 17].

В материалах, выращенных в водороде при большом давлении и высокой температуре, водород взаимодействует внутренними частицами подобным оксидам и карбидам. В сталях метановые пузырьки могут конденсироваться, расти и мигрировать вдоль границ зерен, формируя разрывы, уменьшающие площадь разрыва в тестах на разрыв. Это процесс называют водородным разрушением. Области температур и давлений, необходимые для водородного разрушения сильно зависят от стабильности карбидов внутри сталей.

В равновесии внутреннее давление водорода не может превышать внешнего. Однако, равновесие между водородом, карбидом и метаном определяет давление метана, скапливающегося в пустотах, в соответствии с реакцией



Откуда следует, что при единичных концентрациях Fe_3C и Fe , давление метана растет квадратично с давлением водорода

$$P_{\text{CH}_4} = K_p (P_{\text{H}_2})^2.$$

При температуре 327 °С равновесное давление метана в тысячу раз превосходит давление водорода, квадратично нарастая в пузырьках с увеличением давления водорода. Кинетика процессов водородного охрупчивания во многом неясна. Имеется некоторый индукционный период, зависящий от давления и температуры, по прошествии которого наступает заметное уменьшение в площади разрушения [18] (рис. 6.3). Существует две области. В области средних температур и низких давлений кривые идут почти параллельно оси ординат (t°). В этой области водородное охрупчивание происходит при низких давлениях. Ниже критического давления разрушение фактически не зависит от температуры. При низких температурах и высоких давлениях кривые идут параллельно оси абсцисс (P_{H_2}) и водородное разрушение фактически не изменяется с давлением, но небольшое изменение температуры сильно изменяет индукционный период.

Такое поведение определяется кинетикой роста пузырьков [19]. Мириады маленьких пузырьков должны расти на границах зерен, при-

водя к наблюдаемому уменьшению в площади разрушения в тестах на растяжение. Электронная микроскопия показывает, что эти пузырьки образуются и растут на границах зерен, реже на карбидах. Для зарождения метановых пузырьков необходимы реакции:

1. $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ (в растворе);
2. Диффузия углерода к пузырькам;
3. $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ – образование метана;
4. Диффузионный рост полостей, продвигаемый внутренним давлением метана.

При малых размерах полостей рост пузырьков связан с их движением вдоль границ, поскольку коэффициент диффузии железа очень мал в области температур, соответствующих разрушению. В области низких давлений предполагается, что реакция (3) образования метана равновесна. Согласно условию $P_{\text{CH}_4} = K_p (P_{\text{H}_2})^2$, движущая сила роста пузырьков увеличивается пропорционально $(P_{\text{H}_2})^2$, но падает с ростом температуры, так как K_p резко падает с температурой. Были предприняты попытки теоретического расчета индукционного периода – времени, в течение которого пузырьки на границах зерен начинают почти соприкасаться, что дает наблюдаемое уменьшение в площади при разрушении [19]

$$t_i = \frac{\text{const} \cdot \pi}{(P_{\text{H}_2})^2 \rho^{3/2}} \cdot \frac{1}{K_p D \delta},$$

где ρ – плотность пузырьков на границе зерна; δ – толщина границ зерен; D_g – коэффициент диффузии по границам зерен. Этот вид водородного разрушения не ограничивается карбидами в железе. Водород может взаимодействовать с оксидами или растворять оксиды, образуя водяные пузырьки в материалах [20], например, в меди. Материалы теряют свою прочность как за счет образования пузырьков, так и за счет фиксации частицами оксидов дислокаций.

Водород не только взаимодействует с примесями, образуя газовые пузырьки, но также образует гидриды во многих металлах. Хрупкие гидриды зарождаются в полях напряжений трещин и сильно уменьшают вязкость и прочность. Это, в частности, относится к сплавам для аэрокосмических применений, подобным алюминидам титана, страдающим охрупчиванием за счет образования, роста и разрушения гидридов.

Типичные гидриды образуют элементы группы (Nb, V, Ta). Гидриды легко образуются в Nb при температуре ниже 77 К [21]. Гидриды также образуются в Ni и его сплавах. Эти гидриды стабильны при некоторых строгих условиях насыщения при высоком давлении и разлагаются, когда давление падает [19]. Главные результаты данного типа водородного охрупчивания можно подытожить следующим образом:

1. Охрупчивание имеет место при температурах значительно больших, чем температура растворения гидридов;
2. Вязкость увеличивается с увеличением скорости натяжения;
3. Поверхности разрушения характерны для расщепления. Плоскость расщепления соответствует плоскости расщепления гидрида.

Благодаря своей ориентации некоторые гидриды, растущие без приложения нагрузки, исчезают при нагружении. Рост других гидридов, преимущественно ориентированных, стимулировался приложенными нагрузками. В гидридообразующих системах охрупчивание связано с формированием гидридов в области концентрации напряжений при сколе гидрида. Прямые наблюдения распространения трещины в ванадии с помощью электронного микроскопа показывают, что распространение трещины повторяет образование и скол гидрида у вершины трещины [22]. Микротрещины зарождаются в гидриде по фронту главной трещины, распространяются в обратном направлении и соединяют главные вершины трещин. Это обеспечивает последовательный рост основной трещины. Химический потенциал гидридов уменьшается у дефектов и гидриды способны осаждаться. Рост гидридов происходит автоматически при зародышеобразовании. Результирующие объемные искажения сглаживаются упругой или пластической деформацией. Это вызывает появление натяжений у вершин растущих гидридов. Гидриды образуются по фронту, где значителен поток водорода и свободная энергия системы уменьшается с ростом гидридов.

Управлять ростом гидридов в металлах, например, в ниобии, удается воздействием излучения, в частности, пучком электронов в допороговой области [97]. Облучая сильно насыщенным водородом (саморазрушающимся) образец ниобия, при относительно низких температурах, можно эффективно восстановить его упругие свойства.

В металлах с положительной энергией растворения водорода, подобных железу, область значительных концентраций напряжений распространяется на расстояния порядка 10^{-6} м [3]. Поэтому распространение трещины бесконечного скола гидрида останавливается и дожидается пока новые гидриды образуются и скол возобновится.

Как уже говорилось выше высокие концентрации водорода могут быть достигнуты термическим или электрохимическим насыщением. Водород накапливался во внутренних дефектах (микротрещинах, пустотах), присутствующих в большинстве применяемых сплавах, увеличивает давление в полостях, стимулируя их рост и объединение. Это проявляется в уменьшении площади разрыва по сравнению с ненасыщенным материалом. В слаболегированных сталях потеря вязкости обусловлена стимулированным водородом, увеличением числа зарождающихся микрополостей

на внутренних поверхностях [10]. В Al–Zn–Mg сплавах зарождение и рост наполненных водородом пузырьков наблюдался непосредственно в просвечивающем электронном микроскопе. Образец выдерживался в воздухе со 100 % влажностью при 70 °С в течение 96 дней. Водород скапливался вдоль границ зерен. Водородонаполненные пузырьки зарождаются, растут и исчезают со временем. При росте молекулярный водород в пузырьках генерирует значительные напряжения в окружающей матрице. Эти напряжения вызывают появление и движение дислокаций [23].

В монокристалле меди, насыщенном водородом при 600 °С и давлении H₂ 100 кПа, охлажденном после этого в воде, обнаружена высокая плотность пузырьков водорода. Пузырьки примерно сферические и окружены плотной сетью дислокаций и дислокационными петлями с концентрацией 10¹⁰ см⁻². Монокристалл меди, приготовленный с минимальной концентрацией дислокаций, обладает концентрацией водородонаполненных пузырьков на четыре порядка меньшей. Таким образом, водород скапливается в полях напряжений дислокаций, служащих местами зарождения водородных пузырьков [24]. В поликристаллических образцах меди, водородные пузырьки распределены преимущественно вдоль границ зерен. Рост пузырьков лимитируется переносом водорода из окружающей матрицы [24].

При катодном наводороживании α-Fe с микропримесями S, P, C наблюдается рост трещин без приложения внешних механических нагрузок [25]. Считается, что зарождение микротрещин в этих условиях происходит на границах зерен у неметаллических включений за счет давления молекулярного водорода, приводящего к переходу зародышевой субмикротрещины в матрицу. Субмикротрещина представляет собой отслоение размером порядка диаметра неметаллического включения. Кинетика зарождения зависит от среднего химического состава сплава [25]. Ванадий-титановые сплавы упрочняются под действием водорода, что связано с гидридообразованием. Рост концентрации водорода от 0,05 % до 0,33 % (ат) приводит к увеличению предела текучести и уменьшению деформационного упрочнения. Основной вклад в упрочнение связан с обусловленным напряжением, упорядочением внедренных атомов водорода вокруг дислокаций [26]. В металлах подгруппы V_a (V, Ti, Ni) при наложении растягивающей нагрузки наблюдается сверхравновесная диффузия водорода в направлении кристаллографической оси <111>. Начиная с некоторой нагрузки, коэффициент диффузии водорода в направлении <111> резко возрастает, причем с увеличением температуры эффект проявляется при более низких нагрузках [27]. Внешнее электрическое поле уменьшает коэффициент диффузии атомов водорода почти

на порядок. Этот эффект может быть объяснен действием на атомы Н встречного «электрического» ветра [28].

Механизм внутренних напряжений не может полностью объяснить наблюдаемого ускорения роста трещин и пустот в сталях. Трещины растут достаточно быстро и при низких давлениях. Водород либо замедляет движение дислокаций, как показано в [29], либо уменьшает когезию внутренних поверхностей. Возможна комбинация нескольких факторов.

6.3. Рост трещин, стимулированный водородом

Адсорбция водорода на поверхности металлов, захват водорода дислокациями и вершинами трещин определяют охрупчивание металлов и сплавов, кинетику роста трещин. Энергия связи водорода на свободной поверхности зерен или фазовой границе определяют чувствительность сплава к водородному охрупчиванию и скорость роста трещин.

Физически адсорбированная молекула Н₂ имеет мелкий минимум. Глубокий минимум соответствует диссоциативной адсорбции Н+Н. Эти состояния разделены потенциальным барьером. Термодесорбционный спектр водорода с поверхности позволяет определить адсорбционную изотерму и изотермическую теплоту адсорбции из решения уравнения Клапейрона [30]:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} = - \frac{E_{ad}}{R}.$$

Эти данные позволяют рассчитать заполнения водородом θ у вершины роста трещин при их стабильном росте. Водород адсорбируется на Fe и Ni диссоциативно [31 – 33]. Скорость адсорбции равна

$$r_a = K_a (1 - \theta)^2,$$

где $K_a = S_0 j \tau \exp(-E_a / kT)$; j – поток атомов на поверхность; τ – сечение захвата; S_0 – вероятность прилипания. Множитель $(1 - \theta)$ определяет число незанятых мест адсорбции. Вероятность прилипания определяется и зависимостью энергии активации от заполнения поверхности. При описании роста трещины эти эффекты могут быть несущественными, исключая вершину, где адсорбция активирована приложенными напряжениями. Скорость адсорбции равна $r_d = v_d \exp(-E_d / kT)$, где v_d – частный фактор; E_d – энергия активации десорбции. В условиях равновесия $r_a = r_d$, находим изотерму Лэнгмюра

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \sqrt{\frac{K_a}{K_d}}.$$

Аддитивность свойств поверхности играет важную роль в адсорбции и рекомбинации водорода и в водородном охрупчивании. Уменьшение скорости рекомбинации атомов Н уменьшает скорость образования Н₂ и увеличивает поглощение Н атомов. На скорость водородного охрупчивания влияет и адсорбция различных элементов [10], в частности, адсорбция серы и фосфора на никеле (плоскость <100>). Для случая покрытия серой имеем $S_0 \sim (1 - 4\theta_S)$, где θ_S – покрытие серой. Атом серы влияет на четыре соседних атома никеля. Влияние фосфора на никеле ограничено лишь одним атомом, занимаемым фосфором $S_0 \sim (1 - \theta_P)$, [34]. Сегрегация этих элементов оказывает сильное воздействие на внутренние разрушения под действием водорода. Влияние воздушной среды, водяных паров, кислорода на развитие трещин в алюминиевом сплаве 5456 было исследовано в широком интервале скоростей роста [35]. Рост трещин существенно усиливается при наличии примесей в воздухе и в водяном паре и много слабее в чистом кислороде. Около вершины трещины решетка упруго деформирована. Каждый атом водорода занимает конечный объем в решетке трещины, накапливаясь у вершины трещины из-за взаимодействия между полями напряжений атомов Н и трещины. В рамках упругой модели водород представляется упругим нарушением, занимающим внутренний объем решетки. Энергия взаимодействия между точечным дефектом и полем напряжений равна

$$W_H = - V_S \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}.$$

Здесь V_S – объем дефектной области; σ_{ij} , ε_{ij} – тензоры напряжений и поля деформаций, вызванных внутренними или внешними источниками в отсутствие дефектов. Эта энергия должна быть включена в решеточную часть химического потенциала при расчете концентрации водорода в дефектных областях, таких как границы зерен в полях напряжений, созданных трещинами [36]:

$$\mu_H = \mu_H^0 + W_{H_1} - W_H,$$

где μ_H^0 – химический потенциал при нулевых напряжениях; W_{H_1} – изменения в энергии напряжений при добавлении n_H молей водорода; W_H – работа, совершаемая при введении одного моля водорода. При малых концентрациях водорода и осевом напряжении, концентрация водорода равна

$$C_H^T = \tau_H^0 \exp\left(\frac{\tau_H V_H}{3RT}\right).$$

Таким образом, можно рассчитать концентрацию водорода в полях дислокаций и иных упругих деформаций, исключая ядра дислокаций и вершины трещин, где упругие напряжения сингулярны. Компьютерное моделирование показывает корректность приближения упругих напря-

жений в пределах одного вектора Бюргера от вершины трещины. Энергия взаимодействия между сферической частицей и полем упругих напряжений краевой дислокации равна [37]

$$W_H = \frac{G\epsilon(1+V)V_H \sin \theta}{3\pi(1-V)r} = \frac{\beta \sin \theta}{r}.$$

В силу зависимости $W_H \sim r^{-1}$, концентрация водорода вблизи ядра дислокации может быть столь велика ($C = 1/4$ нм; $r = 0,4$ нм), что распределение Больцмана следует заменить статистикой Ферми–Дирака

$$\frac{C}{1-C} = \frac{C_0}{1-C_0} \exp\left(-\frac{\beta \sin \theta}{rRT}\right).$$

Расчеты для цилиндра с ядром радиуса 0,248 нм дают избыток атомов Н на единицу длины дислокаций $5 \cdot 10^{-4}$, по сравнению с решеткой без дефектов – пренебрежимо малую величину. Подобные же расчеты можно сделать для трещин, если заменить σ_{11} на напряжения у вершины трещины [37]. Для острой трещины, упругий избыток концентрации при комнатной температуре равен 1,2. Можно сделать вывод, что только за счет упругих напряжений нельзя получить значительного избытка концентраций водорода. Необходимые локальные концентрации водорода, для имеющих место декогезионных процессов, могут быть получены за счет химического взаимодействия, преимущественного захвата атомов Н на границы зерен, ядра дислокаций, фазовые границы. Важную роль в металлах, в том числе при развитии трещин и деформаций, играют дислокации [38–43, 96]. Дислокационные петли междуузельного и вакансионного типа взаимодействуют непосредственно с газовыми микрополостями [39]. Из-за различия в концентрациях вакансий в микрополостях и дислокационных петлях возникают диффузионные потоки, уравнивающие вакансионные потенциалы в комплексах петля–микрополость. Размеры петель междуузельного типа уменьшаются при поглощении вакансий из микрополостей, при этом давление газа в микрополостях возрастает. В случае взаимодействия петли с микрополостью ее размеры увеличиваются, а давление газа падает. При контакте с микрополостью размер дислокационной петли междуузельного типа уменьшается в результате поглощения вакансий. Дислокационные петли вакансионного типа либо растут, либо уменьшаются в зависимости от соотношения величин линейного натяжения дислокаций и поверхностной энергии микрополости.

При водородном охрупчивании перемещение скользящих дислокаций стимулируется химической движущей силой [41]:

$$\tau = \frac{nkT}{b^2} \ln \frac{D_0}{D}.$$

Здесь n – линейная концентрация водорода вдоль дислокации; b – величина вектора Бюргерса; D_0 , D – аналоги коэффициентов диффузии водорода в кристалле вдоль дислокации. Во время деформации кристаллов индуцируется большая химическая движущая сила, генерирующая и перемещающая дислокации, облегчая транспорт водорода. Перемещаемые дислокации могут увеличить интенсивность напряжений в устье трещины, что будет способствовать ее развитию – разрушению. Сильное взаимодействие водорода с дислокациями и образование петель вакансионного типа наблюдается в α -Fe при $T > 720$ К [42]. Поток водорода в монокристаллах железа увеличивается при уменьшении скорости деформации, что связывается [38] с уменьшением вероятности отрыва дислокаций от их водородных атмосфер. Перегибы краевых дислокаций имеют наибольшее содержание водорода, достигающего насыщения вблизи ядра дислокации. Водород увеличивает подвижность винтовых дислокаций и приводит к росту локальных напряжений. При этом в области локальных деформаций происходит зарождение инициируемых водородом трещин.



50 мкм

Рис. 6.4. Вершина трещины в FeSi, раскрывавшейся в вакууме, а затем – в водороде (резкое уменьшение угла раскрытия)

Для количественного описания водородного охрупчивания в этих местах, необходимо иметь данные по миграции и энергии связи водорода. Интересные данные по медленному росту трещин в водороде получены в [44]. Показано, что различные температурные режимы роста

трещин обусловлены либо газофазным транспортом, либо адсорбцией и диффузией. Но не были получены данные по энергиям связи водорода с локальными дефектами в зоне процессов разрушения.

В [45, 46] использованы различные экспериментальные подходы для изучения роста трещин при полностью пластичных условиях в монокристаллах и бикристаллах FeSi и Ni с водородом и без. Эксперименты *in situ* по росту трещин в монокристаллах при нагрузках сжатие–растяжение показали, что трещины растут переменным скольжением. Переменная активация плоскостей скольжения происходит непосредственно у трещины. Водород следующим образом влияет на процессы роста трещин:

1. Водород поглощается в зоне напряжений у вершины трещины и облегчает движение дислокаций. В работе [47] показано, что в чистом монокристалле железа при малых скоростях растяжения, водород снижает выход напряжений и усиливает движение дислокаций. В экспериментах с тонкой фольгой [48] показано, что водород охрупчивает никель, глубоко локализованными разрывами вдоль активной плоскости скольжения. Фольги растягивались непосредственно в электронном микроскопе при растяжении наблюдалась вершина трещины. При введении водорода дислокации начинали двигаться без дальнейшего увеличения напряжения. Было показано, что наклонные связи разрываются за счет локальной потери сцепления. В объемных кристаллах, в которых трещины растут переменными плоскостями, это ведет к разрушению наклонных связей;

2. Водород способен препятствовать появлению и движению дислокации. При заданной скорости растяжения водород увеличивает локальные напряжения у вершины трещины и обличает скол. То, что водород препятствует движению дислокаций, было показано экспериментально для менее чистого железа [49, 50]. В трещинах, растущих переменным проскальзыванием, начало трещины скола возникает у вершины и распространяется вдоль плоскости скола;

3. Водород уменьшает локальные силы сцепления, поэтому связи разрываются и облегчается эмиссия дислокаций. Общий эффект состоит в уменьшении угла раскрытия при вершине трещины, когда скол и вязкое разрушение идет одновременно вдоль фронта трещины.

Угол раскрытия вершины трещины α будет меньше угла между плоскостями скольжения α_d , если следующая мода разрушения, распространяющаяся со скоростью v_0 и производимая у вершины трещины нулевого порядка (скол), усиливается вязким разрывом [45].

Угол α определяется уравнением $\operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} + 2 \frac{v_0}{d\delta/dt}$.

Здесь $d\delta/dt$ – скорость открытия стабильно растущей трещины.

На рис. 6.4 показан угол α в монокристалле FeSi после растяжения вначале в вакууме, а затем в водороде ($P_{H_2} = 30$ кПа) при раскрытии трещины со скоростью 100 нм/с. Отчетливо видно уменьшение угла раскрытия трещины. Важно выяснить имеет ли место связь между пластичным течением и трещинообразованием на атомном уровне – испускание изолированных дислокаций в перемешку с рядами атомов с нарушенными связями на макроскопическом уровне (ломкие прерывные прыжки, следующие за интенсивным пластичным нарушением) или на промежуточном уровне. Наблюдение вторичных углеродных реплик на разрушенных поверхностях показывает, что прерывистые скачки трещин не превосходят 0,1 мкм [10].

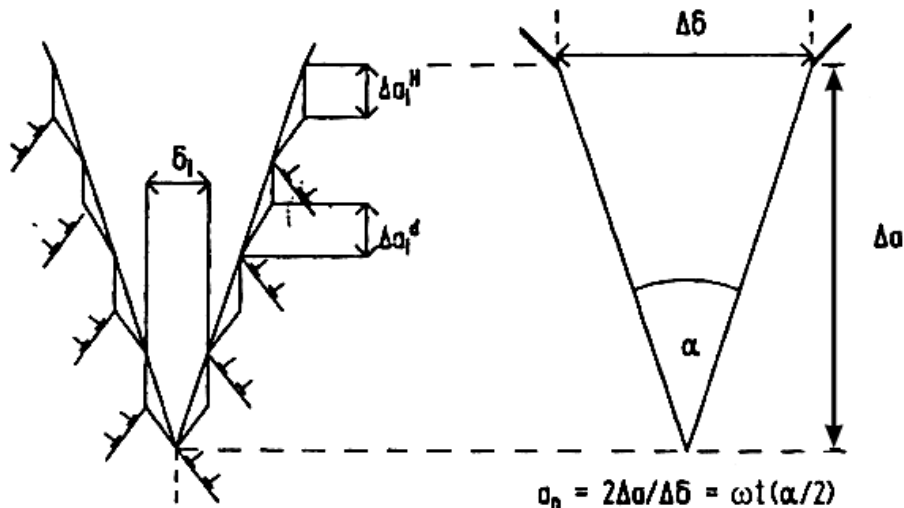


Рис. 6.5. Развитие вершины трещины попеременным испусканием дислокаций ($\Delta\sigma_i^d$) и разрывом связей ($\Delta\sigma_i^H$)

Методом акустоэмиссии показано, что разрушение монокристалла FeSi при наличии водорода происходит вдоль фронта трещины, путем зарождения субмикронных трещин, которые внедряются в вязкую матрицу [52].

Подобные результаты были получены на монокристаллах Ni после устойчивого роста трещины в водороде [45]. Поверхность разрушения, полученная после выдержки в водороде при давлении 60 кПа имеет вид, угорков. Трещины распространяются попеременно проскальзыванием вдоль $\langle 111 \rangle$ и сколом вдоль $\langle 100 \rangle$. Уменьшение силы атомных связей в Ni водородом установлены в [53]. После интенсивного насыщения во-

дородом, сильно растягиваемый бикристалл Ni разрушается нестабильным сколом вдоль границ зерен без зарождения и сращивания пустот.

Рис. 6.5 схематически показывает продвижение вершины трещины, путем попеременного проскальзывания Δa_i^d и локального скола Δa_i^H . Локальный рост трещины

$$\Delta a_i = \Delta a_c^d + \Delta a_i^H.$$

Разделив полученное равенство на локальное увеличение раскрытия трещины, найдем соотношение для угла раскрытия трещины α :

$$\operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} = a_n^d + a_n^H = a_n,$$

где $a_n^d = 2\Delta a_i / \delta_i$ – приращение трещины за счет растяжения, деленное на величину раскрытия; $\Delta a_n^H = (2\nu_0(d\delta/dt))$ – приращение, связанное с охрупчиванием. Идеальный рост трещины, только за счет растяжения, соответствует $\Delta a_n^H = 0$. Условие $\Delta a_n^H > 0$, может быть использовано как количественная мера охрупчивания. При малых скоростях роста трещин (область I, рис. 6.1) водород находится в локальном равновесии у вершины трещины. Для определения энергии связи водорода с вершиной трещины и дефектами в области у вершины трещины учтем, что величина a_n является мерой отношения числа разорванных связей (Δa_i) к числу испущенных дислокаций (δ_i) и связана с заполнением водородом у вершины трещины простым соотношением $\operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} = a_n^d + a_n^H = a_n$. Измеряя угол раскрытия α стабильно растущей трещины можно найти a_n . Предполагается, что a_n^H пропорциональные заполнению водородом вершины трещины n :

$$a_n^H = \beta n$$

Величина n определяется средним заполнением сильно связанных состояний около вершины трещины. Это могут быть поверхностные состояния, ядра дислокаций или особые связывающие состояния в сильно разупорядоченной области у вершины трещины. Компьютерное моделирование [54], подтверждает предположение о наличии особых связанных состояний водорода у вершины трещины. Расчеты предсказывают, что водород сильнее связан с вершиной трещины, чем с объемными дефектами (дислокации, ненарушенные поверхности). Используя распределение Ферми–Дирака и соотношение $a_n^H = \beta n$ находим зависимость a_n^H от давления и температуры:

$$\frac{a_n^H/\beta}{1-a_n^H/\beta} = K_0 \sqrt{P_{H_2}} \exp(U/kT), \quad K_0 = S/N_i.$$

Здесь S – константа закона Сиверта (Sievert).

В общем случае энергия связи U зависит от напряжений у вершины трещины. Чтобы облегчить сравнение с экспериментом можно переписать выражение для a_n^H в виде:

$$\frac{1}{a_n^H} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\exp(-U/kT)}{K_0 \sqrt{P_{H_2}}} + 1 \right).$$

В частности, для монокристалла FeSi получено [54] $K_0 = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1/2}$, $\beta = 12$, $U = 49 \text{ кДж/моль}$; для Ni: $K_0 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1/2}$, $\beta = 5,4$, $U = 22 \text{ кДж/моль}$. Эти результаты показывают, что водород сильнее связан с вершинами трещин в FeSi, чем в Ni. Поэтому много значительно большие давления водорода необходимы для получения хрупкого разрушения в Ni, чем в FeSi. Заполнение особых центров захвата у вершины трещин, определяющих водородное охрупчивание, не связано с поверхностными центрами или объемными ловушками. Водород сильнее связывается с вершинами трещин, чем с внутренними поверхностями или ядрами дислокаций. С увеличением заполнения, соотношение между разорванными связями и производством дислокаций смещается в сторону разорванных связей. Экспериментально это проявляется в уменьшении угла раскрытия вершины трещины. Однако локальные механизмы разрушения в этих экспериментах не раскрываются, но предполагается, что даже при низких давлениях заполнения водородом, близкие к единице могут быть получены у вершины трещины. Это обеспечивает локальное уменьшение энергии атомных связей. Размеры областей водородного охрупчивания можно определить по данным о кинетике роста трещин.

6.4. Кинетика водородных нарушений

Кинетику роста трещин в водороде могут контролировать различные процессы (рис. 6.6), среди которых можно выделить следующие: 1 – перенос газа к вершине трещин; 2 – активированная или неактивированная физическая адсорбция; 3 – диссоциативная химическая адсорбция; 4 – водородопроницаемость (поглощение); 5 – диффузия водорода в полях напряжений области разрушения; 6 – захват внутренними поверхностями. Зависимость от давления и температуры второго участка скорости роста трещин (см. рис. 6.1), определяются переносом водорода к вершине трещины. В пределах второй стадии роста трещин, скорость роста трещин почти не зависит от движущей силы, описываемой величи-

ной K_I в механическом разрушении. Постоянной скорости роста трещин соответствует постоянный угол ее раскрытия. Угол раскрытия увеличивается с увеличением движущей силы и уменьшением количества водорода в области разрушений. Рост трещины ускоряется с повышением температуры и давления водорода, поскольку в низкотемпературной области рост T и P_{H_2} увеличивает приток водорода к вершине трещины. В работах [55, 56] показано, что рост трещины определяется переносом газа, растворенного у вершины трещины, взаимодействием газа со вновь образованными поверхностями, диффузией водорода в области разрушений. Какой из этих процессов определяет скорость роста трещин, зависит от условий эксперимента и используемого материала. В дальнейшем будут учитываться только адсорбционные и диффузионные процессы.

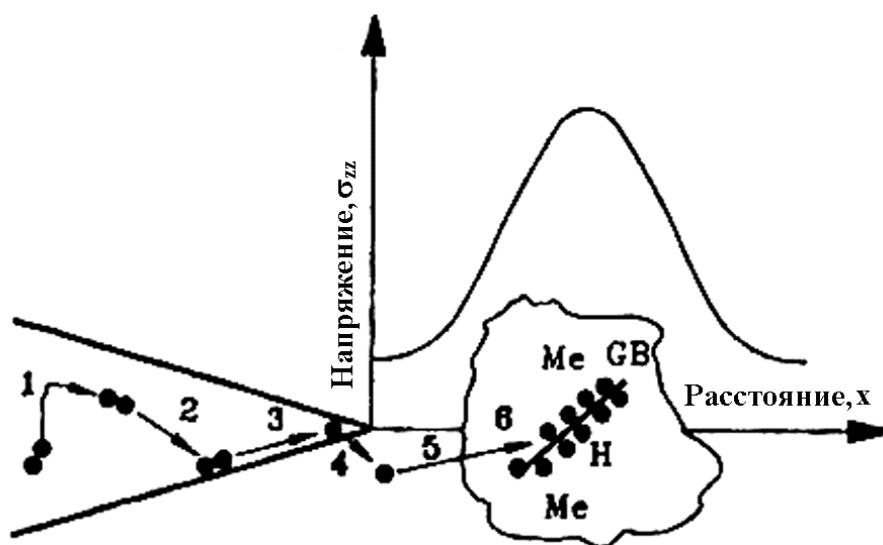


Рис. 6.6. Различные стадии процесса контролирующего перенос водорода в зону разрушений:

1 – газофазный перенос; 2 – физическая адсорбция; 3 – диссоциативная хемосорбция; 4 – внедрение водорода; 5 – диффузия; 6 – захват внутренними поверхностями

Выше подчеркивалось, что водород, адсорбированный только на вершине трещины, не определяет водородное охрупчивание, скорее водород должен находиться в области разрушения. Но это не означает, что поверхностные реакции не могут контролировать скорость II этапа развития трещин, рис. 6.1. Предполагая диссоциативную адсорбцию, можно использовать уравнение для скорости заполнения

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a(1 - \theta)^2 - K_d\theta^2$$

и в условиях стационарно растущей трещины

$$-\frac{d\theta}{dt} = \dot{a} \frac{d\theta}{da},$$

найти уравнение для заполнения

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \sqrt{\frac{K_d}{K_a}} \operatorname{ctg}(\sqrt{K_a K_d x_0}) / \dot{a}.$$

Для медленно растущей трещины ($\dot{a} \rightarrow 0$), в условиях стационарного роста, имеем

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{\frac{K_a}{K_d}} = \sqrt{\frac{S_a A_a}{v_D \sqrt{2\pi m k T}}} \sqrt{P_{H_2}} \exp \frac{E_d - E_a}{2kT}.$$

Если водородное охрупчивание контролируется только заполнением водорода у вершины трещины, то последнее уравнение описывает зависимость процесса роста трещины от давления и температуры. В большинстве материалов значительно большие давления и температуры необходимо для водородного охрупчивания, чем предсказывает последнее уравнение. Однако полученное уравнение подходит для описания данных по росту трещин в сильнонапряженных сталях [57].

В предельном случае больших скоростей роста $\operatorname{ctgh} \sqrt{K_a K_d x_0} / \dot{a}$, может быть аппроксимирован $\dot{a} / \sqrt{K_a K_d x_0}$, что дает

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{S_0 A_a Z}{\dot{a}} x_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Это уравнение предсказывает уменьшение в скорости роста трещин с уменьшением температуры для термически активированной адсорбции. Но адсорбция водорода на чистой поверхности Ni и Fe неактивирована. Вместе с тем большинство материалов, не образующих гидридов проявляют сильное уменьшение в отношении охрупчивания с уменьшением температуры. Поэтому кинетики охрупчивания не могут быть объяснены только поверхностными реакциями и преадсорбцией водорода на напряженные связи.

Изучение адсорбции на деформируемых поверхностях позволило предположить, что заполнение адсорбатом у вершин трещины много меньше, чем на недеформируемых поверхностях [58]. Адсорбция, вызывающая охрупчивание, видимо происходит через прекурсор-преадсорбционное состояние. Адсорбция водорода на Ni при температурах ниже 200 К происходит в иных состояниях, чем при высоких температурах. Предполагается, что низкотемпературная адсорбция соответствует расположению атома H над атомом металла, тогда как и при $T_{\text{ком}}$ водород проходит под первый слой атомов металла [59]. Если эти более высокие энергетические состояния ответственны за охрупчивание, то им отвечает некая эффективная энергия активации в этих состояниях F_a и заполнения этих состояний уве-

личивается с ростом температуры. Это все подтверждает ту точку зрения, что охрупчивание обусловлено водородом, накапливающимся в особых состояниях у вершины трещины. В [60] изучен рост трещин в монокристаллическом никеле в интервале температур, когда перенос водорода к вершине трещины определяет ее скорость роста. Зависимость скорости роста трещины от $1/T$, при $a_n = \text{const}$ позволяет определить энергию активации адсорбции на ловушках у вершины трещины: $E_a = 23$ кДж/моль. Но прямых доказательств термически активированного внедрения или адсорбции водорода пока недостаточно. Контролировать процессы заполнения поверхности могут не только поверхностные реакции, но и процессы сегрегации водорода на поверхностных состояниях и глубоких ловушках внутри решетки. Ожидается таким образом увеличение заполнения с уменьшением температуры. Однако оказалось, что необходимое для водородного охрупчивания внедрение водорода в решетку и зону разрушений, может лимитироваться диффузией.

Если скорость адсорбции водорода у вершины трещины достаточно быстра, чтобы поддерживать постоянной концентрацию водорода у вершины, то профиль распределения водорода стационарно растущей трещины задается выражением [61, 62] (рис. 6.7)

$$C(x) = c_0 \operatorname{arcrct} \sqrt{\frac{x+r}{2D}} \dot{a},$$

где $D = \exp(1 - E_D/kt)$ – коэффициент диффузии.

Из уравнения

$$\frac{C}{1-C} = \frac{C_0}{1-C_0} \exp\left(-\frac{\beta \sin \theta}{kT}\right)$$

удается определить заполнение ловушек по фронту медленно растущей трещины. В случае если водород не захватывается другими ловушками, получаем следующее выражение для заполнения

$$\frac{n}{1-n} = \left[\frac{S_0}{N_0} \sqrt{P} \operatorname{arcrct} \sqrt{\frac{x_0 \dot{a}}{D}} \right] \exp \frac{E_s(\delta) \tau_a}{kT}.$$

Параметры S_0 , N_0 , D_0 , E_s , E_a могут быть измерены независимо, см. табл. 6.1.

Таблица 6.1

Параметры диффузии и захвата водорода в металлах и сплавах

Материал	D , м/с	E_D , кДж/моль	S_0 , АтомН/ м ³ ·Па ^{1/2}	E_a , кДж/моль	$E_a - E_s$, кДж/моль
Никель	6,4·10⁻⁷	40	2,5·10 ⁻³	12	-21
Eisen	5,4·10⁻⁸	4,1	9,5·10 ²³	30	-26
Инко 903	2,46·10⁻⁶	52,7	6,52·10 ²²	4,6	-15,4
CMSX-2					-70

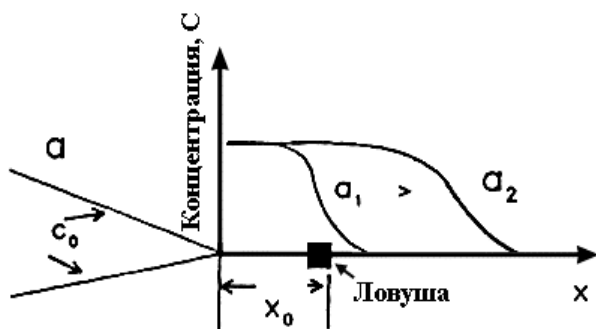


Рис. 6.7. Профиль концентрации водорода на местах захвата по фронту стационарно растущей трещины

Для монокристаллов Ni зависимости a_n от скорости роста трещины \dot{a} , давления водорода и температуры показывают, что a_n пропорциональна заполнению ловушек водородом. Среднее расстояние между ловушкой и вершиной трещины x_0 составляет 2 нм. Это подтверждает предположение, что охрупчивание контролируется заполнением ловушек непосредственно у вершины трещины.

В отличие от чистых монокристаллических материалов в технических сплавах часто наблюдается, как небольшое изменение в составе сплава может сильно изменять чувствительность сплава к водородному охрупчиванию. Для всех сплавов максимум охрупчивания приходится на комнатные температуры. Такое поведение сплавов связано с тем, что даже небольшие изменения в захвате и диффузии оказывают заметное влияние на водородно-деградационные процессы.

Помимо водорода и другие газы могут оказывать влияние на процессы переноса и деградационные процессы. Термодинамические аргументы показывают, что активно адсорбирующийся газ уменьшает поверхностную энергию и активирует охрупчивание. Поэтому кислород, эффективно адсорбирующийся на железе, должен сильно стимулировать охрупчивание. Это находится в противоречии с экспериментом [63]. В [63] показано, что добавление небольших количеств кислорода к водороду способно полностью подавить водородное охрупчивание. Такое поведение кислорода может быть использовано для определения размеров зоны разрушений в FeSi [10]. Рост трещин изучался при парциальном давлении водорода 1 Па. Длина свободного пробега при давлении 1 Па превышала размеры камеры. Кислород поступал в камеру непрерывно и быстрее достигал вершины трещины, изменяя рост трещины. При этом величина $a_n = \text{ctg} \frac{\alpha}{2}$, где α – угол раскрытия трещины, уменьшается с 10 до 3,3. Зная скорость роста трещины и время перехода от квазиупругого к вязкому разрушению, удастся определить размеры области разрушений ~ 50 нм. Область насыщения водородом имеет

много большие размеры. Таким образом, водород должен прямо воздействовать на поверхность или накапливаться на ловушках генерируемых при вершине в ходе пластичного растяжения. Максимум концентрации водорода находится прямо у вершины трещины, а не в области максимальных напряжений у фронта вершины трещины.

Почему не охрупчивает кислород? Кислород активно адсорбируется и уменьшает поверхностную энергию даже больше, чем водород. Поэтому надо предположить, что водород при охрупчивании должен входить в решетку и собираться у напряженных связей вблизи вершины трещины. Атомы кислорода, с их большими размерами, не могут входить в решетку и не вызывают охрупчивания при комнатной температуре.

6.5. Механизмы разрушения

Водородное охрупчивание многих материалов связано с образованием гидридов – новых хрупких фаз, стимулирующей локальных деформаций или непосредственно за счет локального накопления у вершины трещины и внутренних поверхностей. Перенос водорода к полостям, где зарождаются пустоты или трещины, определяет скорость роста трещин.

Задача термодинамического рассмотрения водородного охрупчивания – связать напряжения у вершины трещины или энергию, выделяющуюся при росте трещины с чувствительностью к внешним воздействиям. Это удастся сделать для упругих трещин, пренебрегая процессами пластичного течения (трещины Гриффита). Рассмотрим для простоты образование трещин при срезе III (рис. 6.8). Уравнение упругого равновесия сводится в этом случае к уравнению Лапласа

$$\Delta U_3 = 0,$$

где U_3 – смещение в направлении x_3 . Решение уравнения позволяет найти напряжение у вершины трещины

$$\sigma = \frac{K}{\sqrt{2\pi Z}}.$$

Коэффициент пропорциональности K – фактор интенсивности напряжений. Решение уравнения для трещины общего вида записывается подобным образом

$$\sigma_{ij} = (r, \theta) = \frac{K_m}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^M(\theta), \quad K_m = \sigma_m^\infty \sqrt{\pi a'} Y(a/W);$$

где m – I, II, III для различных типов нагружений, $f_{ij}(\theta)$ – функция, зависящая от угла и независящая от геометрии образца, Y – часть решения, связанная с геометрией образца, а именно от отношения длины трещины a к $W - l$ длине связи.

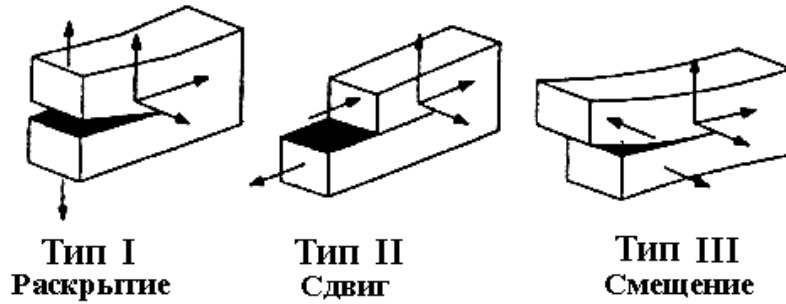


Рис. 6.8. Различные типы напряжений при разрушении

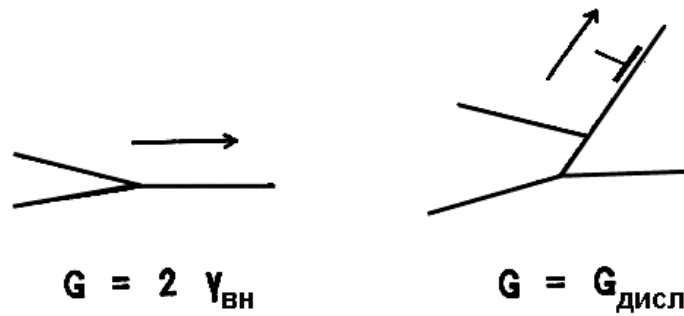


Рис. 6.9. Конфигурация вершин трещин при сколе и испускании дислокаций

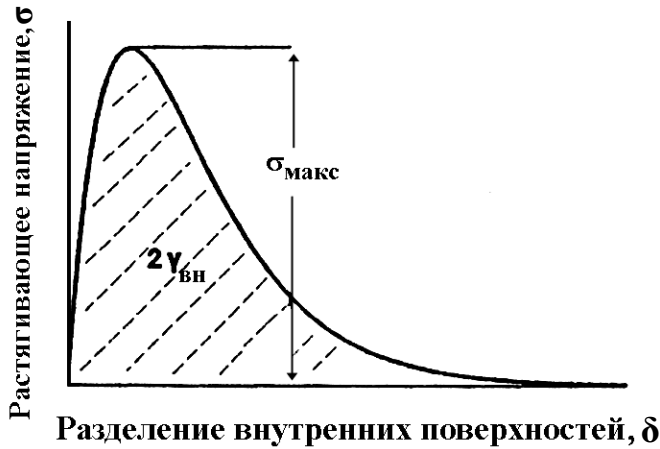


Рис. 6.10. Нагрузка растяжения в зависимости от расстояния δ в направлении перпендикулярном к разделенным поверхностям

Другой важный параметр, описывающий рост трещины – скорость выделения потенциальной энергии при росте трещины

$$G = \beta \frac{\partial W}{\partial a},$$

β – множитель, зависящий от геометрии образца. Для упругих напряжений множитель G связан с K_I – фактором интенсивности напряжений

$$K_I^2 = EG,$$

E – модуль упругости. Уменьшение скорости выделения энергии под воздействием водорода может быть рассчитано в континуальной модели

разделения внутренних поверхностей, рис. 6.9. Критерием разрушения неразведенных поверхностей при однородной нагрузке служит условие $\sigma = \sigma_{\max}$ – нагрузка растяжения равна своей максимальной величине (рис. 6.10) в зависимости от расстояния разделения поверхностей δ , по направлению нормали к поверхности. Но если разделение поверхностей происходит при медленном росте трещины и связи взаимодействуют друг с другом до момента окончательного разделения, то в этом случае [10]

$$G = \int_0^{\infty} \sigma(\delta) d\delta = 2\gamma_{\text{внут}}.$$

Здесь $\gamma_{\text{внут}}$ – межповерхностная энергия; $2\gamma_{\text{внут}}$ – работа обратимого разделения внутренних поверхностей (на единицу площади). Сила натяжения (на единицу поверхности σ в зависимости от δ определяется универсальным соотношением Розе [64]:

$$\sigma = E_0 \left(\frac{\delta}{a_0} \right) \exp \left(- \sqrt{\frac{E_0 a_0}{2\gamma}} \cdot \frac{\delta}{a_0} \right).$$

Здесь a_0 – постоянная решетки; E_0 – модуль упругости. Из последнего соотношения получаем

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{2\gamma E_0}{a_0 e^2}} = \frac{K_{1C}}{\sqrt{a_0 e^2}}$$

(e – число Эйлера). С этой точки зрения уменьшение энергии внутренних поверхностей или ослабление связей захватом – один физический процесс, определяемый различными словами.

Равновесное скопление примесей на границах зерен, определяется сложной комбинацией материал–примесь, в достаточно широком интервале заполнений. Детальные исследования приведены для фосфора в α -железе [65] и в некоторой степени для серы в никеле [66]. Водород не может быть прямо изучен методом Оже-электронной спектроскопии. Но подобное исследование возможно, если заполнения водородом осуществляются одновременно с другим сопутствующим элементом. Накопление фосфора на границах зерен в поликристаллическом железе описывается уравнением Лэнгмюра–Мак Лена (Langmuir – Mc Lean)

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = C_0 \exp(-\Delta g_s / RT).$$

Здесь θ – заполнение поверхности зерна; C_0 – объемная концентрация; Δg_s – свободная энергия Гиббса для сегрегации на границах зерен. Полученное уравнение можно переписать в виде

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta S^{xS}}{R} + \ln C_0,$$

где ΔH_0 – энтальпия сегрегации; ΔS^{xS} – избыток энтропии сегрегации. Энтальпия сегрегации много меньше на границах зерен, чем на поверхности (–180 кДж/моль и –34 кДж/моль, соответственно). Из подобных измерений можно непосредственно определить уменьшение силы сцепления при сегрегации. Энтальпия сегрегации водорода не измеряется токовой техникой, хотя роль водорода может быть определена из одновременной его адсорбцией с другими элементами. В [67] показано, что сегрегация серы в поликристаллическом никеле приводит к разрушению вдоль границ зерен, тогда как в чистом никеле наблюдается только разрушение через зерна. Величина внутрикристаллического разрушения зависит от заполнения серой границ зерен. С уменьшением заполнения серой границ зерен все большие внешние водородные потенциалы необходимы для получения равных величин внутризеренных разрушений. Иная картина наблюдается при адсорбции водорода на чистых границах в никеле. В [68] показано отсутствие внутризеренных разрушений в чистом никеле, насыщенном водородом. Однако в [69] установлено, что сегрегация углерода и серы, соответственно, усиливает или ослабляет сцепление и влияют на диффузию водорода. Таким образом, водород действует подобно сере и уменьшает сцепление никелевых связей между внутренними поверхностями. Диффузия водорода в сплаве Pd – 23 % Ag происходит вдоль границ зерен при размерах зерен меньше 40 нм. При размерах зерен больше 100 нм диффузия идет через зерна. В промежуточной области размеров сосуществуют оба механизма. Более этого, диффузия в границах зерен не быстрее, чем в объеме, что обычно имеет место для чистых образцов [40].

Многие примеси активнее скапливаются на свободных поверхностях, чем на внутренних поверхностях. При медленном разрушении возможны две ситуации:

1. Накапливающиеся элементы неподвижны при комнатных температурах (S, P) и поэтому при медленном разделении покрытия не изменяются – разделение при постоянном покрытии ($\theta = \text{const}$).

2. Элементы, подвижные при комнатной температуре (водород), могут перераспределяться – разделение при постоянном химическом потенциале ($\mu = \text{const}$).

В [71] показано, что работа по обратимому разделению внутренних поверхностей удовлетворяет соотношению $[2\gamma_{\text{внутр}}]_{\mu = \text{const}} < [2\gamma_{\text{внутр}}]_{\theta = \text{const}}$ – энергия сцепления после разделения внутренних поверхностей при фиксированном химическом потенциале, всегда меньше, чем энергия сцепления при фиксированном покрытии.

Нормальный адсорбат – сильнее адсорбирующийся на свободной поверхности, чем на внутренней, например, фосфор в железе, всегда сильнее уменьшает энергию сцепления внутренних поверхностей при медленных раскрытиях, чем при быстрых.

Если адсорбция может быть описана уравнением Лэнгмюра–Мак Лена $2\gamma_{\text{внутр}} = (2\gamma_{\text{внутр}})_0 - (\Delta g_s - \Delta g_s)_\theta$ – разность в свободных энтальпиях для границ зерен и разрушенной поверхности позволяет определить уменьшение энергии внутренней поверхности из-за заполнения примесями. Этот вывод согласуется, в случае сегрегации фосфора, с сильным уменьшением сцепления границ зерен. Сравнительные результаты для водорода отсутствуют, но поскольку водород эффективно поглощается свободными поверхностями большинства металлов [31, 32], то он должен вызывать охрупчивание границ зерен. Об этом же говорят и данные по уменьшению предельной нагрузки разрушения подвижным и неподвижным адсорбатом.

В силу условия $(2\gamma_{\text{внутр}})_\mu = \text{const} < (2\gamma_{\text{внутр}})_\theta = \text{const}$ – неподвижный адсорбат слабее уменьшает предельную нагрузку, чем подвижный. Водород подвижен при комнатных температурах и менее подвижен при азотных (77 К). Уменьшение энергии сцепления для железа при $\theta = \text{const}$: 0,31 Дж/м², при $\mu = \text{const}$: 1,04 Дж/м² при 343 К [71]. Энергия сцепления для чистой поверхности 3 Дж/м². Уменьшение энергии поверхности можно определить измерением нагрузок разрушения для заполненных и незаполненных адсорбатом образцов с помощью соотношений

$$K_1^2 = EG, \quad G = \int_0^\infty \sigma(\delta) d\delta. \quad \text{Однако условие } G = \int_0^\infty \sigma(\delta) d\delta = 2\gamma_{\text{внутр}} \text{ приме-$$

нимо, если при разрушении не проявляют активности дислокации.

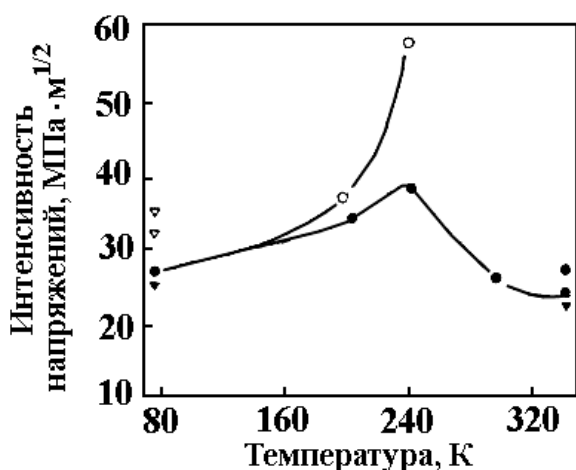


Рис. 6.11. Зависимость величины предельной нагрузки для бикристаллов FeSi, насыщенных (▼, ●) и ненасыщенных (∇, ○) водородом: ○, ● – особо чистые вещества; ∇, ▼ – технически чистые материалы

Большинство металлов не удается вырастить без дислокаций. Дислокации изменяют поля напряжений у вершины трещины. В силу этого

измеряемые усилия разрушений оказываются больше, чем усилия, ожидаемые при идеальном раскрытии трещины. Это осложняет сравнение результатов расчета и эксперимента. Теоретические расчеты и компьютерное моделирование показывают, что даже в полухрупких материалах малые изменения в свободной энергии внутренних поверхностей γ приводят к сильным изменениям предельных нагрузок K_{IC} (рис. 6.11). В [72] измерены разрушающие нагрузки в надтреснутых бикристаллах FeSi в атмосфере водорода и на воздухе. На рис. 6.11 отложена зависимость предельной нагрузки K_{IC} от температуры для бикристалла FeSi. Треугольниками отмечены результаты для технически чистых материалов, кружки – для особо чистых веществ.

При 77 К нагрузка разрушения для сегрегированных связей ниже, чем для разрушения чистых связей (светлые и темные треугольники). Измеренные значения $K_{IC} - 30 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ были много выше, чем для идеального скола, для которого ожидаемое значение K_{IC} лежит в интервале $1-2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Значительно большее влияние водорода на разрушение наблюдается при комнатной температуре (темные кружки). При комнатной температуре дислокации заведомо подвижны и наблюдаемое уменьшение в нагрузках связано с уменьшением сцепления, либо с воздействием водорода на генерацию дислокаций и их подвижность.

Влияние водорода на зарождение трещин изучено и в бикристаллах Ni [53]. Связывающая плоскость была ориентирована перпендикулярно приложенной нагрузке. Проверено два типа связей: асимметричные наклонные связи, препятствующие движению дислокаций (тип I) и симметричные наклонные связи, позволяющие легко проходить дислокациям (тип II). Незаполненные связи, как и заполненные серой, экспонировались в водороде при циклической нагрузке. Трещины не зарождались у чистых границ. Бикристаллы и монокристаллы с близкой ориентацией связей на воздухе и в вакууме ведут себя подобным образом. Но после охрупчивания температурной тренировкой с заполнением границ серой, только границы I-типа становятся чувствительными к внутрикристаллитному зарождению трещин. В водороде зарождение трещин происходит у скопления дислокаций и распространяется вдоль границ. После того как водород откачивался, трещины немедленно уходили с границ. Близкие результаты получены в [66] на образцах поликристаллического никеля с сегрегированной серой. Распространение межзеренного разрушения ускоряется с увеличением водородной активации. При увеличении заполнения серой небольшая водородная активность вызывает межзеренное разрушение. В поликристаллах разрушаются только те границы, на которых легко сегрегирует сера. Детальное изучение дан-

ных процессов на бикристаллах показало относительно слабое влияние структуры границ на заполнение.

Лучше изучено влияние водорода на когезию в интерметаллах. Энергия активации для движения дислокаций в интерметаллах много выше, чем для разупорядоченных металлов, хотя во многих интерметаллах связь металлическая. Сильно упорядоченные интерметаллы обычно имеют низкие напряжения на границах, поэтому упорядоченное поведение может мешать образованию пустот атомного размера на границах [73]. При отклонении сплавов от стехиометрического состава, границы зерен становятся подобными границам в гранецентрированных системах [74]. Сплав Ni_3Al упорядочен в плоскости границы. Введением примеси серы или бора прочность границ может быть увеличена, поскольку введение S и В вызывает внутризеренное разрушение в сплаве. Без бора сплав разрушается по межзеренным плоскостям. Водород же может стимулировать обратный переход к межзеренному разрушению. Исследование в просвечивающем электронном микроскопе показывает, что трещины в фольгах распространяются скорее в плоскости границ зерен, чем вдоль плоскостей спаянности, даже для сверхтонких образцов. Это позволяет предположить, что водород уменьшает сцепление границ зерен [75]. Остается проблема по влиянию водорода на низкотемпературную прочность сплавов, так как сложно изготовить интерметаллические образцы с требуемых размеров для прочностных измерений.

Результаты, полученные на поликристаллах и бикристаллах, позволяют сделать вывод, что только сегрегация не может объяснить всех наблюдающихся различий в зарождении трещин и распространении внутризеренного разрушения. При данных заполнениях только такие границы скалываются, на которых концентрации напряжений достаточны для зарождения хрупкой трещины. Водород действует подобно сере. Он скапливается у границ и уменьшает силы сцепления. Если активность водорода достаточна, трещины зарождаются в местах выхода скользящих связей на границу. С ростом концентрации напряжений и (или) заполнения водородом может скалываться большее число границ. Незаполненные границы инертны для зарождения и распространения трещин.

Медленный рост трещин в металлах всегда связан с генерацией и проскальзыванием дислокаций. Рассмотрение влияния водорода на разрушение должно вестись параллельно с учетом процессов генерации и движения дислокаций. С точки зрения энергетического подхода, использованного при обсуждении внутриверхностных разрушений, металл может быть либо вязким, либо хрупким. Трещина начинает распространяться (см. выше), если скорость выделения (на единицу площади) энергии натяжения G превосходит удвоенную поверхностную энер-

гию. Однако, прежде чем G достигнет этого критического значения, от вершины трещины могут испуститься дислокации и произойдет переход к вязкому разрушению. Из теории дислокаций при 0 K можно определить критическую скорость выделения энергии натяжения, необходимую для эмиссии дислокаций $G_{\text{дисл}}$. Ситуация схематически приведена на рис. 6.9. Если дислокации выпускаются раньше, чем условие $G = G_{\text{скол}}$ выполняется, то материал остается вязким. Равенство $G_{\text{дисл}} = G_{\text{скол}}$ определяет границу между вязким и хрупким разрушением.

Водород влияет не только на величину межатомных связей, но изменяет $G_{\text{дисл}}$. Испускание дислокаций из вершины трещины порождает новые поверхности. Уменьшение поверхностной энергии при водородном заполнении облегчает испускание дислокаций. Но в дальнейшем динамические процессы вязко-хрупкого перехода могут быть осложнены, поскольку напряжение у вершины трещины зависит не только от критического напряжения скола или испускания дислокации, но также и от скорости, с которой дислокации могут уходить от вершины трещины. Если подвижность дислокаций понижена сегрегацией водорода у ядра дислокации, то напряжения у вершины трещины могут превосходить напряжения скола для данной скорости нагрузки и температуры. Поэтому трудно сделать различие – понижает ли водород поверхностную энергию или уменьшает подвижность дислокаций.

Подвижность дислокаций проявляется в температурных зависимостях хрупко-вязкого перехода. При низких температурах критическая нагрузка K_{1C} для NiAl кристаллов превосходит теоретический предел для чистого разрушения сколом. В области низких температур K_{1C} очень слабо изменяется с температурой, что связано лишь с изменением упругих свойств решетки. При высоких температурах предельная нагрузка увеличивается с температурой. Температура, при которой предельная нагрузка начинает изменяться, называется температурой вязко-хрупкого перехода (T_{BX}). Зависимость T_{BX} от $1/T$ позволяет определить энергию активации разрушения для различных сплавов: 0,6 эВ – разупорядоченный металл FeSi, 2,8 эВ – интерметаллический сплав с ковалентной связью и большой элементарной ячейкой Ti_5Si_3 . Энергия активации соответствует испусканию дислокаций, их проскальзыванию или обоим процессам сразу.

Поскольку отклик вершины трещины на скорость внешнего напряжения – процесс динамический, то дислокации, выпускаемые вершиной, будут защищать источник, пока дислокации успевают продвигаться достаточно далеко. Тем самым напряжение у вершины трещины будет вновь повышаться до уровня, необходимого для испускания новой дислокации (рис. 6.12). Хрупко-вязкий переход определяется критерием

эмиссии дислокаций, скоростью дислокаций, числом и распределением источников дислокаций. Трехмерная динамическая проблема пока не решена, но были решены одно- и двумерные модели, основанные на результатах, полученных для монокристаллического кремния [76, 77], в том числе учтено и воздействие водорода. Для простой модели разрушения боковым сдвигом (см. рис. 6.8, модель III) получена величина силы, действующей на винтовую дислокацию, находящуюся на расстоянии x_j от вершины трещины в поле сил других дислокаций.

$$f_d(x_j) = \frac{K_{III}v}{\sqrt{2\pi x_j}} - \frac{\alpha\mu v^2}{4\pi x_j} - \sum_{i=1}^n \frac{\mu v^2}{r\pi} \sqrt{\frac{x_i}{x_j}} \frac{1}{x_i - x_j}.$$

Первое слагаемое – сила, действующая со стороны вершины трещины на дислокацию, удаленную на x_j , второе – притяжение дислокации к вершине трещины, третье – силы, действующие со стороны ранее испущенных дислокаций. Если эта сила превосходит предельную нагрузку, дислокация начинает двигаться за счет термической активации со скоростью

$$v_D = A(f_d) \exp(-U / kT).$$

Если трещина нагружается с данной скоростью, дислокации будут непрерывно испускаться. Эти дислокации будут защищать трещины от приложенной нагрузки, поскольку

$$k_{III} = K_{III} - \sum_{i=1}^N \frac{Mv}{\sqrt{2\pi x_i}} = K_{III} - \sum K_D.$$

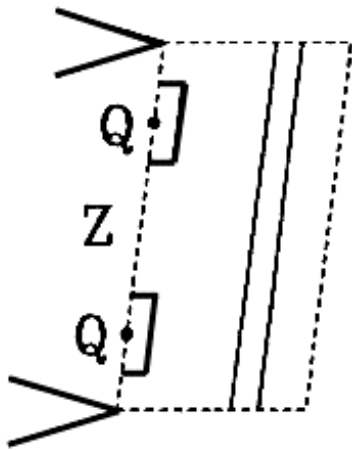


Рис. 6.12. Вершина трещины с источниками дислокаций (Q) и бездислокационная область (Z)

Здесь K и k – приложенная и локальная интенсивность нагрузки; K_D – защитная компонента испущенной дислокации. В одномерной модели III, напряжение у вершины трещины всегда будет меньше напряжения Гриффита. Интенсивность напряжений в точке Z (рис. 6.12) у

вершины трещины, рассчитана в [76]. Если интенсивность напряжения превосходит значение Гриффита, трещина начинает продвигаться. Расчеты дают монотонно растущую зависимость $K_{IC}(T)$.

В работе [77] была смоделирована примерно та же проблема. Был использован закон скорости, полученный из эксперимента и более реальная геометрия скольжения в Si. Учитывались три компоненты интенсивности напряжений в модели I (раскрытие) (см. рис. 6.8). В отличие от III модели в [77] показано, что для нагрузок K_I напряжения у вершины трещины увеличиваются с количеством испущенных дислокаций.

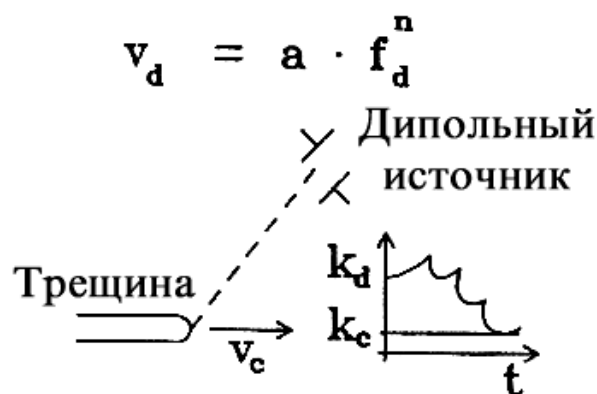


Рис. 6.13. Взаимодействие вершины трещины с внешними дислокационными источниками:
 v_d – скорость дислокации; K_d – интенсивность напряжения у вершины трещины

Выше были рассмотрены случаи, когда дислокации испускаются у вершины трещины. Но для металлов может быть важен случай внешних, уже существующих источников дислокаций. Эти дислокации также способны разгружать трещины, рис. 6.13 [10]. Трещина, достигающая источник дислокации будет защищена или усилена в зависимости от знака вектора Бюргерса и относительного положения между трещиной и дислокацией. В зависимости от относительных скоростей трещины и дислокации, трещина будет либо медленно продвигаться, либо остановится.

Водород может осуществлять переход от вязкого режима разрушения к хрупкому двумя способами: (1) уменьшая силы сцепления, что провоцирует рост трещин при малых локальных факторах интенсивности напряжений ($k_{III} = K_{III} - \sum K_D$); (2) изменяя скорость дислокаций ($v_D = A(f_d) \exp(-U/kT)$). Надо также отметить, что для хрупко-вязкого перехода уменьшение поверхностной энергии или уменьшение скорости дислокаций – тесно связанные понятия. Так в [75] показано, что водород эффективно захватываясь ядром дислокации в Ni, сильно мешает движению дислокаций. Водород обеспечивает смягчение материалов

при низких приложенных напряжениях и повышает жесткость при больших напряжениях. Большие напряжения преобладают у вершин трещин. Смягчение наблюдалось в железе высокой частоты, при наличии водорода [78], что объяснялось взаимодействием водорода с дислокациями. Предполагается, что водород захватывается ядром дислокации и увеличивает подвижность винтовых дислокаций и уменьшает подвижность краевых дислокаций. Непосредственное доказательство увеличения активности дислокаций водородом получено из экспериментов с тонкими фольгами, растягиваемыми непосредственно в электронном микроскопе. После введения водорода в камеру наблюдения дислокации начинали двигаться [79]. Тем самым водород может изменять хрупко-вязкие свойства. В [80] сделан вывод, что влияние водорода на подвижность дислокаций в тонких фольгах приводит к локальному изменению пластичности и вызывает водородное охрупчивание сплавов. Подобное поведение может быть связано с тем, что распределение водорода может быть сильно неоднородным и локализованным. В силу этого локально потоки напряжений могут уменьшаться и появляться локальные смещения с высокой плотностью дислокаций, что искажает стандартные механизмы разрушения (скол, сдвиг, смещение) и в целом уменьшает работу разрушения. Микроскопическое поведение в этом случае аналогично уменьшению напряжения разрушения, через механизм зарождения и роста пустот, также сильно локализованного процесса. Пока не полностью ясны принципы увеличения плотности и активизации движения дислокаций под действием водорода. Предполагается, что водород уменьшает взаимодействие на малых расстояниях и не оказывает влияния на больших расстояниях. Поскольку напряжения у вершины трещины велики, эксперименты показывают, что водород уменьшает подвижность дислокаций испускаемых из вершины трещин. Из уравнений для действующей силы и скорости движения дислокаций, следует, что температура хрупко-вязкого перехода будет смещаться при наводораживании в область высоких температур. Напрямую, измерения, связанные с хрупко-вязким переходом не могут прямо разделить вклады по влиянию водорода на движение дислокаций и поверхностную энергию. Но уменьшение поверхностной энергии может быть определено непосредственно из данных по нагрузкам разрушения при низких температурах, при которых водород и дислокации неподвижны. Но такие измерения подходят лишь к внутренним поверхностям, целиком заполненным водородом. Более того, сплавы должны быть хрупкими и свободными от дислокаций, чтобы исключить изменения напряжений разрушений за счет наличия дислокаций. Измерения на интерметаллических сплавах демонстрируют истинные разрушения скола вдоль границ

зерен и кристаллографических плоскостей, обусловленные присутствием водорода. Однако количественные результаты по уменьшению поверхностной энергии пока не получены. Изучение влияния водорода на хрупко-вязкий переход в механизме разрушения осложняется кинетическими процессами движения дислокации и водорода непосредственно у вершины растущей трещины. Хрупко-вязкий переход в этом случае следует изучать в условиях достижения локального равновесия водорода у вершины трещины.

При высоких температурах (> 400 К) концентрация водорода при разумных давлениях будет недостаточна для водородного охрупчивания. При температурах ниже 250 К диффузия водорода в большинстве сплавов недостаточна для изменения скорости роста трещин.

Эксперименты поддерживают ту точку зрения, что водород уменьшает подвижность дислокаций и увеличивает температуру хрупко-вязкого перехода. Прямые результаты по влиянию водорода на скорость дислокаций в металлах отсутствуют в силу экспериментальных трудностей по декорированию отдельной дислокации (высокие плотности и скорости дислокаций). Измерения такого сорта возможны в интерметаллах, где плотность и подвижность дислокаций намного ниже.

Алюминий и кремний – основные базовые интерметаллы, которые представляют значительный интерес для высокотемпературных технологий, проявляющих высокую чувствительность к водороду. В отличие от обычных металлов, интерметаллические сплавы образуют сложные кристаллические структуры. В зависимости от состава характер связи может изменяться от металлической до ковалентной и/или ионной. Особый интерес представляют интерметаллы с решеткой, близкой к кубической, поскольку такие сплавы имеют удобную систему плоскостей скольжения для вязких деформаций, в частности, сплавы с гранецентрированной (Ni_3Al) и объемцентрированной (NiAl) решетками. Поскольку некоторые сплавы демонстрируют рост предельных напряжений с увеличением температуры, то возникает удобное сочетание высокотемпературной прочности с хорошей околокомнатной температурной твердостью [81].

Вязко-хрупкий переход сильно зависит от динамики дислокаций и воздействия водорода на подвижность дислокаций. В интерметаллах влияние скорости растяжения на величину нагрузки более сложная: при разных температурах предельные нагрузки не зависят или сильно зависят от скорости растяжения [82]. Влияние скорости растяжения и температуры на хрупко-вязкий переход в интерметаллах активно изучается [10, 83], как и влияние водорода на подобный переход [84]. Так монокристалл $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ с гранецентрированной решеткой проявляет боль-

шую хрупкость с уменьшением скорости растяжения и скалывается вдоль плоскости $\langle 110 \rangle$, тогда как Co_3Ti также с ГЦК структурой разрушается вдоль $\langle 100 \rangle$. Кристаллографические плоскости, разрушаемые в водороде, определяются не только кристаллической структурой, но и компонентами сплава и концентрацией водорода [85].

Во многих случаях интерметаллы с основной NiAl и FeAl охрупчиваются водяным паром [10]. Механизм охрупчивания связан с восстановлением водяного пара алюминием



Особенно сильно водородом охрупчиваются в Ni_3Al и NiAl границы зерен [86]. Монокристаллы NiAl почти инертны к водороду, а бикристаллы NiAl сильно охрупчиваются. Охрупчивание водородом зависит от ориентации границ зерен, условий насыщения и всегда меньше проявляется для монокристаллов, чем для бикристаллов. Другая система, имеющая практический интерес – сплавы на основе Ti–Al. Большинство результатов получено для Ti_3Al . [87]. Этот сплав образует гидриды типа $(\text{Ti}_3\text{Al})\text{H}_x$ [88]. Гидриды уменьшают вязкость, предельную прочность и нагрузку [89].

Детальные исследования разрушения монокристаллов Co_3Ti в водороде показали, что в водороде большое число плоских нарушений образуется у вершины трещины и не возникает в вакууме [84]. Вероятно, эти двухмерные нарушения служат локальными стопорами для движения дислокаций, что приводит к увеличению локальных напряжений у вершины трещины при данной скорости растяжения. Макроскопические разрушающие нагрузки уменьшаются в силу неподвижности дислокаций, но не из-за уменьшения поверхностной энергии. Теоретическая модель вязко-хрупкого перехода в интерметаллах не может быть проверена прямым экспериментом, поскольку невозможно непосредственно измерить скорость дислокации вблизи вершины трещины. Различные кристаллографические плоскости разрушения, наблюдаемые в интерметаллах с заданной кристаллической структурой, может быть предсказана атомным компьютерным моделированием [90].

6.6. Компьютерное моделирование водородного охрупчивания

Влияние водорода на прочность материалов моделируется расчетами из первых принципов и методами, основанными на эмпирических потенциалах. Расчеты из новых принципов позволяют определить для небольших атомных кластеров энергию связи, межатомных взаимодействиях, поверхностных энергиях, структуре и возможных воздействиях водорода на связи [10]. В эмпирических методах расчета необходимо

построить потенциал, описывающий кристаллические свойства – константы упругости, решеточные постоянные, энергии связи для интересующих нас материалов [90]. Наиболее сильным методом для моделирования поведения большого числа атомов, позволяющим решить проблему примесей, внутренних поверхностей и других дефектов в твердых телах, является метод внедренного атома (МВА) [54]. В МВА каждый атом рассматривается как внедренный в базисную решетку, включающую все другие атомы. Расчеты МВА основаны на предположении, что энергия примеси в основной решетке является функцией электронной плотности невозмущенного состояния. Простая локальная аппроксимация предполагает, что энергия внедрения зависит только от локального окружения примеси. Полная энергия системы атомов выражается в этом случае суммой энергий внедрения каждого атома в локальную электронную плотность всех остальных атомов плюс сумма энергий короткодействующих парных взаимодействий [54]

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij}(R_{ij}).$$

В этом уравнении ρ_i – атомная электронная плотность на месте атома в положении i , обусловленная всеми другими атомами системы; $F_i(\rho_i)$ – энергия внедрения i -го атома в электронную плотность ρ_i , $\Phi_{ij}(R_{ij})$ – энергия взаимодействия атомов на расстоянии R_{ij} . Электронная плотность аппроксимируется суммой атомных электронных плотностей $\rho_j^a(R_{ij})$:

$$\rho_i = \sum_{j+i} \rho_j^a(R_{ij}).$$

Парный потенциал короткодействующий и отталкивательный

$$\Phi_{ij} = \frac{Z_i(R)Z_j(R)}{R}.$$

В результате только два эффективных заряда $Z_{Ni}(R)$ и $Z_H(R)$ необходимы для определения трех потенциалов взаимодействия Ni–Ni, Ni–H, H–H при водородном охрупчивании никеля. Потенциалы и функции внедрения F_i для водорода в никеле хорошо известны. Процедура сходимости для функций внедрения, эффективных зарядовых функций и энергий парного взаимодействия описана в [92].

В результате расчетов определены энергии связи водорода с вершиной трещины, установлено влияние водорода на напряжение хрупкого разрушения и получены энергии связи водорода с дислокацией и сегрегации водорода на границах зерен [10]. Расчет включал задание конфигурации атомов соответствующей вершине трещины или дислокации

с атомами водорода и в их отсутствии. Движение атомов определялось из решения Ньютоновского уравнения с внутренними силами, полученными из уравнения для E , в соответствии с внешними приложенными напряжениями. Типичный моделируемый элемент решетки с периодическими граничными условиями в двух направлениях включал 14 плоскостей в Z -направлениях, 62 плоскости в x -направлениях и одну в Y -направлении (плоскость растяжения).

Энергия связи атома водорода с вершиной трещины определялась размещением атома на различных плоскостях около вершины трещины и минимизацией энергии всей системы в зависимости от положения водорода. Благодаря периодическим сопряжениям, налагаемым на небольшие атомные кластеры, не происходит испускания дислокаций и результат соответствует поведению хрупкого никеля. Расчеты показывают, что водород преимущественно скапливается у вершины трещины и ослабляет связи между атомами металла. Но эта энергия только на 0,06 эВ ниже энергии на свободной поверхности.

Для большеугловых границ зерен в Ni структура границ значительно изменяется с увеличением покрытия водородом. Водород накапливается у границ с понижением энергии на 0,5 эВ в согласии с обсуждавшимися выше экспериментальными данными. На рис. 6.14 приведена зависимость энергии захвата как функции расстояния от плоскости границы зерен. Захват ограничен расстоянием 0,4 нм от плоскости границы.

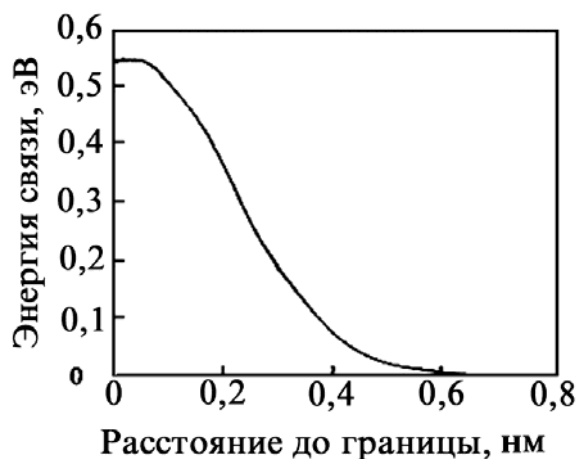


Рис. 6.14. Энергия связи у границы зерен в Ni в зависимости от расстояния до границы [10]

С увеличением концентрации границы зерен заполняются водородом, пока не будут заняты все возможные состояния. Дальнейшее увеличение концентрации водорода в матрице не изменяет заполнения границ зерен и их структуру, в согласии с наблюдаемым нижшим пределом в росте трещин при высоких концентрациях водорода.

Метод внедренного атома описывает воздействие водорода на дислокации, поверхности и разрушения. Однако теория использует несколько аппроксимаций и неизвестно, какая должна быть выбрана картина локального поведения связей или влияния электронной плотности на локализацию для получения корректных предсказаний в конечное компьютерное время. Комбинация расчетов из первых принципов и экспериментов позволяет развивать физические основы упрощенных подходов, которые могут дать верные предсказания механических и химических свойств различных сплавов.

Таким образом, были рассмотрены несколько теорий водородного разрушения металлов и сплавов. Образование гидридов, индуцированное напряжениями в местах скола, зарождение и рост микрополостей при насыщении водородом – два хорошо установленных механизма.

Нет единого взгляда на эффект водородного разрушения при низком давлении водорода, когда гидриды не образуются. Водород способен ускорять или замедлять движение дислокаций в зависимости от скорости роста нагрузки. Уменьшение подвижности дислокаций приводит к увеличению напряжений у вершины трещин и повысит температуру вязко-хрупкого перехода.

Машинное моделирование и эксперименты по определению заполнений границ зерен указывают, что водород уменьшает силы сцепления. Нет экспериментов, которые бы непосредственно давали бы величины уменьшения силы связи в зависимости от локальных заполнений водородом. Эксперименты по разрушению при температурах, когда дислокации подвижны и легко генерируются, не могут ответить на вопрос: влияет или нет водород на скорость дислокаций или силы связи? Только опыты по разрушению внутренних поверхностей насыщенных водородом и скол при низких температурах говорят в пользу декогезивной точки зрения.

Третья точка зрения предполагает, что водород локально увеличивает концентрацию, подвижность и генерацию дислокаций. Это проявляется в локализации проскальзывания по сильно заселенным плоскостям скольжения. Эти скользящие плоскости и связи должны разрушаться настоящим разрывом. Благодаря сильной локализации скольжения, разрушенная поверхность выглядит как поверхность скола. Этот механизм был прямо подтвержден измерениями *in situ* в тонких фольгах в камере электронного микроскопа. Однако особые напряженные состояния в тонких фольгах сами провоцируют разрушение скользящих связей. Обсуждавшиеся выше механизмы, конкурируют друг с другом. Несколько механизмов могут действовать даже в одной системе в зависимости от локальных условий у вершины трещины и внешних условий.

Помимо этого рост трещин определяется кинетикой и термодинамикой различных механизмов переноса водорода. Для долговременных прогнозов конечно необходимо знать основные механизмы переноса и разрушения.

Сочетание достижений дислокационных теорий и расчетов из первых принципов возможно позволит решить вопрос о влиянии водорода на силу связей, эмиссию и подвижность дислокаций. Интерметаллы с различной кристаллической структурой, системой дислокаций и их высокой чувствительностью к водородосодержащим примесям дают новый способ изучения влияния водорода на силу связи и динамику дислокаций.

6.7. Акустическая эмиссия при введении атомов водорода в металлы и слоистые структуры

Процесс наводороживания металлов сопровождается образованием дефектной структуры, созданием напряжений в решетке металла, появлением микро- и макротрещин как на поверхности, так и в объеме материала. Формирование структурных нарушений сопровождается акустическими колебаниями решетки металла. Имеются данные [93] о регистрации АЭ, вызванной образованием макротрещин в стали 34ХМ в процессе наводороживания. Проведенные исследования показали, что характер зависимости АЭ от времени наводороживания существенно зависит от состава и структуры исследуемого материала. Выход водорода из образцов под действием рентгеновского излучения сопровождается акустической эмиссией, вызванной перестройкой дефектной структуры материала [94]. Интенсивность выхода сигналов АЭ пропорциональна мощности излучения. Значительный интерес представляет исследование механизмов формирования сигналов АЭ при электролизе и возбуждение АЭ в образцах со слоистой структурой в зависимости от плотности тока электролиза. Установка для исследования АЭ описана в [94]. Сигналы АЭ регистрировались пьезодатчиком с резонансной частотой 214 кГц. Одновременно измерялась скорость счета сигналов и проводился их энергетический анализ. Предварительное усиление сигнала находилось на уровне 40 дБ. Конструкция измерительной ячейки показана на рис. 6.15.

Исследовались образцы титана и нержавеющей стали толщиной 0,2 мм, покрытых хрупкой полимерной диэлектрической пленкой, обладающей хорошей адгезией. Для создания покрытия поверхность металла, со стороны обратной электролиту, покрывали полосами жидкого полимера шириной около 1 мм на расстоянии 0,5 мм между полосами. Толщина диэлектрического покрытия составляла около 0,1 мм.

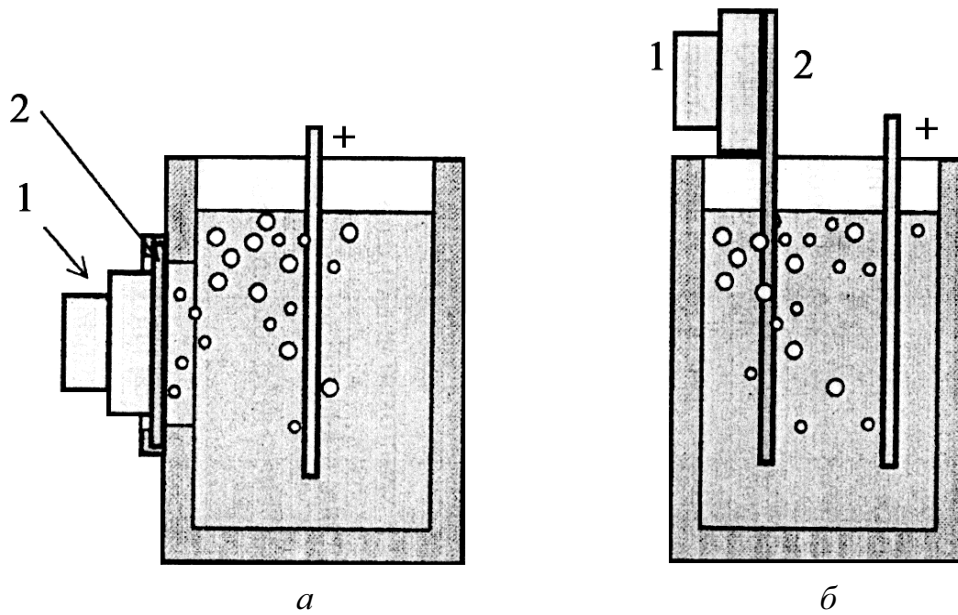


Рис. 6.15. Электролизная ячейка для измерения сигналов акустической эмиссии:
а – одностороннее насыщение образца водородом;
б – насыщение водородом со всей поверхности образца
 (1 – детектор сигналов АЭ; 2 – насыщаемый образец)

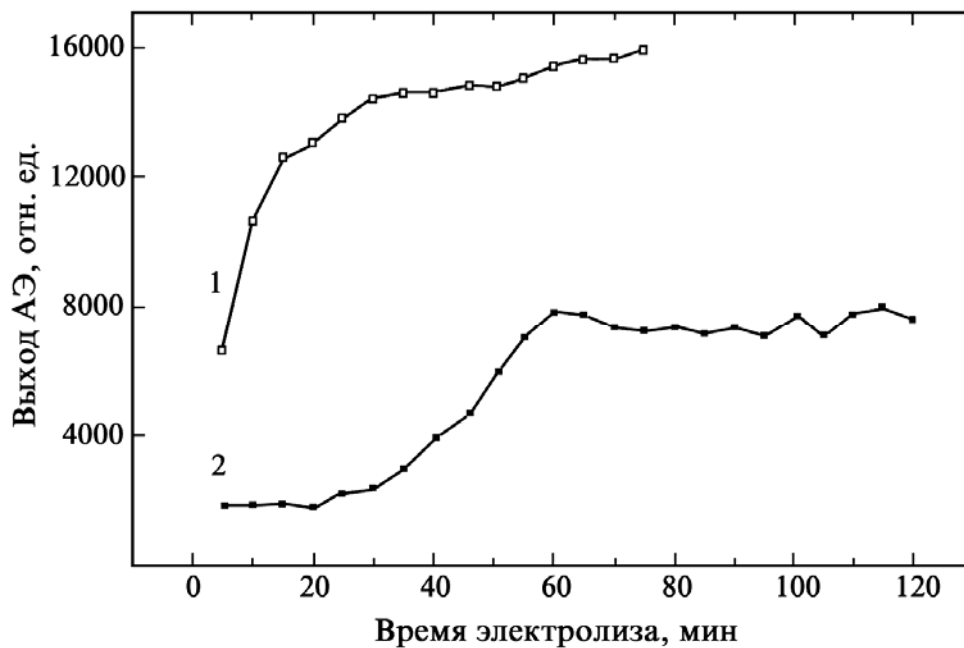


Рис. 6.16. Зависимость выхода АЭ от времени электролиза (кислотный электролит на H_2O , плотность тока 130 mA/cm^2):
 1 – титан с диэлектрическим покрытием; 2 – исходный образец

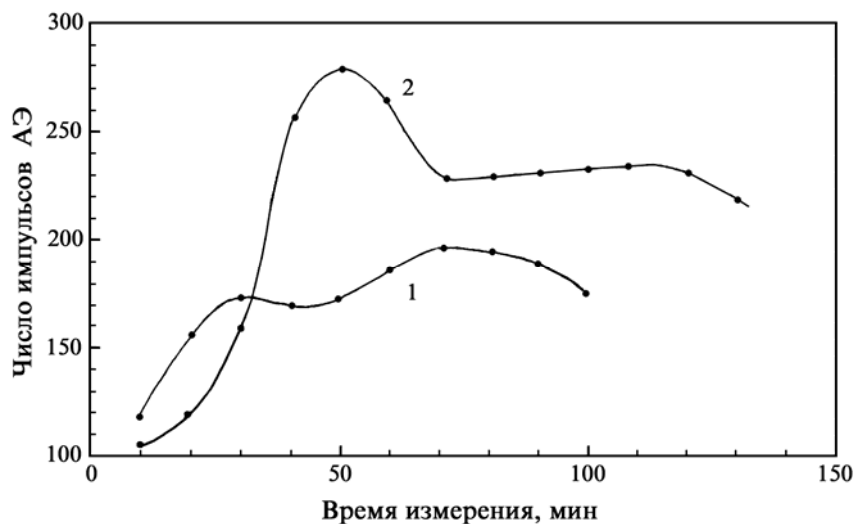


Рис. 6.17. Зависимость выхода АЭ от времени электролитического насыщения нержавеющей стали дейтерием:
1 – исходный образец; 2 – образец с диэлектрическим покрытием

Для электролиза был использован 0,1N кислотный электролит $H_2SO_4+H_2O$, плотность тока $50\div 150$ mA/cm^2 . Растрескивание и отслоение жесткого полимерного покрытия при насыщении образцов водородом проявляется в увеличении выхода АЭ (рис. 6.16), и появление характерного пика АЭ, появляющегося после 40–50 минут после начала электролиза (рис. 6.17).

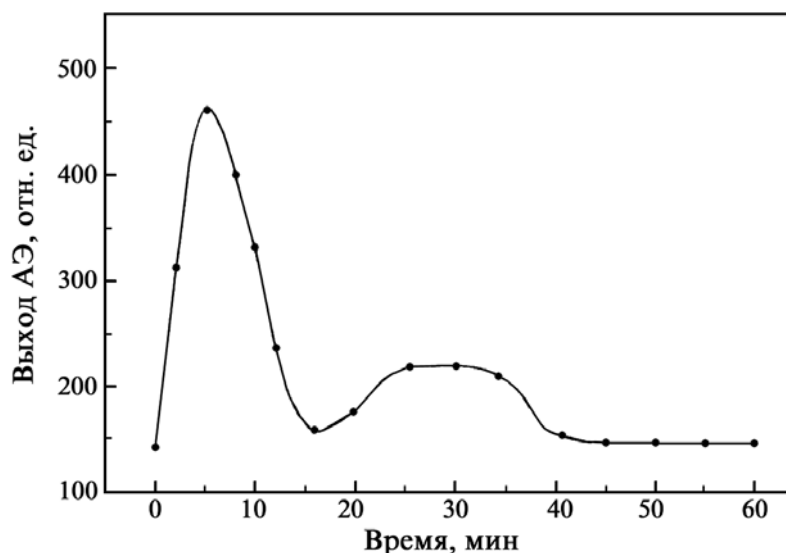


Рис. 6.18. Зависимость выхода АЭ от времени электролиза. Плотность тока 50 mA/cm^2 . Образец: Pd покрытый Ti (0,4 мкм)

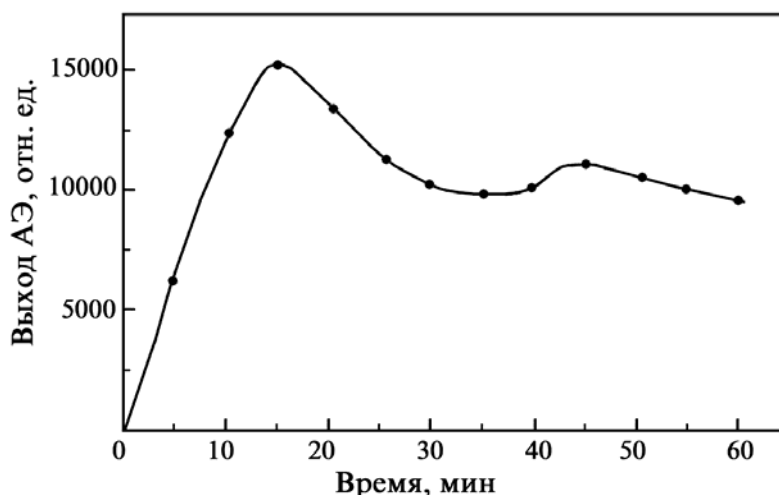


Рис. 6.19. Зависимость выхода АЭ от времени электролиза. Плотность тока 50 mA/cm^2 . Образец: кремний покрытый Ti (0,4 мкм)

Проведено изучение выхода АЭ при наводораживании образцов, имеющих покрытие в виде титановой пленки толщиной 0,4 мкм, нанесенной на поверхность материала путем магнетронного напыления. Для обеспечения наилучшей адгезии перед напылением поверхность материала подвергали пламенной чистке пучком аргона. На рис. 6.18 и 6.19 показаны типичные временные кривые выхода АЭ при электролизе систем палладий–титан, кремний–титан. В том и другом случае после 5 мин электролиза наблюдается увеличение скорости счета АЭ, связанное разрушением титановой пленки. Это подтверждается результатами микроскопического исследования поверхности материалов после наводораживания (п. 6.8).

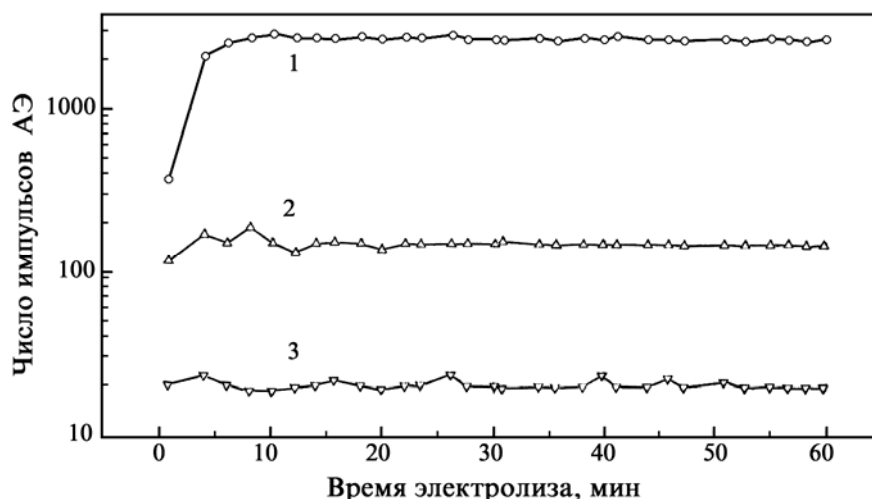


Рис. 6.20. Зависимость выхода АЭ от времени электролиза для образцов из нержавеющей стали (1) и алюминия (2, 3). Кислотный электролит. Плотность тока: кривые 1, 2 – 80 mA/cm^2 , кривая 3 – 20 mA/cm^2

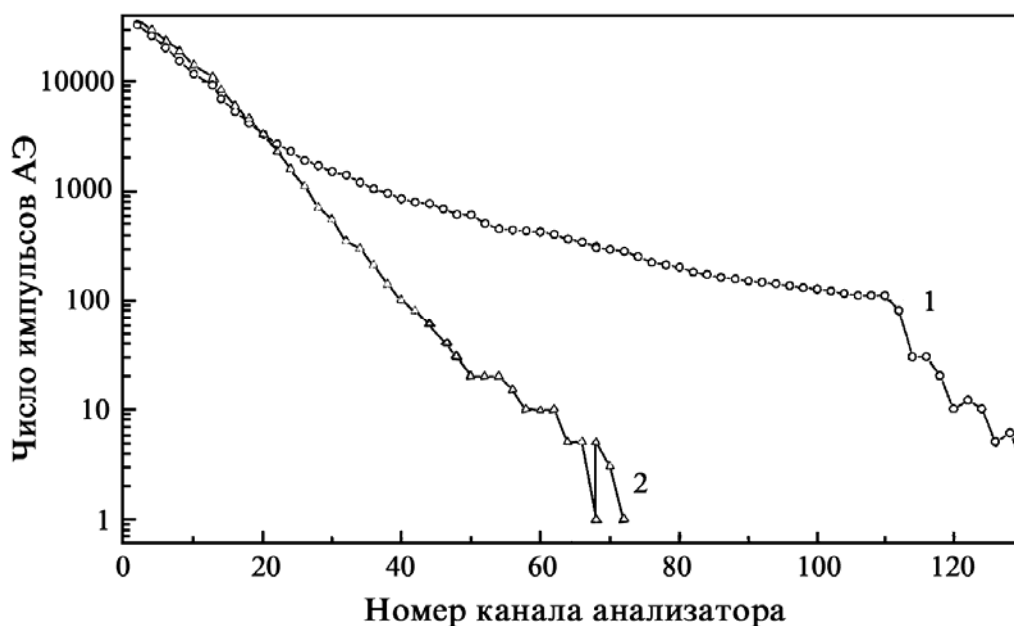


Рис. 6.21. Энергетические спектры АЭ при наводороживании нержавеющей стали (1) и алюминия (2). Плотность тока 80 мА/см^2

Проведено исследование выхода АЭ для образцов титана, нержавеющей стали и алюминия при различных плотностях тока электролиза в растворе $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$. Известно, что алюминий при температуре, близкой к комнатной, не поглощает водород. Процессы, сопровождающие миграцию водорода внутри металла, не должны вносить вклад в АЭ. Поэтому можно в чистом виде наблюдать АЭ, обусловленную отрывом пузырьков газа от поверхности катода, выходом их на поверхность электролита и разрывом. На рис. 6.20 показан выход АЭ в зависимости от времени насыщения алюминия и нержавеющей стали для плотности тока 20 и 80 мА/см^2 . Выход во времени остается постоянным и возрастает с увеличением плотности тока. Выход АЭ для нержавеющей стали при этой же плотности тока на порядок выше, чем для алюминия. Амплитуда сигналов АЭ для алюминия оказалась в среднем в 1,5 раза ниже, чем в нержавеющей стали (рис. 6.21). Выход АЭ в зависимости от времени при больших плотностях тока для катодов из титана и графита показан на рис. 6.22. Поведение кривых не отличается от зависимостей, полученных при меньшем токе. В плане насыщаемости водородом графит подобен алюминию и также может служить эталонным материалом в проводимых исследованиях. Как видно из рис. 6.22, выход АЭ из титана при плотности тока $2,5 \text{ А/см}^2$ выше, чем у графита.

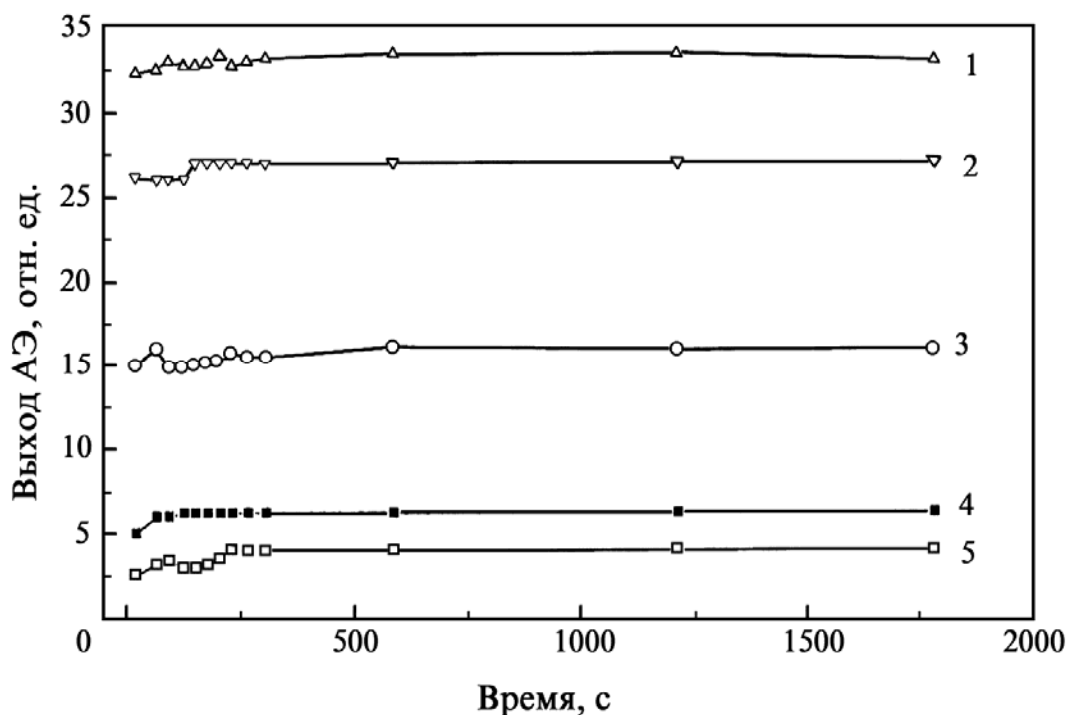


Рис. 6.22. Выход АЭ при больших плотностях тока для катодов из титана (1, 3–5) и графита (2). Электролит $LiOH+H_2O$:
1, 2 – 2,5 A/cm^2 ; 3 – 2,0 A/cm^2 ; 4 – 1,5 A/cm^2 ; 5 – 1,0 A/cm^2

Проведено сравнение зависимостей выхода АЭ от плотности тока электролиза для катодов из нержавеющей стали, титана и алюминия. Образцы для исследования выполнялись в виде металлических пластин размером $2 \times 5 \times 80$ мм. Электролиз проводился в растворе $LiOH+H_2O$. Предварительно образцы насыщали водородом при токе 100 mA/cm^2 в течение 10–20 мин. Измерение каждой из зависимостей производилось длительное время (более часа) путем пошагового изменения с интервалом $5\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$ плотности тока от 0 до 1000 mA/cm^2 . Затем производили контрольные измерения при постепенном снижении плотности тока. Скорость счета сигналов АЭ для нескольких подобных циклов измерений одного и того же образца практически совпадали. На рисунках, кроме выхода АЭ, приведены зависимости напряжения от плотности тока. Из рис. 6.23 видно, что для пластины алюминия выход АЭ меняется линейно с плотностью тока электролиза. Такой же вид имеет эта зависимость (рис. 6.24) для массивного алюминиевого образца размером $5 \times 5 \times 10 \text{ мм}^3$.

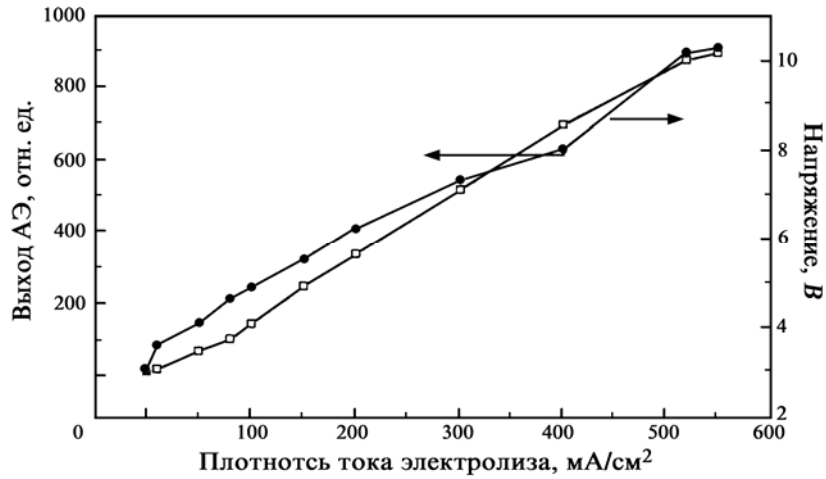


Рис. 6.23. Зависимость выхода сигналов АЭ от плотности тока электролиза. Электролит $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$. Алюминиевый катод

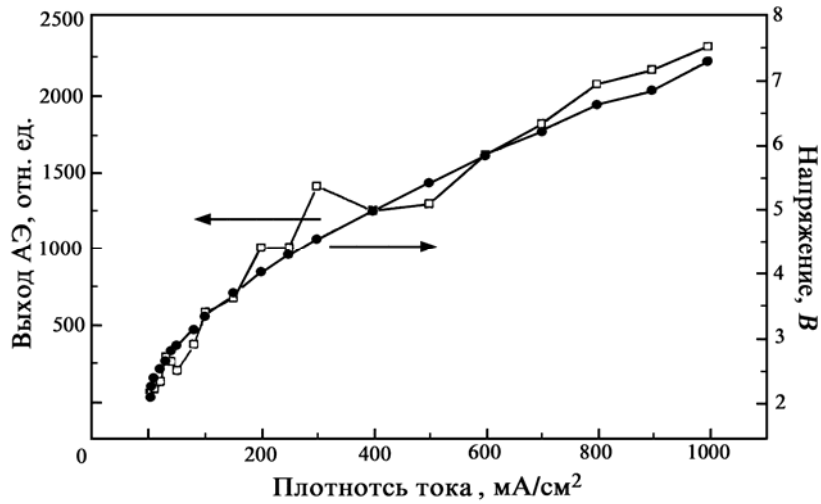


Рис. 6.24. Зависимость выхода АЭ от плотности тока электролиза. Массивный алюминиевый катод. Электролит $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$



Рис. 6.25. Зависимость выхода АЭ от плотности тока. Титановый катод. Электролит $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$ (↓ – начало бросков напряжения)

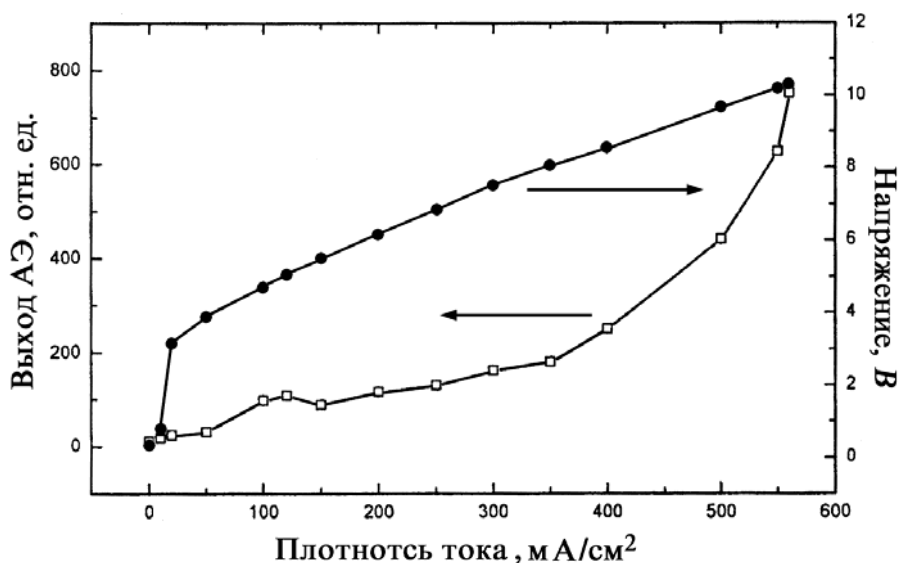


Рис. 6.26. Зависимость выхода АЭ от плотности тока электролиза. Нержавеющая сталь. Электролит $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$

В то же время для титана (рис. 6.25) и нержавеющей стали (рис. 6.26) кривые имеют характерный излом при токе 300 и 400 mA/cm^2 , соответственно. Поведение кривых непосредственно связано с характером протекания процесса насыщения металлов водородом.

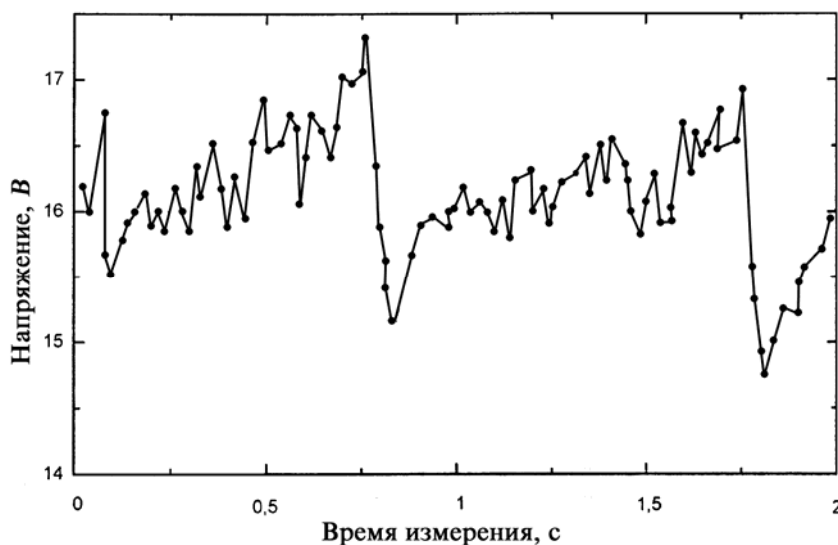


Рис. 6.27. Зависимость напряжения на электролизной ячейке от времени электролиза. LiOH 1 М электролит. Плотность тока 2 A/cm^2

Возбуждение сигналов АЭ при насыщении металлов водородом обусловлено двумя основными механизмами: а) формированием структурных нарушений и дефектов водородного происхождения; б) образованием, отрывом от поверхности металла и выходом пузырьков газа на поверхность электролита. Считается, что разница между выходом АЭ в

металлах, хорошо поглощающих водород, и металлов, в которых он плохо растворим, объясняется этими механизмами. Новые экспериментальные данные [17] позволяют расширить число механизмов генерации сигналов АЭ, привлекаемых к рассмотрению для объяснения процессов, происходящих при электролизе.

Исследование электролитического насыщения металлов водородом показало, что этот процесс не является стационарным. В частности, это видно по резким колебаниям напряжения стабилизированного источника питания, поддерживающего постоянный ток в ячейке электролиза. При низких плотностях тока колебания напряжения были почти незаметны. Резкие скачки напряжения с частотой от 1 до 10 Гц и выше с амплитудой до 1 В (при среднем значении напряжения на ячейке около 16 В) начинаются при плотности тока выше $0,5 \text{ А/см}^2$ (рис. 6.27). Наибольшие амплитуды соответствуют более низкой частоте бросков напряжения. Броски напряжения объясняются, на наш взгляд, следующими причинами:

- во-первых, высокочастотная составляющая напряжения, связана с отрывом газовых пузырей от катода – уход газа с поверхности приводит к увеличению поверхности образца омываемой электролитом и, следовательно, к снижению электросопротивления;

- во-вторых, эффект связан с образованием на поверхности катода диэлектрической пленки на основе калия и лития (соответственно, для калиевого и литиевого электролита), содержащей органические компоненты. Данные о составе пленки были получены методом ВИМС. Эта пленка является плохо проницаемой для водорода и способствует как уменьшению скорости поступления водорода в объеме материала, так и его десорбции. Незначительная толщина пленки (десятые доли микрона) позволяет даже при низких напряжениях создавать большие градиенты потенциала, в результате чего происходит электрический пробой, вызывающий резкое падение напряжения.

Инициированные пробоем процессы могут на достаточно длительный промежуток времени вызывать повышение эффективного электрического сопротивления катода. Это связано с тем, что в объеме материала катода имеются локальные области, имеющие высокие давления водорода. До разрушения – водород в них находится в атомарном состоянии. Пробой может стать спусковым курком для выброса водорода одновременно из многих областей его повышенной концентрации. Вследствие этого может реализоваться ситуация, когда произойдет (на макроуровне) увеличение эффективного сопротивления всего образца. Для реализации такого эффекта достаточно, чтобы произошел одновременный выброс газа всего из нескольких областей.

Далее может начаться цепной характер нарастания числа таких выбросов, вызванный образованием акустической и термической волн. Тепловые вспышки связаны с молизацией атомарного водорода в микропорах и трещинах и дальнейшем выходом газа через пористую приповерхностную область металла (адиабатическое дросселирование и отрицательный эффект Джоуля–Томсона) в электролит. Возбуждаемые колебания, переданные водородной подсистеме металла, могут вызвать резкое увеличение выхода водорода из всего объема металла.

Значительное усиление акустического сигнала при реализации данного механизма, по-видимому, связано с тем, что происходит массовый выброс газа сразу из большого объема металла. Известно, что поверхность соединена с объемом материала микротрещинами. Микротрещина является непрерывным местом стока водорода из объема к поверхности, электролит в нее не попадает и образование в ней диэлектрической пленки маловероятно. Выбрасывание водорода в электролит сопровождается увеличением эффективного сопротивления и увеличением напряжения источника, работающего в режиме стабилизации тока. Прекращение массового выброса водорода будет сопровождаться снижением напряжения, которое через некоторое время начинает вновь расти и достигает величины, достаточной для обеспечения нового пробоя, стимулирующего новый выброс водорода.

Кроме временной нестабильности можно говорить также о существенной пространственной неоднородности для различных участков поверхности металла скорости поступления и выхода водорода. Известно, что через несколько минут после начала электролиза на поверхности образца появляются разрывы и микротрещины. Сложный рельеф поверхности, микропримеси, дефекты, границы зерен, островки окислов организуют процесс улавливания водорода катодом таким образом, что ряд участков поверхности является местом активной адсорбции водорода с последующей диффузией в объем металла, другие же, наоборот, служат для него местами стока из объема. В то же время большая часть поверхности, покрытая диэлектрической пленкой, может вообще не участвовать в этих процессах. Таким образом, постепенно образуется ряд хороших разветвленных коридоров по доставке атомов водорода к местам стоков. Таким образом, наблюдаемое в эксперименте сверхлинейное увеличение выхода АЭ при увеличении плотности тока в титане и стали, можно объяснить появлением значительного числа сигналов АЭ с большой амплитудой (рис. 6.21), вследствие выброса в электролит водорода из областей повышенного давления через микропоры и трещины. В алюминии накопления и выбросов водорода из объема мате-

риала не происходит и подобная компонента акустических сигналов отсутствует.

Исследование слоистых структур металл-металл, металл-диэлектрик показали, что граница раздела, служащая местом стока дефектов при наводороживании, влияет на характер поведения акустической эмиссии. Нанесенные на поверхность материалов тонкие титановые пленки, как видно из результатов микроскопического анализа, отслаиваются и разрушаются. На начальном этапе насыщения металла водородом увеличивается как общее число регистрируемых импульсов и амплитуда сигналов АЭ. Кроме того, появляются дополнительные пики во временной зависимости выхода АЭ. Обнаружено сверхлинейное увеличение скорости регистрации сигналов АЭ для титана и нержавеющей стали с ростом плотности тока электролиза, что вероятно связано с возбуждением водородной подсистемы. Объяснение этой зависимости поведения сигналов АЭ позволяет понять природу образования сигналов АЭ. Показано, что измерение переменной составляющей напряжения служит хорошим дополнительным инструментом для изучения процессов, происходящих при электролизе. Обнаружена существенная пространственная (по поверхности металла) неоднородность и временная нестабильность скоростей поступления и выхода водорода из металла в процессе электролита.

6.8. Растровая микроскопия поверхности металлов и границы раздела, слоистых образцов после обогащения водородом и дейтерием

Детализировать природу акустической эмиссии, возникающей при введении водорода в металлы и сплавы, позволяют исследования состояния поверхности и границ раздела слоистых структур. С этой целью использовался растровый электронный микроскоп РЭМ-100У с разрешением не ниже 0,05 мкм. Перед наводороживанием образцы подвергали механической полировке, следы которой хорошо видны на образце палладия и на титане (рис. 6.28). После электролитического насыщения палладия водородом в растворе $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$ в течение 20 ч при плотности тока 50 mA/cm^2 возникает сильная эрозия поверхности материала (рис. 6.29). В первую очередь бросается в глаза наличие множества углублений и отверстий диаметром до 3 мкм, а также, характерных для палладия удлиненных выступов, выстраивающихся вдоль следов исходных механических повреждений поверхности.

На следующем этапе проводили исследование образцов, покрытых титановой пленкой толщиной 0,4 мкм. Пленку наносили методом магнетронного напыления. Уже через 2–3 минуты после начала электроли-

за пленка отрывается неровными кусками, обнажая поверхность палладия (рис. 6.30). При длительном электролизе (плотность тока 50 mA/cm^2 , литиевый электролит) на некоторых участках палладия после отрыва пленки титана наблюдаются круглые отверстия, представляющие собой блистеры с разрушенными (сорванными под давлением молекулярного водорода) крышками (рис. 6.31). Плотность их распределения на поверхности неравномерна, что связано с неравномерным поступлением водорода в разные участки образца из-за неровностей микрорельефа, неоднородности поверхностных напряжений металла и примесных включений на поверхности (окислы, карбиды, соединения лития, органика и др.).

При нанесении такой же титановой пленки на кремниевую подложку пленка при наводороживании вспучивается и отслаивается (рис. 6.32, 6.33).

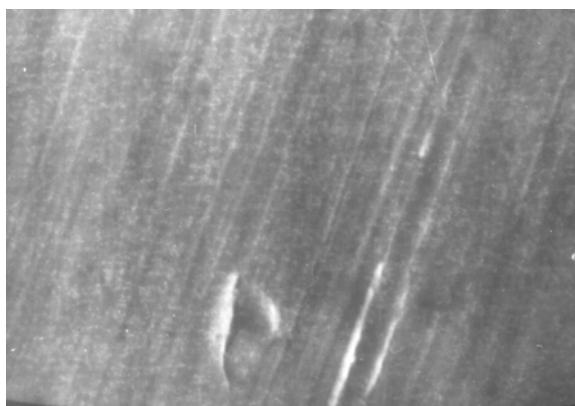


Рис. 6.28. Поверхность палладия до насыщения водородом. Видны следы механической полировки. Увеличение 3000

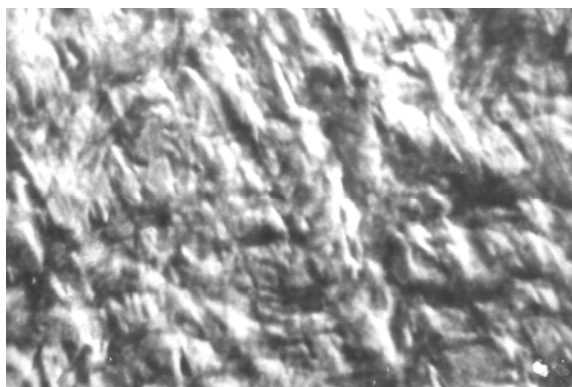
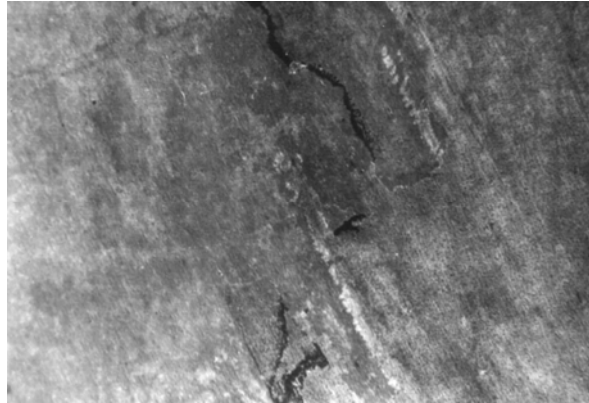
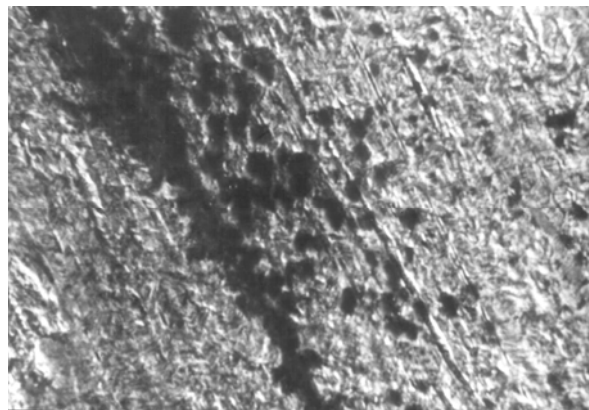


Рис. 6.29. Поверхность палладия после электролитического насыщения в растворе $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$ в течение 20 ч при плотности тока 50 mA/cm^2 . Наблюдается множество углублений и отверстий диаметром до 3 мкм, а также, характерные для палладия удлиненные микровыступы, выстраивающиеся вдоль следов исходных механических повреждений поверхности. Увеличение 3000

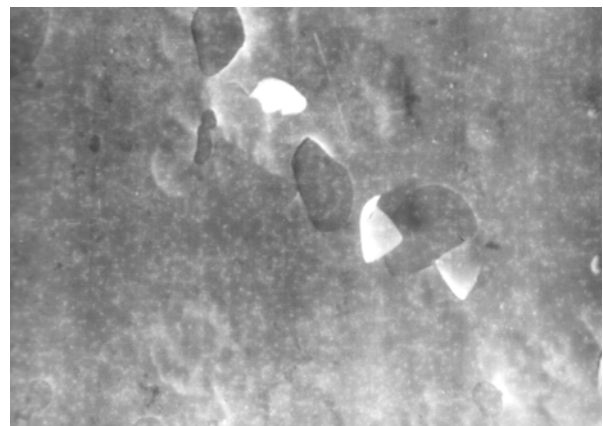


*Рис. 6.30. Поверхность палладия, покрытая титановой пленкой толщиной 0,4 мкм через 5 мин после начала электролиза ($\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, плотности тока 50 мА/см^2). Пленка нанесена методом магнетронного напыления. Видно, что пленка отрывается неровными кусками, обнажая поверхность палладия.
Увеличение 500*



*Рис. 6.31. При длительном электролизе (плотность тока 50 мА/см^2 , литиевый электролит) на некоторых участках палладия после отрыва пленки титана наблюдаются круглые отверстия, представляющие собой блистеры с разрушенными (сорванными под давлением молекулярного водорода) крышками.
Увеличение 3000*

*Рис. 6.32. Вспучивание и отслоение титановой пленки от кремния при наводороживании ($\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, плотность тока 50 мА/см^2). На поверхности видны куски оторванной пленки.
Увеличение 500*



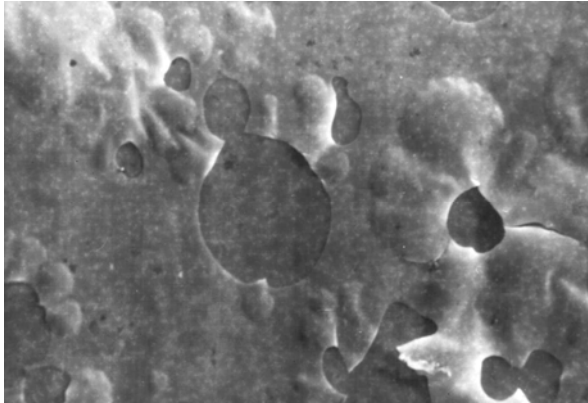


Рис. 6.33. Разрушение титановой пленки, нанесенной на кремний (электролит $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, плотность тока $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Увеличение 500



Рис. 6.34. Поверхность титана до насыщения водородом. Видны следы механической полировки. Увеличение 1500

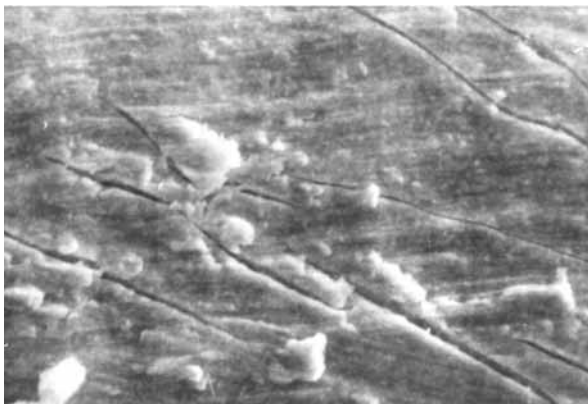


Рис. 6.35. Поверхность титана после длительного (более 20 ч) электролиза в растворе $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ при плотности тока $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$. На отдельных участках поверхности металла наблюдаются вспучивания с глубокими трещинами на вершинах шириной около $1-2 \text{ мкм}$ с четко очерченными краями. Увеличение 1500

Рис. 6.36. Трещины на поверхности титана после длительного (более 20 ч) электролиза в растворе $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ при плотности тока $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Увеличение 1500

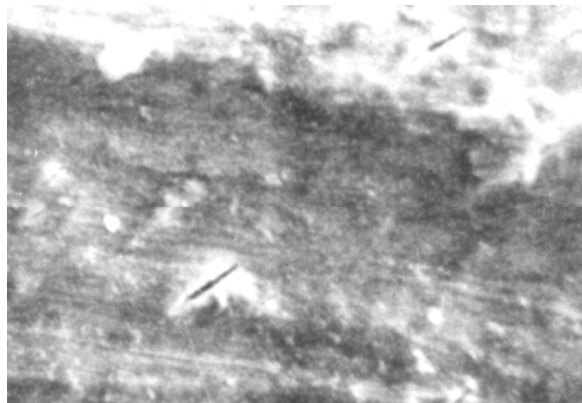


Рис. 6.37. Поверхность титана в течение двух часов подвергавшегося наводораживанию при плотности тока до 1 A/cm^2 . Трещины на поверхности перпендикулярны следам механической обработки металла. Увеличение 3000

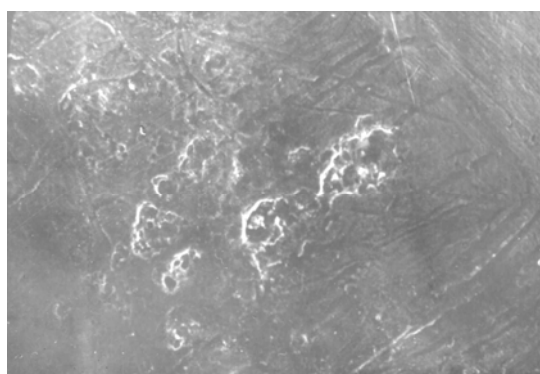
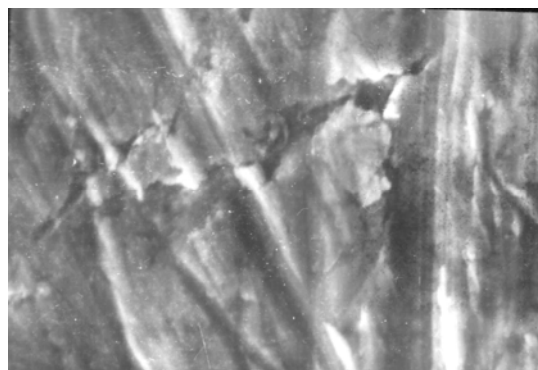


Рис. 6.38. Поверхность титана после двухчасового электролиза ($\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, плотность тока 1 A/cm^2). На поверхности видны круглые отверстия различного размера, представляющие, по-видимому, развитые остатки блистеров первого поколения. Под ними наблюдается точечные образования диаметром до 1 мкм , принадлежащие остаткам блистеров второго поколения, которые возникают под разрушенными крышками первичных блистеров. Увеличение 400

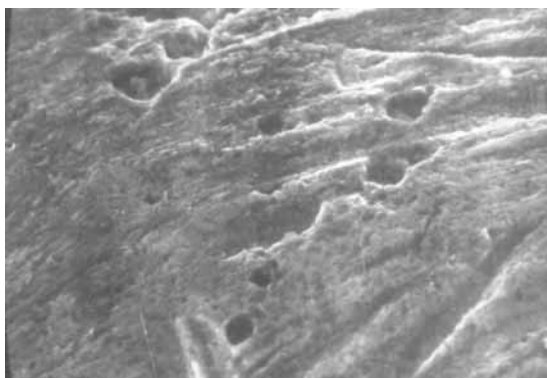


Рис. 6.39. Поверхность титана после двухчасового электролиза ($\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, плотность тока 1 A/cm^2). Видны остатки блистеров первого и второго поколения. Увеличение 1500

При исследовании поверхности титана после длительного наводораживания (более 20 ч при плотности тока 50 mA/cm^2 в растворе $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$) большая часть поверхности оказалась гладкой, без явно выраженных особенностей (рис. 6.34). Результаты элементного анализа методом ВИМС показали, что поверхность титана покрыта органической пленкой на основе лития. В то же время на отдельных участках по-

верхности металла наблюдаются вспучивания с глубокими трещинами на вершинах шириной около 1–2 мкм с четко очерченными краями (рис. 6.35, 6.36). Трещины образовались в процессе релаксации напряжений, вызванных распуханием при наводороживании.

Для поверхности титана, в течение двух часов подвергавшейся наводороживанию при плотности тока до 1 А/см^2 , характерно наличие дефектов поверхности, показанных на рис. 6.37–6.39. Во-первых, это чешуйчатые отслоения металла и трещины на поверхности (они перпендикулярны следу механической обработки). Во-вторых, круглые отверстия на поверхности (рис. 38, 39) различного размера, представляющие, по видимому, развитые остатки блистеров первого поколения. Под ними наблюдаются точные образования диаметром до 1 мкм, принадлежащие остаткам блистеров второго поколения, которые возникают под разрушенными крышками первичных блистеров. Кроме того, на катоде вблизи границы раздела атмосфера–электролит на катоде наблюдаются отложения лития, образующие плотную белую пленку, имеющую характерную слоистую структуру и обладающую свойствами диэлектрика (рис. 6.40).

Пленка титана 0,4 мкм, нанесенная на пластину нитрида бора, повторяет неровный рельеф образца (рис. 6.41). После электролиза, проводимого в течение 10 мин с плотностью тока 100 мА/см^2 , на поверхности появляются многочисленные островковые образования, вызванные разрушением части титанового покрытия (рис. 6.42).

После электролитического насыщения металлов наблюдается значительная эрозия поверхности материала. Это могут быть многочисленные углубления и выступы, выстраивающихся, как правило, вдоль первичных механических поверхностных дефектов поверхности металла. На поверхности титана обнаружены чешуйчатые отслоения металла и глубокие трещины, соединяющие объемные области металла с поверхностью. Видны остатки водородных блистеров первого и второго поколения. Все блистеры имели разрушенные крышки. Трещины и сеть (сверхрешетка) блистеров в приповерхностной области металла образуют макросистему, способную оказывать существенное влияние на характер насыщения металла водородом и его десорбцию. Макроскопические исследования подтвердили предположения, высказанные нами ранее, относительно природы АЭ в процессе наводороживания.

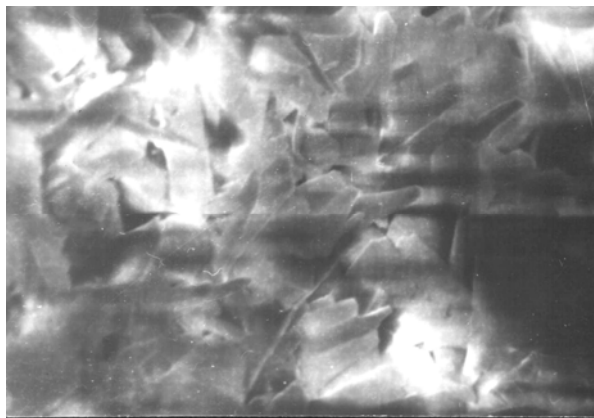


Рис. 6.40. Поверхность катода вблизи границы раздела воздух-электролит (электролит $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, плотность тока $1 \text{ A}/\text{cm}^2$). Наблюдаются отложения лития, образующие плотную белую пленку, имеющую характерную слоистую структуру и обладающую свойствами диэлектрика. Увеличение 2000



Рис. 6.41. Пленка титана (0,4 мкм), нанесенная на пластину нитрида бора, повторяет неровный рельеф подложки. Увеличение 1000



Рис. 6.42. Поверхность титановой пленки на пластине нитрида бора после 10 мин электролиза с плотностью тока $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, электролит $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$. На поверхности видны многочисленные островковые образования, вызванные разрушением части титанового покрытия. Увеличение 1000

6.9. Заключение

Водород, накапливаясь в твердых телах, изменяет упругие, прочностные и прочие эксплуатационные и физико-химические свойства металлов и сплавов. Наиболее важными аспектами этой проблемы является водородное охрупчивание, связанное с локализацией водорода и образованием гидридных фаз в местах с повышенной дефектностью. Очень важно научиться управлять внутренней водородной атмосферой в металлах, например, при помощи излучения, абсорбцией других газов (кислород, фосфор, сера), электрофизическими и механическими воздействиями. Излучение способно существенно перераспределить локально-неоднородные состояния водорода в металлах, а также стимулировать выход водорода из металлов и сплавов в низкотемпературной области. Так, например, низкотемпературная обработка пучком электронов, сильно охрупченного водородом ниобия (в стадии саморазрушения), позволяет эффективно восстановить его упругие свойства. С другой стороны, введением водорода, при катодном электролизе также удастся управлять излучением в системе *in situ* (глава 5) и вести целенаправленное формирование требуемых свойств материалов. Эффективными методами контроля за динамикой процессов водородного охрупчивания, или в более общем плане, за динамикой водородной модификации, служат акустоэмиссионные методы и электронно-микроскопические. Их использование позволило достаточно полно раскрыть важные детали процессов взаимодействия водорода с объемом и поверхностью твердых тел.

Следует отметить, что зарождение трещин, обусловленное окружающей средой, является наиболее важной и сложной разновидностью локализованной коррозии в облучаемых участках атомных станций [95]. В этом случае определяющую роль в развитии дефектов играют комбинации типов материалов, внешних атмосфер, приложенных напряжений и водородного охрупчивания. Образование коррозионных трещин под влиянием нейтронного и гамма-излучения играет в этом случае особо важную роль, и должны приниматься во внимание наряду с обычными процессами водородного охрупчивания.

Глава 7

МЕХАНИЗМЫ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ И ВЫХОДА ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ АККУМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ВНУТРЕННЕЙ ВОДОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

7.1. Введение

Проблема неравновесного состояния внутренней водородной атмосферы в металлах в последние годы стала актуальной для исследователей различных научных направлений.

С одной стороны, это связано с многочисленными практическими применениями систем атомарный водород–твердое тело (металл) в таких областях, как эксплуатация электротехнических и электронных устройств; плазмо-химические установки с водородной атмосферой; проблемы емкости и стабильности водородных накопителей в водородной энергетике; конструкционные материалы для ядерных реакторов, первой стенки термоядерных установок; выбор теплоносителей и т. п.

Управляя концентрацией водорода в объеме твердых тел с плотностью дефектов, можно создавать неравновесные термодинамические системы, синтез которых традиционными методами невозможен [1]. В этом случае удастся достичь глубокой, управляемой перестройки металлов и сплавов на различных уровнях их строения [2].

С другой стороны, появляются интересные теоретические проблемы, связанные с обнаруженной у водородной атмосферы в твердых телах способностью запасать подводимую к твердым телам энергию, на время 10^{-10} – 10^{-11} с, значительно превышающее время однофононной и электронной релаксации в металлах 10^{-13} – 10^{-14} с. В экспериментах это проявляется в ускорении процессов диффузии и выхода водорода из металлов при облучении, деформации и других воздействиях. Результаты некоторых из таких экспериментальных исследований приведены в гл. 5. В настоящей главе рассматриваются модели механизмов неравновесной диффузии и выхода водорода и его изотопов из металлов под действием излучения, в частности, пучка ускоренных электронов в допороговой области энергий. Занимая эквивалентные позиции внутри металла, водород формирует собственную подсистему в кристаллической решетке, обладающую частотами колебаний, лежащих вне фононного спектра кристалла.

При подводе энергии излучением происходит возбуждение колебательных степеней свободы водородной подсистемы. Диффузия атомов при наличии возбужденной подсистемы легких атомов может стимулироваться не энергией тепловых колебаний, равной kT , а энергией неравновесных колебаний внутренней водородной атмосферы $\hbar\omega$, которая в условиях подпитки излучением может заметно превосходить kT . Колебательно-колебательный обмен может эффективно осуществляться между примесными состояниями и водородной подсистемой. В этих условиях диффузия водорода и примесей становится неравновесным процессом, стимулированным наличием возбужденной водородной атмосферы. В отличие от электронной, водородная подсистема металлов способна сохранять подведенную энергию на время, достаточное для реализации процессов ускоренной диффузии. Условия неравновесного выхода водорода под действием излучения определяются его концентрацией и коллективными свойствами внутренней возбуждаемой атмосферы. Поэтому эффекты, связанные с неравновесным выходом водорода, должны нелинейно возрастать с увеличением тока пучка и с концентрацией введенного водорода, что и наблюдается в эксперименте [3] (см. гл. 4).

Дополнительной причиной ускорения выхода водорода из металлов и сплавов под действием ионизирующего излучения может служить снижение поверхностного потенциального барьера, препятствующего нейтрализации H^+ , образованию молекулы H_2 и ее десорбции в газовую фазу. Десорбция молекулы, как правило, энергетически более выгодна по сравнению с десорбцией атома.

7.2. Подпороговые механизмы миграции водорода

Водород в металлах присутствует в концентрациях $\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$, насыщая разорванные связи, улавливаясь точечными дефектами, дислокациями и микрополостями. При облучении ионизирующим излучением с энергией ниже порога образования дефектов возможен срыв стопоров, дислокаций и их отрыв от окружающих водородных атмосфер [4, 5], радиационно-стимулированная десорбция водорода с границ зерен [6], неравновесная диссоциация молекулярного водорода в микрополостях [7]. Атомарный водород обладает в металлах исключительно высокой подвижностью, совершая 10^{12} перескоков/с ($T = 300 \text{ K}$), что на 15–20 порядков выше, чем подвижность тяжелых примесей при тех же температурах [8]. Помимо этого, в условиях облучения, находящаяся в твердом теле водородная атмосфера переходит в неравновесное колебательное состояние. Это связано с тем, что локальные частоты H-содержащих связей лежат вне фононного спектра кристаллов и в процессе релаксации вынуждены генерировать сразу 3–5 фононов либо передать энер-

гию по механизму диполь (квадруполь) – заряд электронной подсистеме твердого тела. Скорость таких процессов составляет $10^7-10^{10} \text{ с}^{-1}$ [9], и до релаксации возбуждения Н-содержащая связь способна совершить 10^5-10^6 колебаний. Неравновесное состояние внутренней водородной атмосферы 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 ($\tau \leq 10^{-13} \div 10^{-14} \text{ с}$) наличие легких атомов водорода создает условия для аккумуляции энергии и способствует движению водорода и других примесных атомов. Возбужденные электронные состояния обеспечивают передачу энергии первичного пучка электронов, γ -квантов, ионов и других видов излучения на колебательные степени свободы внутренней Н-содержащей атмосферы кристалла. В этих условиях смещение водорода из мест локализации становится термически неравновесным и стимулируется не энергией тепловых колебаний kT в фононной подсистеме кристаллов, а энергией долгоживущих неравновесных колебательных возбуждений $\hbar\omega$ в водородной атмосфере кристалла.

Энергию неравновесного колебательного возбуждения в водородной подсистеме металлов можно оценить из сопоставления равновесного и неравновесного коэффициентов диффузии водорода.

Например, при одинаковой температуре образцов в облучаемом электронами Pd скорость диффузии водорода и его изотопов увеличивается в 30 раз [10].

При неравновесном возбуждении внутренней, водородной подсистемы эффективный коэффициент диффузии [10]

$$D^{\text{эф}} = \frac{\Gamma_{\text{ex}}}{\Gamma + \Gamma_{\text{ex}}} D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{\hbar\omega}\right),$$

где Γ_{ex} – скорость генерации колебательно-возбужденных состояний в водородной подсистеме металла; Γ – скорость релаксации колебательно-возбужденных состояний в металлах, ($\Gamma/\Gamma_{\text{ex}} \cong 50$); E_D – энергия активации диффузии (0,23 эВ для Н в Pd [8]), и поскольку при 313 К между равновесным

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

и эффективным коэффициентами диффузии имеет место соотношение [10]

$$\frac{D^{\text{эф}}}{D} = 30,$$

то $\hbar\omega = 0,2 \text{ эВ}$.

Близкое значение энергии неравновесных колебаний можно получить из оценки энергии плазменных колебаний водородной (существующей в палладии в виде протонов) подсистемы.

Если учесть, что степень насыщения Pd водородом велика и соответствует примерно одному атому Н(D) на атом Pd, то энергия плазменных колебаний, эВ

$$\hbar\omega = \hbar e \sqrt{\frac{\rho_{Pd} N_A}{\mu_{Pd} m_p \epsilon_0}} \cong 0,2,$$

где ρ_{Pd} , μ_{Pd} – плотность и молярная масса палладия; m_p – масса протона; N_A – число Авогадро; ϵ_0 – электрическая постоянная.

Таким образом, 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) из Pd, насыщенного атомами Н и D, в вакуум при облучении служит эффективное снижение потенциального барьера на пути выхода H^+ и D^+ из объема металла на поверхность и их нейтрализации, 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 Pd при облучении лишь локальной области поверхности с площадью на много меньшей площади всего образца Pd (п. 5.3.3). Еще одним проявлением ускорения выхода атомов Н и D из Pd при эффективном снижении поверхностного потенциального барьера служит процесс неравновесного перехода атомов Н и D из насыщенного водородом и дейтерием палладия в ненасыщенный при механическом контакте металлов (см. гл. 5).

При достаточно большой концентрации Н(D)-содержащих связей в объеме металла колебательные возбуждения от места их генерации начинают «расплываться» по всему объему образца в результате резонансного обмена колебательной энергией между Н-связями, находящимися в эквивалентных позициях (рис. 7.1). 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 .

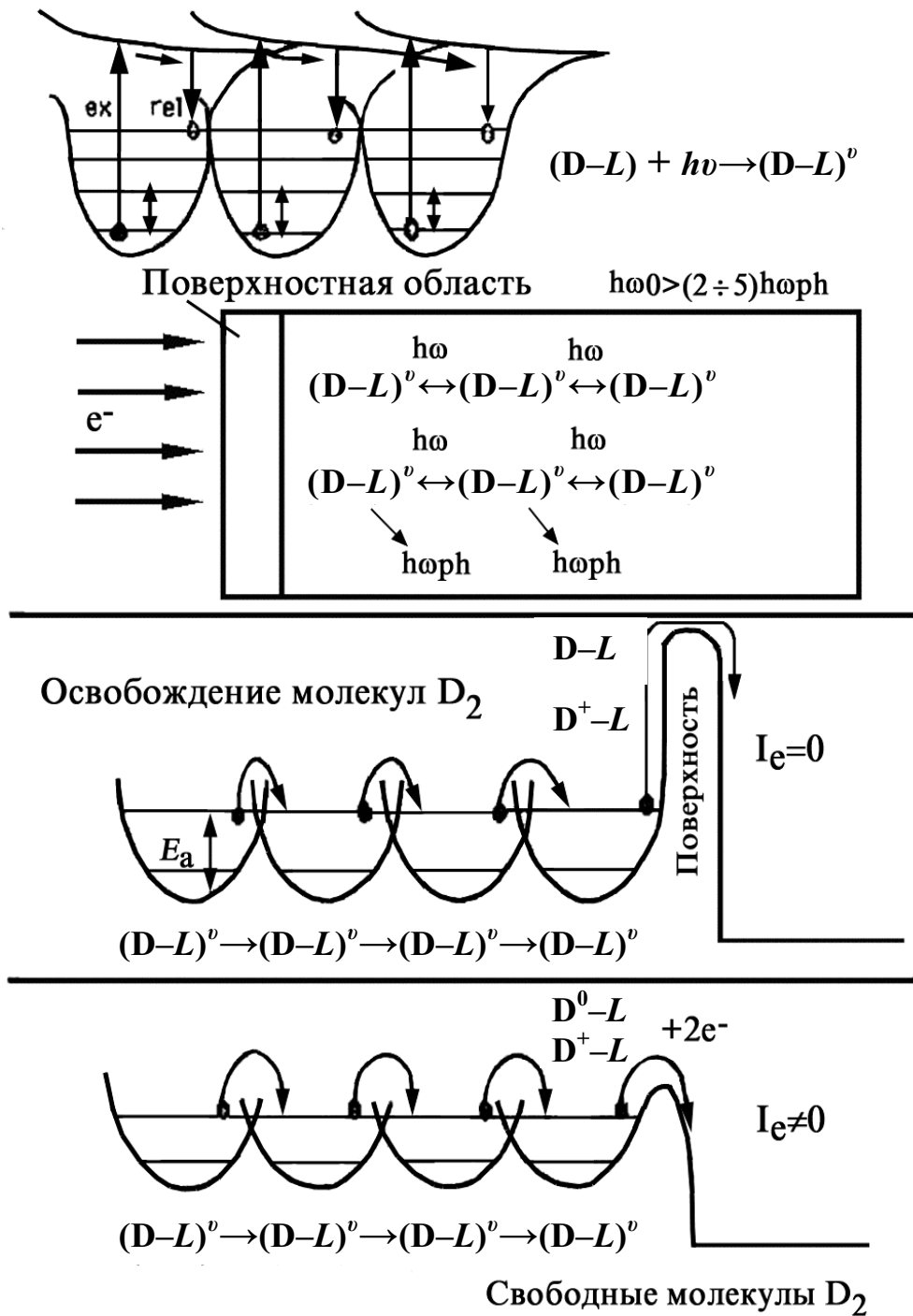


Рис. 7.1. Модель механизма радиационно-стимулированного газовыделения

Если энергия колебательного возбуждения $(H-L)^v$ связи превышает активационный 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 месте 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 (см. рис. 7.1).

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 γ - и электронно-стимулированного 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 активных дырок в остове возможен переброс внешних электронов на терм отталкивательного состояния с дальнейшим распадом связи. Вероятность электронного Оже-перехода определяется избытком подведенной энергии ΔE и равна $\eta = a\Delta E^3$ [11], где a – постоянная. В зависимости от материала $6 \cdot 10^{-4} \leq a \leq 1,5 \cdot 10^{-6}$. При сечении фотопоглощения $\sigma_0 = 10^{-18} \text{ см}^2$ сечение γ - и электронно-стимулированной десорбции (диссоциации) с участием Оже-процессов равно $\sigma = \sigma_0 \cdot \eta = 10^{-21} \div 10^{-24} \text{ см}^2$. Имеющиеся экспериментальные данные не противоречат приведенным выше оценкам сечений. Так, сечение десорбции H⁺ с поверхности (111) Pd под действием электронов с энергией 100 кэВ и плотностью 1,3 мА/см² равно 10^{-23} см^2 [12]; сечение фотодесорбции H₂O с поверхности стекла равно $4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ [13]; сечение десорбции водорода с поверхности нержавеющей стали составляет $10^{-18} - 10^{-20} \text{ см}^2$ [14].

Оценим эффективность освобождения атомов водорода в металле под действием излучения. При воздействии на образец электронов или рентгеновского излучения происходит редукция высокоэнергетического излучения в каскад вторичных частиц с коэффициентом разложения k_0 . Вторичные возбужденные состояния с энергией ≤ 1 эВ способны стимулировать неравновесный 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 [9]

$$\Gamma_1 \sim 10^{10} \text{ с}^{-1} (\text{D}_2 \div W), \Gamma_1 \sim 10^{11} \text{ с}^{-1} (\text{H} \div W).$$

В стационарных условиях число неравновесно освободившихся атомов водорода, отнесенное к числу возбуждающих частиц в единице объема

$$\beta = \frac{n^* \Gamma_D}{j/\lambda} = G \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1} = \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1} n \sigma k_0 \lambda,$$

где $G = n \sigma j k_0$; j – плотность потока первичных частиц; n – концентрация Н-содержащих 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 Н из возбужденной связи ($\Gamma_D > \Gamma_{ve}$) и наличии неравновесного канала освобождения атомов с заметным выходом ($n \sigma k_0 \lambda \geq 1$).

При термически неравновесном состоянии водородной атмосферы имеем

$$\Gamma_D \approx \nu \cdot \exp(-E_D / \hbar\omega),$$

где E_D – энергия активации неравновесного ухода атома Н_c с мест локализации ($E_D \approx 0,25$ эВ) [14]; $\hbar\omega = 0,2$ эВ – энергия неравновесного колебательного кванта в возбужденной Н-связи; $\nu = 10^{13} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$ – частота колебаний Н-содержащих связей. При термической стимуляции $\Gamma_D = \nu \cdot \exp(-E_D/kT)$ и условие $\Gamma_D > \Gamma_1$ не выполняется, однако в неравновесных условиях $\Gamma_D = \nu \cdot \exp(-E_D/\hbar\omega)$ сравнимо либо превосходит Γ_1 . Таким образом, неравновесное заселение колебательных уровней в Н-содержащих связях и возбуждение внутренней водородной атмосферы способно стимулировать движение, перераспределение и выход водорода из металла.

Эффективность радиационно-стимулированного, неравновесного выхода атомов водорода на акт взаимодействия вторичного возбужденного состояния с энергией ~ 1 эВ при взаимодействии ионизирующего излучения с водородосодержащими соединениями определяется выражением

$$\beta = \frac{N_H}{jVt} = \sigma n \lambda k_0 \Omega \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1}.$$

Оценим β при взаимодействии электронов энергией 10^5 эВ с палладием. Электроны с энергией 10^4 эВ порождают на своем пути каскад вторичных частиц k_0 (фотонов, электронов) с энергией $\sim 1,0$ эВ, ($k_0 = 10^5$), толщина слоя $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-4}$ см, сечение взаимодействия вторичных частиц

$\sigma \cong 10^{-22} \text{ см}^2$, $\Gamma_D \gg \Gamma_I$, телесный угол $\Omega = 4\pi$. Рассчитанное значение $\beta \sim 1 \div 3$ хорошо согласуется с экспериментальным значением $\beta_{\text{эксп}} \gtrsim 1$.

В рассмотренном приближении считается, что процессы равновесной диффузии и десорбции не лимитируют выход водорода из твердых тел под действием излучения. В общем случае эти процессы надлежит учитывать, особенно в случае массивных образцов и при значительных энергиях связи атомов и молекул водорода с поверхностью.

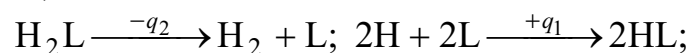
7.3. Модель радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода из металлов

В гл. 4 приведены результаты экспериментальных исследований процессов неравновесного выхода водорода и его изотопов под действием излучения из металлов и сплавов.

Механизм ускоренного выхода дейтерия из металлов под действием ионизирующего излучения, вероятно, связан с аккумулярующими свойствами внутренней водородной атмосферы, обладающей частотами колебаний, лежащими вне фононного спектра кристалла. При подводе энергии излучением происходит возбуждение колебательных степеней свободы водородной подсистемы.

Колебательно-колебательный обмен может эффективно осуществляться между примесными состояниями и водородной подсистемой. В этих условиях диффузия изотопов водорода и других примесей становится неравновесным процессом, стимулированным наличием внутренней водородной атмосферы, возбуждаемой внешним излучением. В отличие от электронной подсистемы металлов, водородная подсистема способна сохранять подведенную энергию достаточно долгое время, необходимое для реализации процессов ускоренной диффузии. Условия неравновесного выхода водорода под действием излучения определяются его концентрацией и коллективными свойствами возбуждаемой атмосферы. Эффекты, связанные с неравновесным выходом дейтерия, должны нелинейно назрывать с увеличением тока пучка (см. рис. 4.3) и с концентрацией введенного дейтерия (см. п. 4.3.3).

Дополнительной причиной ускорения выхода дейтерия из металлов и сплавов под действием ионизирующего излучения может служить снижение поверхностного потенциального барьера, препятствующего нейтрализации H^+ , образованию молекулы H_2 и десорбции H_2 . Десорбция молекулы H_2 энергетически более выгодна по сравнению с десорбцией атома. Так, в круговом цикле (над стрелками указаны энерговыделения в реакциях)





имеем для теплот десорбции атома и молекулы:

$$q_1 = \frac{Q + q_2 - q_p}{2}, \quad q_2 = 2q_1 + q_p + Q.$$

Теплота десорбции молекулы меньше, чем у атома ($q_2 < q_1$), если

$$\frac{4}{3}q_1 + q_p < Q + \frac{q_2}{3}.$$

Последнее неравенство для водорода на большинстве металлов выполняется.

7.3.1. Радиационно-ускоренные диффузия и выход водорода

Облучение насыщенных водородом материалов, например электронами, поглощаемыми в слое толщиной L_{ex} , сопровождается генерацией в водородной подсистеме металла колебательно-возбужденных состояний со скоростью Γ_{ex} , концентрация которых на глубине x в момент времени t равна $n^\nu(x, t)$. Диффузия возбужденных состояний с коэффициентом D^ν и скоростью v_D^ν описывается уравнением

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

где Γ_1 – скорость релаксации колебательно-возбужденных состояний. Диффузия здесь подразумевает не только блуждание Н-атомов, находящихся в колебательно-возбужденных связях, но и миграцию самого колебательного возбуждения по невозбужденным Н-связям.

Граничные и начальные условия для уравнения диффузии

$$-D^\nu \frac{\partial n^\nu}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Gamma_{ex} L_{ex} n(0, t) - v_D^\nu n^\nu(0, t);$$

$$-D^\nu \frac{\partial n^\nu}{\partial x} \Big|_{x=d} = -v_D^\nu n^\nu(d, t);$$

$$n^\nu(x, 0) = 0,$$

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

Данные условия предполагают, что плоский образец, толщиной d , равномерно возбуждается через поверхности ($x = 0$) с проникновением излучения в среднем на глубину L_{ex} .

Диффузия в невозбужденной части водородной подсистемы описывается уравнением

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

со следующими граничными и начальными условиями:

$$-D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\Gamma_{ex} L_{ex} n(0,t) - \nu_D n(0,t);$$

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} = -\nu_D n(d,t);$$

$$n(x,t=0) = n_0.$$

Атомы водорода колебательно-возбужденных и невозбужденных связей в приповерхностной области могут диффузионно выходить на поверхность со скоростью ν_D^v и ν_D . Атомы водорода рекомбинируют на поверхности в молекулы. Последние десорбируются равновесно или после их колебательного возбуждения излучением – неравновесно. Стадийная модель такого процесса имеет вид:

$(H+L)^v \xrightarrow{\nu_D^v} H_S$ – диффузионный выход атома H на поверхность S из колебательно-возбужденной связи со скоростью ν_D^v ;

$(H-L) \xrightarrow{\nu_D} H_S$ – диффузионный выход атома H на поверхность из невозбужденной связи со скоростью ν_D ;

$H_S + H_S \xrightarrow{\nu} (H_2)_S^v$ – рекомбинация атомов на поверхности с образованием колебательно-возбужденной молекулы;

$(H_2)_S + h\nu, e \xrightarrow{\Gamma_2} (H_2)_S^v$ – 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;

$(H_2)_S \xrightarrow{\nu'_3} H_2 + S$ – десорбция невозбужденных молекул.

Здесь: ν_D^v, ν_D – скорости диффузионного выхода водорода на поверхность с колебательно-возбужденных и релаксировавших связей; ν – 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, ν'_3 – скорости неравновесной и равновесной десорбции $(H_2)_S^v, (H_2)_S$.

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени t : $H_S \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_S \rightarrow N_2(t)$, $(H_2)_S^v \rightarrow N_2^v(t)$. Изменение концен-

траций адсорбанта со временем описывается системой дифференциальных кинетических уравнений (учтены выходы атомов и десорбция молекул только с возбуждаемой стороны образца):

$$\frac{dN_1}{dt} = \nu_D^v n^v(0, t) + \nu_D n(0, t) - \nu N_1^2;$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \Gamma_3 N_2^v - (\Gamma_2 + \nu'_3) N_2;$$

$$\frac{dN_2^v}{dt} = \Gamma_2 N_2 + \nu N_1^2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) N_2^v.$$

Данная система позволяет определить концентрации адсорбированных молекул N_2 и N_2^v на поверхности и вычислить плотность потока десорбирующихся молекул водорода:

$$I = \Gamma_4 N_2^v + \nu'_3 N_2.$$

Для решения диффузионного уравнения, описывающего блуждание атомов Н освободившихся колебательно-возбужденных Н-содержащих связей (или колебательного возбуждения), выполним в нем преобразования Лапласа по переменной t и переведем систему в p -пространство:

$$pn^v(x, p) - n^v(x, 0) - D^v \frac{\partial^2 n^v(x, p)}{\partial x^2} = -n^v(x, p) \Gamma_1.$$

Решение последнего уравнения имеет вид ($n^v(x, 0) = 0$):

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

Постоянные c_1 и c_2 определяются из граничных условий:

$$-D^v \frac{\partial n^v(x, p)}{\partial x} \Big|_{x=0} = L_{ex} \Gamma_{ex} n(0, p) - \nu_D^v n^v(0, p)$$

$$D^v \frac{\partial n^v(x, p)}{\partial x} \Big|_{x=d} = -\nu_D^v n^v(d, p).$$

Для решения системы кинетических уравнений необходимо знать концентрацию возбужденных Н-связей у поверхности, где она равна:

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

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 имеет место условие квазиравновесия между возбужденными и невозбужденными водородными связями:

$$n^\nu(0, p) \approx \frac{L_{\text{ex}} \Gamma_{\text{ex}} n(0, p)}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}}.$$

Будем предполагать, что условие квазиравновесия справедливо для всего объема образца

$$n^\nu(x, t) \approx n(x, t) \frac{L_{\text{ex}} \Gamma_{\text{ex}}}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}} \exp\left(-x \sqrt{\frac{\Gamma_1}{D^\nu}}\right).$$

Оно имеет наглядный физический смысл: в квазиравновесии число возбуждаемых связей в единицу времени на единицу площади $n \Gamma_{\text{ex}} L_{\text{ex}}$ равно числу возбуждений уходящих в единицу времени с единичной площадки на поверхность или в объем $n^\nu (\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu})$ до истечения времени релаксации Γ_1^{-1} , с учетом уменьшения концентрации возбужденных состояний по глубине образца $\exp\left(-\sqrt{\frac{\Gamma_1}{D^\nu}} x\right)$.

Совместное решение двух диффузионных уравнений, связанных через граничные условия, найдем следующим образом. Сложим первое и второе уравнения и соответствующие им граничные условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(n^\nu + n)}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} (n^\nu D^\nu + nD) &= 0; \\ -\frac{\partial(n^\nu D^\nu + nD)}{\partial x} \Big|_{x=0} &= -[\nu_D^\nu n^\nu(0, t) + \nu_D n(0, t)]; \\ \frac{\partial(n^\nu D^\nu + nD)}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -[\nu_D^\nu n^\nu(d, t) + \nu_D n(d, t)]. \end{aligned}$$

Воспользуемся условием квазиравновесия между n^ν и n и введем эффективные скорости и коэффициенты диффузии:

$$\begin{aligned} n^\nu D^\nu + nD &= n(x, t) D^{\text{эф}}; \\ D^{\text{эф}}(x) &= D + D^\nu \frac{L_{\text{ex}} \Gamma_{\text{ex}} \exp\left(-x \sqrt{\frac{\Gamma_1}{D^\nu}}\right)}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}}; \\ n^\nu \nu_D^\nu + n \nu_D &= n(x, t) \nu_D^{\text{эф}}; \end{aligned}$$

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

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 одного диффузионного уравнения с переменным по глубине эффективным коэффициентом диффузии:

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

Решим его в следующем приближении:

до глубины $x \leq L - D^{\text{эф}}(x) = D + D^v \frac{\Gamma_{\text{ex}} L}{\sqrt{D^v \Gamma_1 + v_D^v}},$

а при $x \geq L - D^{\text{эф}}(x) = D$, где $L \geq \left(L_{\text{ex}}, \sqrt{\frac{D^v}{\Gamma_1}} \right).$

Это приближение означает, что до границы распространения возбуждения L от поверхности образца диффузия неравновесна и идет с эффективным, неравновесным коэффициентом

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

а за этой границей диффузия равновесна $D^{\text{эф}}(x) = D$. Аналогичные условия задаются для эффективной скорости диффузии:

$$v_D^{\text{эф}}(x \leq L) = v_D + v_D^v \frac{\Gamma_{\text{ex}} L}{\sqrt{D^v \Gamma_1 + v_D^v}}; \quad v_D^{\text{эф}}(x \geq L) = v_D.$$

Соответственно граничные условия должны быть дополнены условиями непрерывности потоков и концентраций на границе ($x = L, L \leq d$) между возбужденной и невозбужденной частями образца:

$$\begin{aligned} D^{\text{эф}} \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= -v_D^{\text{эф}} n(0,t); \\ -D^{\text{эф}} \frac{\partial n(x-0)}{\partial x} \Big|_{x=L} &= -D \frac{\partial n(x+0)}{\partial x} \Big|_{x=L}; \\ n(L-0) &= n(L+0). \end{aligned}$$

Решение уравнения диффузии в p -пространстве (преобразования Лапласа по переменной $t \rightarrow p$) имеет вид:

$$pn(x, p) - n_0 = c_1 e^{\sqrt{\frac{p}{D^{\text{эф}}}} x} + c_2 e^{-\sqrt{\frac{p}{D^{\text{эф}}}} x}, \quad x \leq L;$$

$$pn(x, p) - n_0 = c_3 e^{\sqrt{\frac{p}{D}} x} + c_4 e^{-\sqrt{\frac{p}{D}} x}, \quad x \geq L.$$

Воспользовавшись граничными условиями в p -пространстве, определим концентрацию Н-содержащих связей у поверхности образца:

$$p \cdot n(0, p) = n_0 \left[1 + \frac{\nu_D^{\text{эф}} (A - B) + 2\nu_D b (C - F)}{AF - BC} \right],$$

$$\text{где: } b = \exp \left[(L - d) \cdot \sqrt{\frac{p}{D}} \right]; \quad G = \exp \left(L \sqrt{\frac{p}{D^{\text{эф}}}} \right);$$

$$A = \left[\left(1 + \sqrt{\frac{D^{\text{эф}}}{D}} \right) (\sqrt{D_p} + \nu_D) - \left(1 - \sqrt{\frac{D^{\text{эф}}}{D}} \right) (\sqrt{D_p} - \nu_D) b^2 \right] G;$$

$$B = \left[\left(1 - \sqrt{\frac{D^{\text{эф}}}{D}} \right) (\sqrt{D_p} + \nu_D) - \left(1 + \sqrt{\frac{D^{\text{эф}}}{D}} \right) (\sqrt{D_p} - \nu_D) b^2 \right] G^{-1};$$

$$C = \sqrt{pD^{\text{эф}}} - \nu_D^{\text{эф}}, \quad F = \sqrt{pD^{\text{эф}}} + \nu_D^{\text{эф}}.$$

7.3.2. Аналитические аппроксимации процессов неравновесной диффузии и выхода водорода

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

$\left(d \gg \frac{2D^{\nu}}{\nu_D^{\nu}} \right)$ имеем

$$n(0, p) = n_0 \frac{\left(1 - \exp \left(-2L \sqrt{p/D^{\text{эф}}} \right) \right) \sqrt{D^{\text{эф}}} p}{\sqrt{D^{\text{эф}}} p + \nu_D^{\text{эф}} - \left(\sqrt{D^{\text{эф}}} p - \nu_D^{\text{эф}} \right) \exp \left(-2L \sqrt{p/D^{\text{эф}}} \right)}.$$

Если возбуждение захватывает значительную часть образца $L > L_D^{\nu} = \frac{2D^{\nu}}{\nu_D^{\nu}}$, то уменьшение концентрации водорода в объеме происходит неравновесно ($\tau_D^{\text{эф}} = D^{\text{эф}} / (\nu_D^{\text{эф}})^2$):

$$n(0, t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau_D^{\text{эф}}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{\text{эф}}}}.$$

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

$$n(0, t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau_D}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D}}.$$

Если возбуждается тонкий образец ($v_D^{\text{эф}} d / 2D^{\text{эф}} \ll 1$), то выход водорода на поверхность является неравновесным:

$$n(0, t) = n_0 \exp\left(-\frac{2v_D^{\text{эф}}}{d} t\right).$$

При использовании проникающего излучения (рентгеновского, γ -квантов) возбуждение захватывает практически весь объем образца и $D^{\text{эф}}$ не зависит от x . В этом случае удается определить концентрацию атомов водорода у поверхности (точное решение в p -пространстве):

$$n(0, p) = \frac{n_0}{p} \left[1 - \frac{v_D^{\text{эф}} (1+g)}{\sqrt{D^{\text{эф}} p (1-g) + v_D^{\text{эф}} (1+g)}} \right],$$

где $g = \exp\left(-d \sqrt{\frac{p}{D^{\text{эф}}}}\right)$.

Особенности выхода водорода под действием рентгеновского излучения для данного случая определяются, главным образом, эффективностью возбуждения водородной подсистемы рентгеном Γ_{ex} .

Полученные приближенные кинетические зависимости выхода водорода на поверхность позволяют найти поток десорбирующихся молекул водорода под действием облучения.

Учтем, что в кинетических уравнениях

$$v_D^v n^v(0, t) + v_D n(0, t) = v_D^{\text{эф}} n(0, t)$$

и выполняется условие квазиравновесия между возбужденными и невозбужденными молекулами $dN_2^v/dt = 0$, поскольку $\Gamma_3, \Gamma_4 \gg v_3', vN_1$. Выходя на поверхность, атомы Н быстро рекомбинируют в молекулы H_2 , по крайней мере, в области температур, соответствующих условиям нашего эксперимента, и имеет место квазиравновесие $v_D^{\text{эф}} n = vN_1^2$.

Учитывая приведенные выше предположения, получаем уравнение для концентрации адсорбированных молекул

$$\frac{dN_2}{dt} = v_D^{\text{эф}} n(t) - \frac{1}{\tau_2} N_2(t), \quad \text{где} \quad \frac{1}{\tau_2} = v_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}.$$

В случае тонкого образца, возбуждаемого практически по всей глубине, имеем:

$$n(0, t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \text{ где } \frac{1}{\tau_1} = \frac{2\nu_D^{\text{эф}}}{d}.$$

Соответственно, находим зависимость $N_2(t)$:

$$N_2(t) = \frac{n_0 \nu_D^{\text{эф}}}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}} \left(\exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\} \right).$$

Плотность потока десорбирующих молекул H_2 при облучении насыщенного водородом образца

$$I = (\nu_3' N_2 + \Gamma_4 N_2^v) = \left(\nu_3' \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) N_2(t).$$

При «малых» t ($t/\tau, t/\tau_1 \ll 1$) плотность потока линейно нарастает со временем

$$I(t) = \left(\nu_3' \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) n_0 \nu_D^{\text{эф}} t.$$

Зависимость $I(t)$ имеет максимум в момент времени

$$t_{\max} = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \ln \frac{\tau_2}{\tau_1}.$$

Скорость накопления на поверхности колебательно-возбужденных молекул Γ_2 и $\nu_D^{\text{эф}}$ пропорциональны потоку радиации, поэтому в целом зависимость I от уровня возбуждения образца на начальном участке кинетической кривой должна быть нелинейной, что и наблюдается экспериментально (см. рис. 7.3).

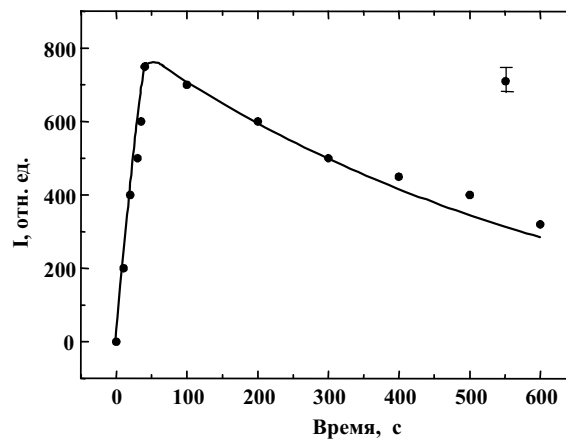


Рис. 7.2. Скорость выхода водорода из палладия при облучении электронным пучком с энергией 20 кэВ, $I = 20 \text{ мкА}$ (точки – эксперимент; сплошная кривая – расчет)

Для массивного образца ($d \gg 2D/\nu_D^v$) изменение концентрации молекул на поверхности в условиях возбуждения описывается уравнением

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \nu_D^{\text{эф}} n_0 e^{\frac{t}{\tau_D^{\text{эф}}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{\text{эф}}}} - \frac{1}{\tau_2} N_2(t),$$

решение которого получено методом преобразования Лапласа:

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

При «малых» t ($t/\tau_D^{\text{эф}} \ll 1$, $t/\tau_2 \ll 1$) имеем

$$I(t) = \left(\nu_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) n_0 \nu_D^{\text{эф}} \left(1 - \frac{5}{3} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{\text{эф}}}} \right) t \quad - \text{ нарастание интенсивности}$$

определяется неравновесным выходом и десорбцией молекул, но тормозится диффузионным истощением приповерхностного слоя образца.

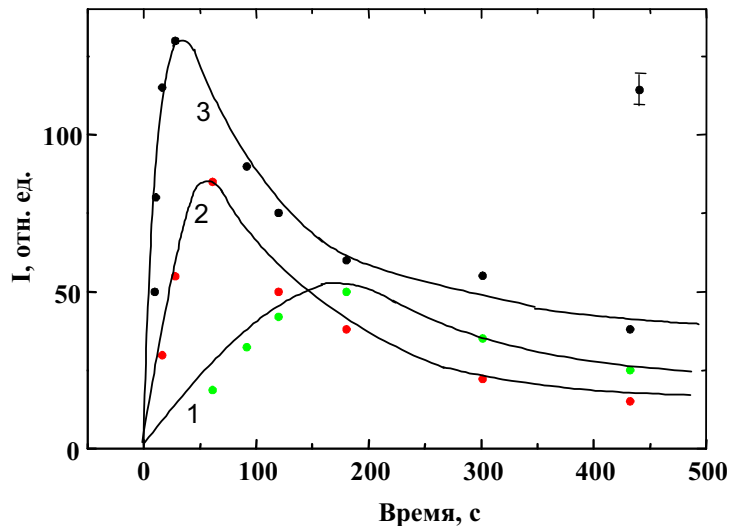


Рис. 7.3. Скорость выхода водорода из нержавеющей стали при облучении электронами с энергией 20 кэВ и различными токами пучка:
1 – 50 мкА; 2 – 100 мкА; 3 – 150 мкА
(точки – эксперимент, сплошная линия – расчет)

При «больших» t ($t/\tau_2 \gg 1$, $t/\tau_D^{\text{эф}} \gg 1$) десорбция молекул лимитируется процессом диффузии

$$I(t) = n_0 \sqrt{\frac{D^{\text{эф}}}{4\pi t}}.$$

Аппроксимация экспериментальных кривых расчетными позволяет определить параметры процессов неравновесной диффузии и выхода водорода из металлов. Расчет выполнен методом Рунге–Кутты второго порядка в модели случайных блужданий атомов.

Так, для палладия, электролитически насыщенного водородом, при токе электронного пучка 20 мкА и температуре образца 40 °С имеем:

$$(\tau_D^{\text{эф}})^{-1} \approx 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} \approx 0,1 \text{ с}^{-1}.$$

Аппроксимирующая кривая показана на рис. 7.2.

Экспериментально у Pd – H, D при длительном газовыделении плотность потока H₂ 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 H₂ у нержавеющей стали описываются следующими параметрами (рис. 7.3).

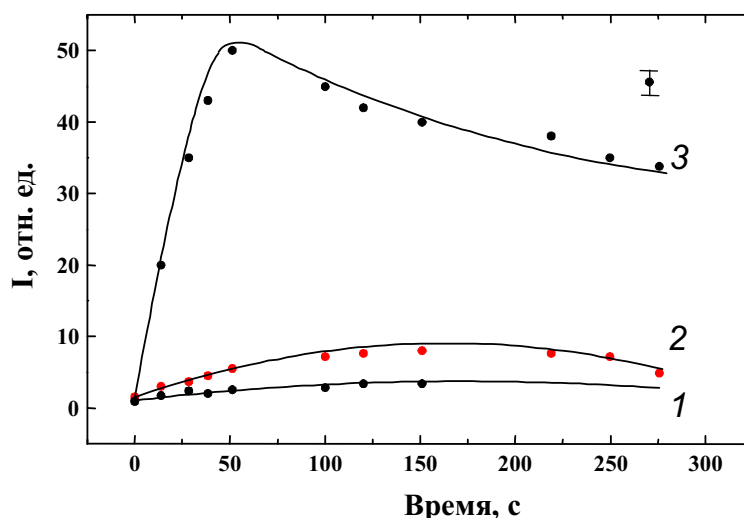


Рис. 7.4. Скорость выхода водорода из ниобия при температуре 230 °С при облучении потоком электронов с энергией 20 кэВ и различными токами пучка:

1 – 50 мкА; 2 – 100 мкА; 3 – 150 мкА

(точки – эксперимент; сплошная линия – расчет)

$$50 \text{ мкА} : (\tau_D^{\text{эф}})^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$$

$$100 \text{ мкА} : (\tau_D^{\text{эф}})^{-1} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$$

$$150 \text{ мкА} : (\tau_D^{\text{эф}})^{-1} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Для ниобия (рис. 7.4)

$$50 \text{ мкА} : (\tau_D^{\text{эф}})^{-1} \leq 6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} \leq 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$$

$$100 \text{ мкА} : (\tau_D^{\text{эф}})^{-1} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$$

$$150 \text{ мкА} : (\tau_D^{\text{эф}})^{-1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Скорости эффективной диффузии $(\tau_D^{\text{эф}})^{-1}$ и неравновесной десорбции τ_2^1 нарастают сверхлинейно с увеличением плотности тока пучка электронов. Такое поведение $(\tau_D^{\text{эф}})^{-1}$ и τ_2^1 соответствует эксперименту (гл. 5). Полученные результаты позволяют определить параметры неравновесных диффузионных процессов.

7.4. Роль электронной структуры в процессах неравновесной миграции водорода в металлах

7.4.1. Введение

Наиболее удивительной особенностью экспериментальных результатов, описанных выше, является то, что миграция, диффузия и выход водорода из металла стимулируется ионизирующим излучением (ускоренными электронами и ионами, рентгеновскими лучами, гамма-квантами). Поскольку хорошо известно, что ионизирующее излучение теряет свою энергию при прохождении в результате взаимодействия с электронной подсистемой металлов, а именно на ионизацию и возбуждения атомов. Время жизни этих процессов очень мало (10^{-15} – 10^{-16} с), поэтому остается неясным, каким образом энергия от электронной подсистемы передается водородной? По-видимому, ответ на этот вопрос можно будет получить, изучив особенности электронной структуры систем металл–водород. С этой целью была исследована электронная структура систем Pd–H, Ti–H, выявлены их особенности, способных существенно влиять на процесс поглощения энергии излучения электронной подсистемой кристалла, кинетику релаксации возбуждения этой подсистемы и быть причиной неравновесной миграции водорода под действием облучения.

7.4.2. Методика расчета

Современные методы теоретического исследования электронной структуры твердых тел отличаются друг от друга различным выбором эффективного потенциала и базиса для разложения волновой функции, а также заданием граничных условий. Для расчета электронных свойств применяются методы сильной связи, ККР или функции Грина, линейных МТ-орбиталей (ЛМТО) и линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ). Выбор того или иного из них определяется как особенностями рассматриваемой системы и целью исследования, так и вкусами исследователя.

Среди методов, разработанных специально для расчета электронной структуры твердых тел, метод линеаризованных присоединенных

плоских волн выделяется рядом достоинств. Во-первых, этот метод очень точен и обладает достаточно хорошей сходимостью. Во-вторых, он объединил в себе преимущества методов энергетически независимых МТ-гамильтонианов (быстрое нахождение корней, быстрая сходимость для металлов с d -зонами, так же как и для кристаллов с почти свободными электронами) с простотой определения матричных элементов, как в оригинальном методе присоединенных плоских (ППВ). В-третьих, он сохраняет такие преимущества ППВ метода, как способность рассматривать потенциалы общего вида без введения приближений для их формы, легкость, с которой могут быть учтены релятивистские эффекты.

В настоящей работе самосогласованный расчет электронной структуры проводился методом ЛППВ [11] в скалярно-релятивистской версии основной конструктивной идеей метода ЛППВ является деление кристалла на области двух типов. Для каждой из них используется свой вид базисных функций. Это обусловлено специальным выбором кристаллического потенциала в МТ-форме. А именно объем элементарной ячейки делится на две области: 1) области МТ-сфер, содержащие потенциалы ионных остовов (области наиболее сильного изменения потенциала), где потенциал считается сферически симметричным; 2) межатомную область (область вне МТ-сфер), где потенциал постоянен. Следует подчеркнуть, что потенциал в МТ-форме используется лишь для построения пленочных ЛППВ базисных функций. Однако, как только эти базисные функции будут построены, они могут быть использованы и в случае потенциала общего вида без предположений о его форме.

Базисная функция в межатомной области является плоской волной

$$\varphi_{\mathbf{v}}^{\text{I}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \cdot \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_{\mathbf{v}})\mathbf{r}], \quad (1)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор в неприводимой части зоны Бриллюэна, $\mathbf{g}_{\mathbf{v}}$ – вектор обратной решетки.

Внутри α -й МТ-сферы базисные функции разлагаются по сферическим гармоникам, умноженным на радиальные функции и их производные по энергии:

$$\varphi_{\mathbf{v}}^{\text{II}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_L [A_{\mathbf{v}, L\alpha} u_{\ell\alpha}(E_{\ell}, r) + B_{\mathbf{v}, L\alpha} \dot{u}_{\ell\alpha}(E_{\ell}, r)] Y_L(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $L \equiv \{\ell, m\}$, $\dot{u}_{\ell\alpha}(E_{\ell}, r) \equiv [\partial u / \partial E]_{E_{\ell}}$, а E_{ℓ} – параметры энергетической линейаризации. В нерелятивистском случае функция $u_{\ell\alpha}(E_{\ell}, r)$ является регулярным решением радиального уравнения Шредингера, как и в методе ППВ, с фиксированным значением E_{ℓ} . Линейаризация метода ППВ

заключается в замене функции $u_{\ell\alpha}(E, r)$ ее линейным по энергии разложением около значения $E = E_\ell$, а именно:

$$u_{\ell\alpha}(E, r) = u_{\ell\alpha}(E_\ell, r) + \dot{u}_{\ell\alpha}(E_\ell, r) \cdot (E - E_\ell). \quad (3)$$

Если E_ℓ слабо отличается от E , разложение (3) является достаточно точным, так как погрешность такой замены пропорциональна $(E - E_\ell)^2$.

При учете релятивистских эффектов вместо уравнения Шредингера для кристалла необходимо решать уравнение Дирака. Как известно, релятивистские поправки важны только, когда кинетическая энергия электронов сравнима с их энергией покоя. Поскольку энергии зон в твердых телах много меньше mc^2 , релятивистские эффекты необходимо учитывать лишь в областях сильного отрицательного потенциала вблизи ядер, где велика кинетическая энергия электронов. Это означает, что в методе ЛППВ релятивистскими эффектами можно благополучно пренебречь в межатомной области и модифицировать только радиальные функции $u_{\ell\alpha}$ в МТ-сферах и действующий на них гамильтониан. Таким образом, релятивистская модификация метода ЛППВ заключается в замене уравнения Шредингера для $u_{\ell\alpha}$ уравнением Дирака и сохранением в гамильтониане релятивистских членов лишь в МТ-сферах. На практике первоначально бывает удобно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, так как в противном случае размер секулярного уравнения удваивается. Это так называемое приближение скалярного релятивизма. Если спин-орбитальные эффекты важны, они могут быть учтены в дальнейшем, используя волновые функции низколежащих зон в качестве базиса для второго вариационного шага.

Коэффициенты A и B в выражении (2) находятся из условий непрерывности функций ϕ^I и ϕ^{II} и их первых производных на границах МТ-сфер. Постоянные энергетические параметры E_ℓ обычно полагаются равными значению энергии в центре зоны соответствующего орбитального момента ℓ . Получаемые энергетические зоны в значительной степени нечувствительны (обычно в пределах примерно 1 Ry) к конкретному выбору данных параметров.

Построенные таким образом базисные функции оказываются везде непрерывными и дифференцируемыми. Разлагая волновую функцию по этому базису,

$$\Psi_{E,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} C_{\nu}^E(\mathbf{k}) \phi_{\nu}(\mathbf{k}, r), \quad (4)$$

и применяя вариационный принцип, получаем секулярное уравнение:

$$\sum_{\mu\nu} [H_{\nu',\nu} - E(\mathbf{k}) \cdot O_{\nu',\nu}] C_{\nu}(\mathbf{k}) = 0. \quad (5)$$

Наиболее важной особенностью секулярного уравнения (5) в методе ЛППВ является то, что гамильтониан и матрица перекрывания не зависят от энергии. Это позволяет одновременно вычислять собственные энергии и собственные вектора, значительно экономя время счета.

В общем, случае гамильтониан рассматриваемой нами системы может быть представлен в виде

$$H = H_{\text{MT}} + \Delta H_{I,V} + \Delta H_{\text{NS}}, \quad (6)$$

где H_{MT} – обычный МТ-гамильтониан; $\Delta H_{I,V}$ – поправка к МТ потенциалу в межатомной и вакуумной областях, учитывающая его отклонение от постоянной величины; ΔH_{NS} – поправка на несферичность потенциала внутри МТ-сфер. В настоящих расчетах учитывались поправки $\Delta H_{I,V}$ и пренебрегалось поправкой ΔH_{NS} . Использование в расчетах потенциала сферически усредненного в МТ-сферах и реалистичного в межатомной области известно как приближение «деформированного» МТ-потенциала (warped muffin-tin approximation). Это приближение хорошо зарекомендовало себя в расчетах металлических систем. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались в приближении локальной плотности по Хедину-Лундквисту. Основные состояния рассчитывались полностью релятивистски и в процесс самосогласования не включались (приближение замороженного остова). Кристаллический потенциал строился с помощью атомных зарядовых плотностей для электронных конфигураций Ti $3d24s2$ и H $1s1$. Радиусы МТ-сфер атомов титана и водорода были выбраны равными 2,5 ат.ед. и 1,0 ат.ед., соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях ГЦК решетки титана. В разложении волновой функции внутри МТ-сфер по сферическим гармоникам учитывались члены вплоть до $l = 9$. Выбранное значение энергии отсечки $E_{\text{cut}} = 11,3 \text{ Ry}$ соответствует 53 плоским волнам на атом в точке Γ зоны Бриллюэна. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в 18 k -точках неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧЗБ) [НЧЗБ = 1/48 ЗБ]. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью валентных электронов становилась меньше $10^{-4} \text{ эл.}/(\text{a.e.})^3$. Такому изменению плотности соответствует изменение потенциала порядка нескольких миллиардбергов. Для построения плотности электронных состояний (ПЭС) проводилось интегрирование в НЧЗБ линейным методом тетраэдронов на сетке из 90 k -точек, что соответствовало 128 тетраэдронам. Затем ПЭС сглаживались гауссианами со среднеквадратичной ши-

риной 0,14 эВ. Для расчетов использовались экспериментальные значения постоянных решетки [12].

7.4.3. Электронная структура Pd и системы Pd-H

На рис. 7.5 представлены рассчитанные кривые плотности электронных состояний для чистого Pd и систем Pd-H_x (x = 1, 2, 3) с различной координацией атомов водорода [16, 17].

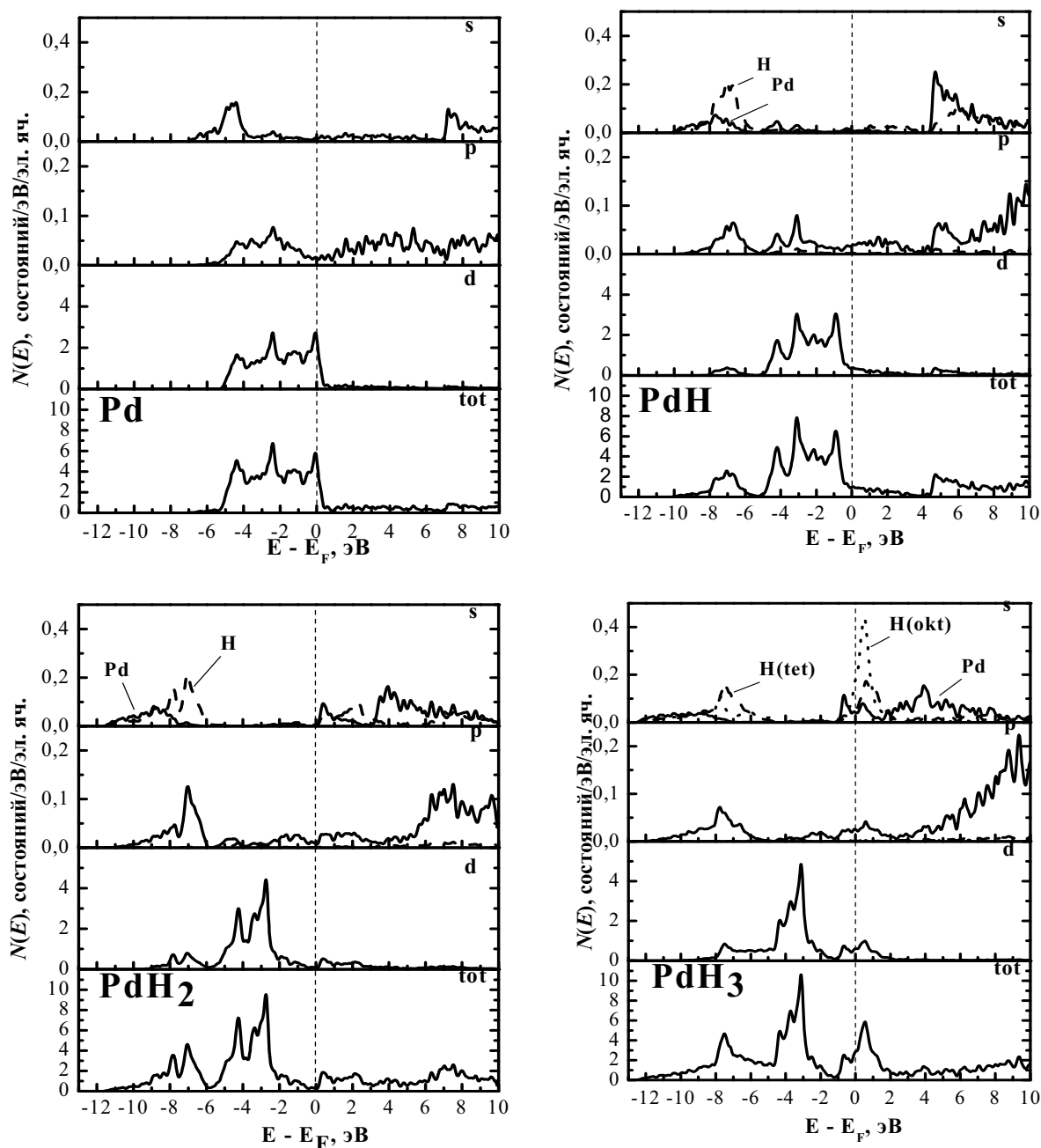


Рис. 7.5. Плотность электронных состояний чистого Pd и соединений PdH_x

Из сравнения зонных структур чистого Pd и систем Pd–H можно видеть характерные особенности электронной структуры металлического гидрида, возникающие в результате растворения водорода:

- заполнение d -зоны Pd за счет электронов растворенного водорода;
- понижение дна зоны проводимости за счет гибридизации s -состояний водорода с s -, p - и d -состояниями атомов Pd;
- сдвиг уровня Ферми вверх относительно потолка d -зоны Pd, что приводит к уменьшению плотности электронных состояний системы на уровне Ферми.

Из рис. 7.5 также видно, что наличие водорода в решетке Pd приводит к появлению псевдощели в электронном спектре системы Pd–H. Для соединения PdH эта псевдощель лежит в области энергий ~ 4 эВ. С ростом концентрации водорода она опускается вниз по энергии за счет заполнения состояний электронами атомов водорода. Для системы PdH₂ с тетраэдрической координацией атомов водорода уровень Ферми попадает в псевдощель, и соединение приобретает полуметаллические свойства. Дальнейший рост концентрации водорода приводит к тому, что система PdH₃ снова становится металлом, т. к. псевдощель опускается ниже уровня Ферми более чем на 1 эВ. Наличие псевдощели в электронном спектре системы Pd–H говорит о появлении ковалентной составляющей сил связи между атомами палладия и водорода в дополнение к металлическому типу связи, характерному для чистого палладия.

Известно, что уменьшение плотности состояний на уровне Ферми приводит к снижению экранирующей способности электронов зоны проводимости. Действительно избыточный заряд в металле экранируется электронами зоны проводимости, плотность которых экспоненциально спадает с увеличением расстояния и характеризуется радиусом экранирования (длиной спада) $\sim [N(EF)]^{-1/2}$. Так, если плотность состояний велика – радиус экранирования, как и в чистом палладии, мал, поскольку даже ближайшие соседи не чувствуют замены атома матрицы атомом примеси. Для рассматриваемых соединений PdH_{*n*} плотность состояний на уровне Ферми ниже, чем в чистом палладии, поэтому для них следует ожидать увеличения радиуса экранирования и, как следствие, увеличение времени жизни электронных возбуждений.

На рис. 7.6 приведены рассчитанные дисперсионные кривые $E(k)$ вдоль симметричных направлений неприводимой части зоны Бриллюэна. Из рисунка видно, что растворение водорода в палладии не приводит к появлению дополнительных зон, но заметно изменяет их ход и взаимное расположение. За счет заполнения дырочных состояний в d -зоне палладия электронами, отданными водородом в общую зону про-

водимости системы Pd–H, *d*-зона становится более узкой и опускается по энергии.

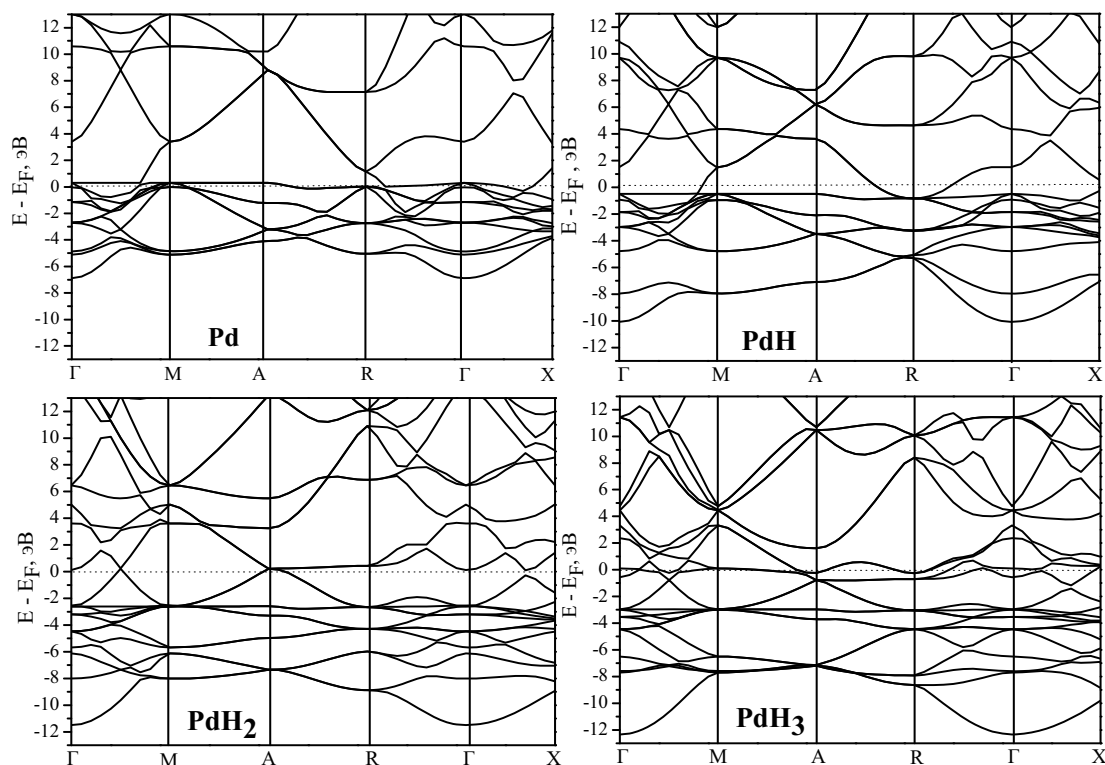


Рис. 7.6. Дисперсионные кривые для Pd и соединений PdH_x

На рис. 7.7 приведена рассчитанная мнимая часть диэлектрической функции $\epsilon_2(\omega)$. Эта величина устанавливает связь между структурой зон и оптическими константами вещества. В частности, она характеризует способность вещества поглощать электромагнитное излучение. Если быть более точным, коэффициент поглощения α выражается через оптические константы следующим образом:

$$\alpha = \omega \epsilon_2 / nc.$$

Здесь ω – частота квантов падающего излучения; n – показатель преломления среды; c – скорость света в вакууме. Однако, поскольку в определении α входит показатель преломления среды, этой характеристикой не совсем удобно пользоваться. В дальнейшем мы будем обсуждать только частотную зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$. Вычисляя функцию $\epsilon_2(\omega)$ в приближении постоянного матричного элемента, учитываем лишь влияние изменения характера дисперсионных кривых $E(k)$ палладия на его способность поглощать энергию электромагнитного излучения.

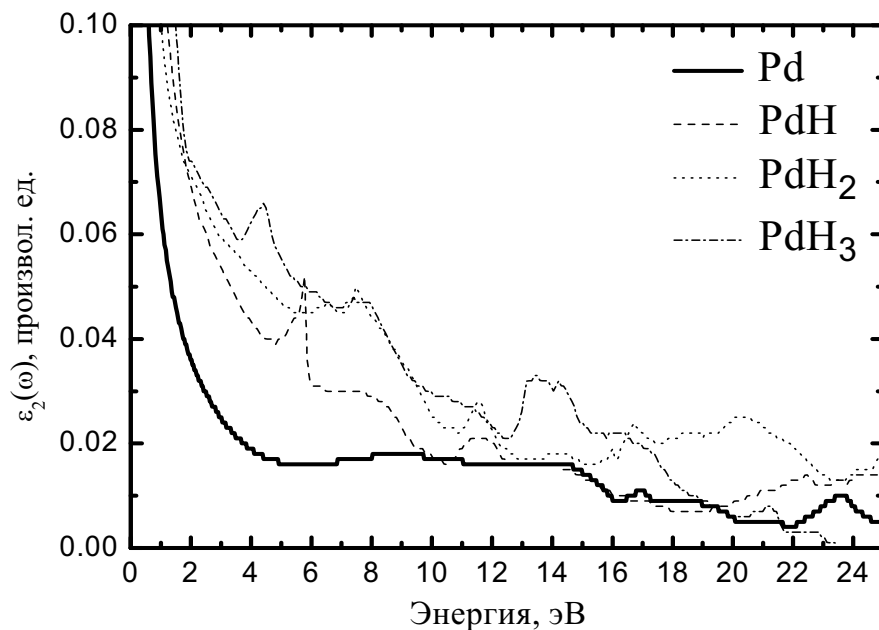


Рис. 7.7. Мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ для чистого Pd и систем PdH_x

Из рис. 7.7 видно, что значения диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ для соединений PdH_x превышают значения $\varepsilon_2(\omega)$ для чистого Pd в широком диапазоне энергий (примерно от 1 до 24 эВ). Таким образом, можно говорить, что при растворении водорода в палладии повышается способность системы Pd–H поглощать энергию электромагнитного излучения. Это обстоятельство совместно с уже отмеченным выше увеличением времени жизни электронных возбуждений в системах Pd–H может существенно изменить характер поведения соединений PdH_x в поле ионизирующего излучения.

Известно, что если в кристалле или его фрагменте энергия электронов повышена, можно ожидать снижения потенциальных барьеров для миграции атомов. Так, эффективно поглощая энергию радиационного воздействия, электронная подсистема соединений PdH_x перейдет в возбужденное состояние. Это изменит потенциальные барьеры для миграции атомов и, в первую очередь, для наиболее легких. Если время жизни этих возбуждений будет достаточно большим, атомы успеют совершить несколько скачков, прежде, чем возбуждение релаксирует. Увеличением продолжительности радиационного воздействия можно добиться того, что атомы водорода начнут интенсивно перемещаться по объему кристалла и выходить за его пределы.

7.4.4. Электронная структура Ti и системы Ti-H

На рис. 7.8 приведены рассчитанные дисперсионные кривые $E(k)$ для γ -фазы системы Ti-H со стабильной (тетраэдрической) и нестабильной (октаэдрической) координацией атомов водорода, а также для чистого титана в структуре ГЦК [17.18].

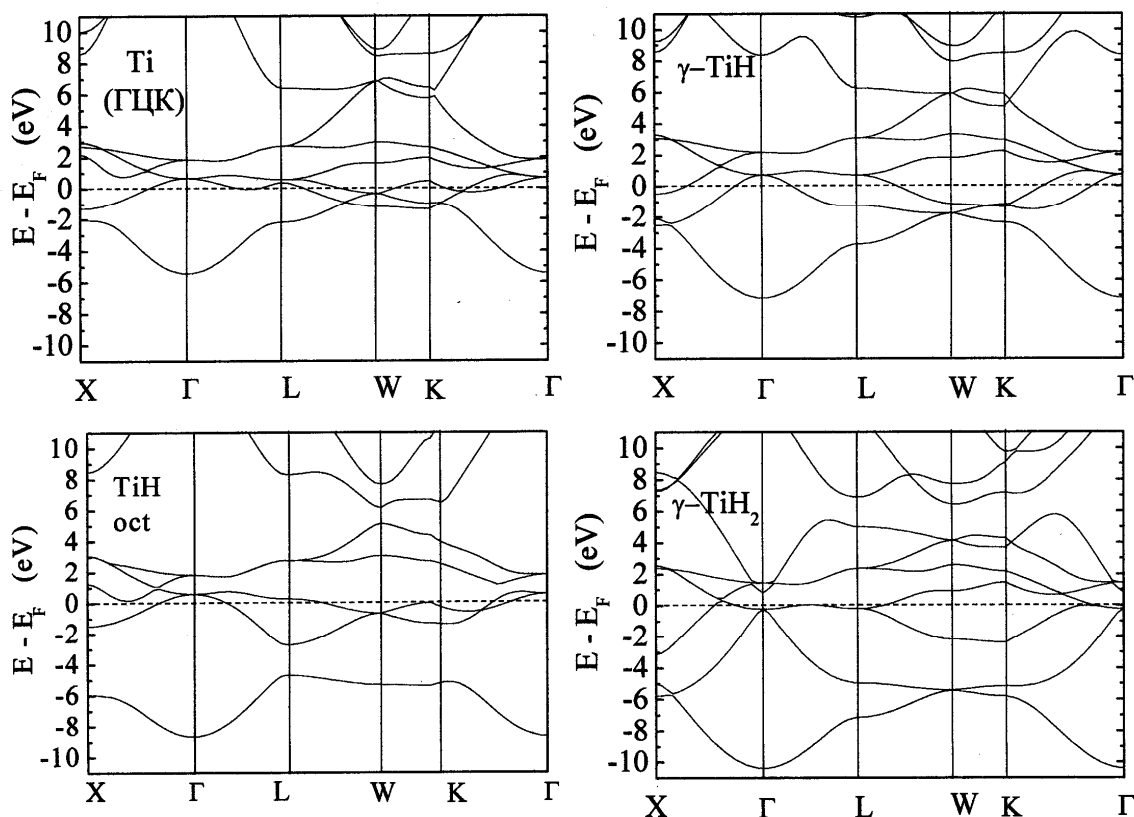


Рис. 7.8. Дисперсионные кривые для $E(k)$ титана

Из рис. 7.8 видно, что хотя наличие атомов водорода в тетрапоре ГЦК решетки титана, как и в случае Pd, не приводит к появлению дополнительных энергетических зон в электронном спектре системы Ti-H, дисперсионные кривые $E(k)$ претерпевают значительные изменения по мере роста концентрации водорода в решетке металла. Так ширина зоны проводимости увеличивается от 5,63 эВ у чистого титана до значения 10,38 эВ у дигидрида TiH₂, т. е. почти в два раза. Значительно изменяется топология поверхности Ферми: исчезают дырочные карманы в точках высокой симметрии Γ , L и K , характерные для чистого титана, а вместо них появляются электронные карманы в точках Γ и L (дигидрид).

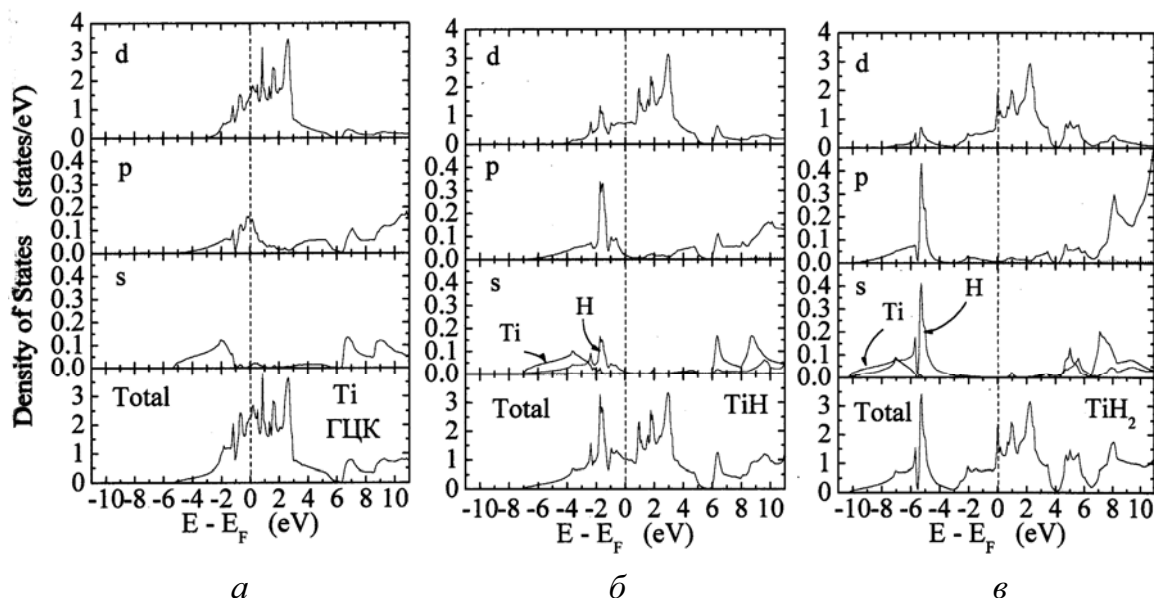


Рис. 7.9. Полные, локальные и парциальные плотности электронных состояний, рассчитанные для титана (тетраэдрическая координация атомов водорода)

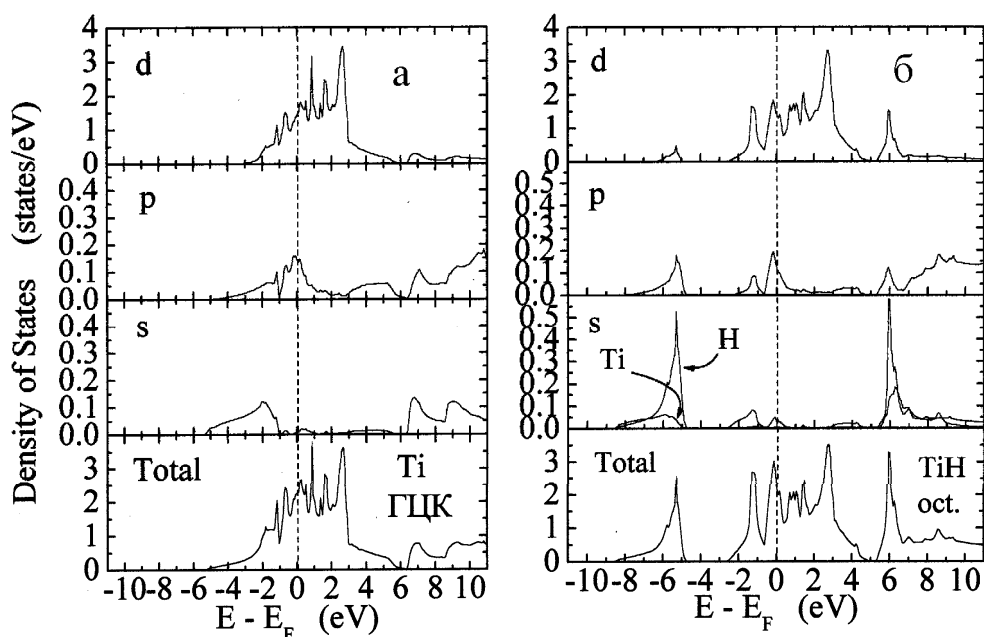


Рис. 7.10. Полные, локальные и парциальные плотности электронных состояний, рассчитанные для октаэдрической координации атомов водорода в титане

На рис. 7.9, 7.10 приведены рассчитанные плотности электронных состояний для γ -фазы системы Ti–H с тетраэдрической координацией атомов водорода, а также для чистого титана в структуре ГЦК. В случае октаэдрической координации атомов водорода появления дополнительных энергетических зон в электронном спектре системы Ti–H тоже не наблюдается, однако зона проводимости в этом случае более широкая: на 1,5 эВ

шире зоны проводимости тетраэдрической координации того же стехиометрического состава. Качественное отличие октаэдрической координации атомов водорода от тетраэдрической в отщеплении нижней заполненной зоны более, чем на 2,0 эВ от комплекса более высоколежащих зон. Следует отметить, что с этой зоной связана практически вся электронная плотность, находящаяся в МТ-сфере водорода (см. рис. 7.9, в).

Как видно из рис. 7.9, 7.10, связь водорода с титаном осуществляют появляющиеся при растворении водорода гибридные $sH-sTi$, $sH-pTi$ и $sH-dTi$ металл-водородные состояния. Хорошо просматривается ковалентный характер связи металл-водород; об этом говорит тот факт, что состояния, локализованные на водороде (связывающие и антисвязывающие), разделены запрещенной щелью. Особенно хорошо это просматривается для случая октаэдрической координации атомов водорода.

Следует отметить также то, что для стехиометрического состава $\gamma-TiH_2$ в ПЭС появляется пик на уровне Ферми, свидетельствующий о неустойчивости кубической структуры γ -фазы. Этот пик обусловлен наличием двукратно вырожденной энергетической зоны, расположенной вблизи уровня Ферми в направлении GL , образующей на поверхности Ферми кубической фазы серию электронных и дырочных карманов, и является причиной тетрагонального искажения решетки кубического дигидрида титана.

В работе были рассчитаны также локальное (по МТ-сферам) и орбитальное (по s -, p - и d -состояниям) распределения заряда в элементарной ячейке. Обнаружено, что в МТ-сфере водорода зарядовая плотность обусловлена практически лишь s -состоянием, тогда как в МТ-сфере титана присутствуют вклады от орбиталей всех трех типов. По-видимому, можно говорить о переносе электронного заряда от атомов водорода к титану при образовании металл-гидридной γ -фазы TiH_x . Однако, несмотря на это, электронная плотность внутри МТ-сфер атомов водорода оказывается более чем в полтора раза выше аналогичной величины в МТ-сферах титана. По мере увеличения концентрации водорода в кристалле наблюдается значительное повышение электронной плотности в его МТ-сфере и для кристалла TiH_2 она уже в 2,7 раза превосходит электронную плотность в МТ-сферах титана. Это говорит о появлении дополнительной неоднородности распределения электронной плотности в системах металл-водород, свойственной ковалентным кристаллам.

Все отмеченные выше факты свидетельствуют о значительном изменении типа связывания и топологии поверхности Ферми в титане в результате растворения в нем водорода. Так наличие двух гибридных металл-водородных зон, образованных связывающими и антисвязывающими состояниями, одна из которых расположена в зоне проводимости титана, а другая – выше уровня Ферми, свидетельствуют о появлении ковалентной

составляющей в зарядовой плотности гидрида, а следовательно, зарядовой неоднородности, ухудшающей экранирующие свойства электронного газа в кристалле и увеличивающие время жизни электронного возбуждения.

Кроме этого наличие водорода в решетке металла способствует повышению степени поглощения энергии излучения кристаллом. Это можно видеть по результатам расчета мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ (рис. 7.11), характеризующей поглощение излучения зонными электронами кристалла. Так как в настоящей работе расчет $\epsilon_2(\omega)$ был проведен с учетом только вертикальных переходов, можно полагать, что реально поглощение происходит более интенсивно и в более широком энергетическом интервале. Проведены расчеты частотных зависимостей для комбинированной плотности состояний и мнимой части диэлектрической проницаемости в приближении постоянного матричного элемента. Показано, что наличие водорода в кристалле заметно изменяет характеристики электронного возбуждения в области более высоких энергий, приводя к увеличению поглощения энергии излучения кристаллом.

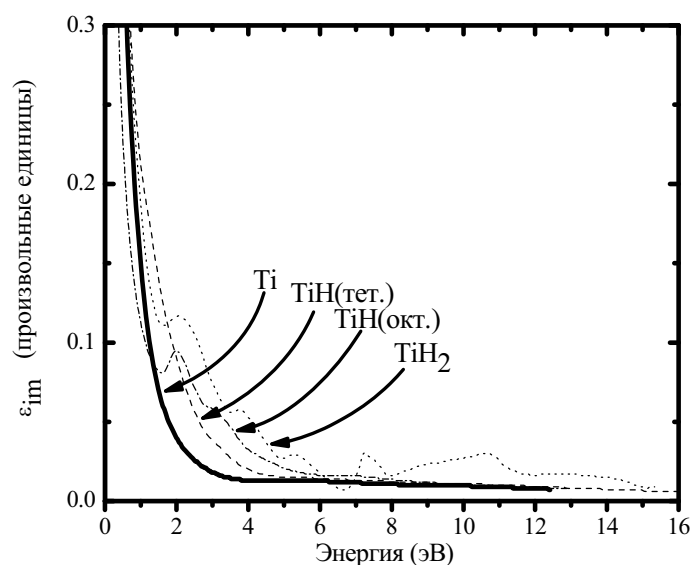


Рис. 7.11. Мнимая часть диэлектрической функции $\epsilon_2(\omega)$ для чистого Ti и систем Ti-H

7.5. Заключение

Диффузия со скоростью, заметно превосходящей скорость термически равновесной диффузии в металлах, может протекать при наличии долгоживущих, в масштабе времен однофононной и электронной релаксаций, колебательно-возбужденных H-, D-содержащих связей. Возбужденная водородная подсистема металлов стимулирует процесс диффузии не энергией тепловых флуктуаций, а избыточной энергией неравно-

весных колебаний в водородной подсистеме $\hbar\omega$, подпитываемой излучением, [15]. В этом случае эффективные коэффициент и скорость диффузии $D^{\text{эф}}, \nu_D^{\text{эф}} \sim \exp(-E_a/\hbar\omega)$, где E_a – энергия активации диффузии, могут заметно превосходить равновесные $D, \nu \sim \exp(-E_a/kT)$.

Энергия неравновесных колебаний зависит от концентрации атомов водорода n_H в металле $\hbar\omega = \hbar e \sqrt{n_H / m_p \epsilon_0}$. В модели плазменных колебаний изотопов водорода в металле напрямую проявляются коллективные свойства внутренней водородной атмосферы. Полученное из расчета энергий плазмонов значение $\hbar\omega \cong 0,2$ эВ для H^+ в Pd и из сопоставления равновесного и эффективного коэффициентов диффузии ($D^{\text{эф}}/D \cong 30$ для H в Pd) примерно совпадают. Рост частоты плазменных колебаний с увеличением концентрации введенного водорода объясняет нелинейные эффекты в зависимости плотности радиационно-стимулированного потока изотопов водорода из металлов от концентрации введенного водорода (см. п. 4.3.3).

Нелинейность в зависимости плотности потока изотопов 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.

Более ярко выраженные эффекты стимуляции неравновесного выхода протонов водорода из металлов под действием электронов, по сравнению с рентгеновским излучением, могут быть объяснены снижением потенциального барьера на пути выхода водорода из металла в вакуум. Это снижение эффективно под действием пучка электронов, поскольку ускоренные электроны способны нейтрализовать ионы H^+, D^+ , выходящие из объема на поверхность, и при ударе H, D электроном с энергией в несколько десятков кэВ атомы и молекулы водорода получают достаточно энергии для ухода с поверхности в вакуум. Массу, сопоставимую для простого кинетического выбивания, фотоны приобретают лишь при энергии $\cong 500$ кэВ. В этом случае проникаемость материалов для излучения столь велика, что возбуждение водородной атмосферы становится вновь малоэффективным. Поэтому эффекты радиационно-стимулированного выхода водорода и дейтерия под действием рентгеновского и γ -излучения выражены заметно слабее.

Важную роль в ускорении миграции, диффузии и выхода водорода из металлов играет особая электронная структура систем металл-водород. Как следует из первопринципных расчетов, присутствие водорода в металлах приводит к появлению дополнительной ковалентной составляющей сил связи. Как известно, для кристаллов с ковалентными

связями характерны довольно большие времена жизни одноэлектронных возбуждений (в отличие от кристаллов с чисто металлическим типом связывания), обусловленные наличием энергетической щели, отделяющей связывающие состояния от антисвязывающих. Кроме того, присутствие водорода в металлах приводит к увеличению поглощения энергии внешнего воздействия (облучения).

Итак, растворяя водород, металл приобретает следующие свойства:

- повышается его способность поглощать энергию;
- появляются состояния, способные аккумулировать на некоторое время эту энергию.

Одним из каналов действия ионизирующего излучения на рассматриваемую систему будет возбуждение электронов со связей металл-водород. Эти возбуждения живут довольно долго в силу ковалентного характера таких связей. Перейдя в другое (вообще говоря, возбужденное) зарядовое состояние, атомы водорода успеют уйти из своих регулярных положений и неравновесным образом продиффундировать в объеме образца, прежде чем электронная подсистема срелаксирует к равновесию. Это оказывается возможным в силу исключительно малой энергии активации диффузии водорода и ее квантового характера, проявляющегося в широком диапазоне температур вплоть до комнатной

Таким образом, электронная подсистема металла, обогащенного водородом, приобретает новые свойства, а именно, увеличивается его способность поглощать энергию внешнего электромагнитного воздействия и сохранять ее в течение более длительного времени, чем в чистом металле.

Эти два фактора способствуют неравновесной миграции атомов водорода и к их выходу из металлов при воздействии ионизирующего излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 1

1. Pearton S.J., Corbett J.W., Shi T.S. / *Appl. Phys.*, 1987. – Vol. – A43. – № 3. – P. 153–168.
2. Johnson N.M., Ponce F.A., Street R.A., Nemanich R.J. / *Phys. Rev.*, 1987. – Vol. B 35. – № 8. – P. 4166–4169.
3. Haller E.E. / *Festkörper Probl*, 1986. – Bd26. – P. 203–207.
4. Haller E.E., *Microscop.* / *Identif. Electron Defects Semicond.*, Sum. San. Francisco, Calif. Apr, 1985. – Pittsburg, p.a, 1985. – 495 p.
5. Johnson N.M., Burnkam R.D., Street R.A., Thornton R.L. / *Phys. Rev.*, 1986. – Vol. 33. – № 2. – P. 1102–1109.
6. Chevalier J. Dauteremont-Smith W.C., Tu C.W. / *Appl. Phys. Lett.*, 1985. – Vol. 47. – № 2. – P. 108–113.
7. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: ГОИ ФМ, 1961.
8. Cappiz M., Mittiga A. / *J. Appl. Phys. Lett.*, 1987. – Vol. 50. – № 14. – P. 918–925.
9. Pearton S.J. / *J. Appl. Phys. Lett.*, 1987. – Vol. 50. – № 9. – P. 513–516.
10. Schmalz K., Krauze R. / *Phys. Stat. Sol.*, 1987. – A100. – № 2. – P. 123.
11. Pensi G., Roos G. / *Appl. Phys. Lett.*, 1987. – Vol. 51. – № 6. – P. 451–460.
12. Jowson E.M., Pearton S.J. / *Phys. Stat. Sol.*, 1982. – Vol. 72a. – № 2. – P. 155–163.
13. Benton J.C. / *Appl. Phys. Lett.*, 1980. – Vol. 36. – № 3. – P. 670–679.
14. Jowson E.M., Pearton S.J. / *Phys. Stat. Sol.*, 1982. – Vol. 72a. – № 2. – P. 155–166.
15. Pearton S.J., Haller E.E. / *J. Appl. Phys*, 1983, Vol. 54. – № 6. – P. 3613–3618.
16. Pearton S.J., Tavendall A.J. / *Rad. Eff. Lett.*, 1982. – Vol. 68. – № 9. – P. 25–29.
17. Pearton S.J., Haller E.E. / *J. Appl. Phys.*, 1983. – Vol. 54. – № 6. – P. 3613–3623.
18. Spear W.E. / *Sol. St. Commun.*, 1975. – Vol. 17. – № 9. – P. 1193–1201.
19. Johnson N.M. / *Phys. Rev.*, 1985. – Vol. B31. – № 8. – P. 5525–5532.
20. Pontelides S.T. / *Appl. Phys. Lett.*, 1987. – Vol. 50. – № 5. – P. 995–997.
21. Pankove J.I., Wance J.E. / *Appl. Phys. Lett.*, 1984, Vol. 45, № 6. – P. 1100–1104.
22. Hansen W.L., Pearton S.J., Heller E.E. / *Appl. Phys. Lett.*, 1984. – Vol. 44. – № 3. – P. 889–899.
23. Thewalt M.T., Lightowers E.C., Pankowe J.I. / *Appl. Phys. Lett.*, 1985. – Vol. 46. – № 4. – P. 689–696.
24. Johnson N.M., Herring C., Chadi D.J. / *Phys. Rev. Lett.*, 1986. – Vol. 56. – № 2. – P. 769–781.
25. Sah C.T., Sun J.Y.C., Rzon J.J. / *J. Appl. Phys.*, 1983. – Vol. 54. – № 11. – P. 5864–5869.
26. Pankove J.I., Magee C.W., Wance R.O. / *Appl. Phys. Lett.*, 1985. – Vol. 47. – P. 784–799.

27. Tavendale A.J., Williams A.A., Alexiev D., Pearton S.J. / Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1986. – Vol. 59. – P. 469.
28. Pearton S.J., Tavendale A.J., Williams A.A., Alexiev D. / Semiconductor Silicon Ed. by H.R. Huff. (Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 1986. – 826 p.
29. Johnson N.M., Ponce F.A., Street R.A., Nemanich R.J. / Phys. Rev., 1987. – Vol. B35. – № 8. – P. 4166–4173.
30. Kohler K., Coburn J.W., Horne D.E., Kay E., Keller J.H. / J. Appl. Phys., 1985. – Vol. 57. – № 1. – P. 59–71.
31. Lagowski J., Kaminska U., Parsey J.M. / Appl. Phys. Lett., 1982. – Vol. 41. – № 5. – P. 1078–1083.
32. Pearton S.J., Haller E.E., Elliot A.E. / Electron Lett., 1983. – Vol. 19. – № 4. – P. 1082–1093.
33. Pearton S.J. / Electron Lett. 1982. – Vol. 18. – № 6. – P. 715–721.
34. Белогорохов А.И., Омеляновский Э.М., Пахомов А.В., Поляков А.Я. / Физика твердого тела, 1987. – Т. 29. – № 10. – С. 2886–2892.
35. Омеляновский Э.М. / Физика и техника полупроводников, 1987. – Т. 21. – № 10. – С. 1762–1767.
36. Jalil A. / Semicond. Sci. and Technol., 1987. – Vol. 2. – № 5. – P. 305–312
37. Pon N., Bose S.S., Kim M.H. / Appl. Phys. Lett., 1987. – Vol. 51. – № 8. – P. 596–607.
38. Naumarone S. / J.Vac.Sci.and Technol., 1987. – Vol. A5. – № 1. – P. 619–623.
39. Bringas R.D., Bachrach R.Z. / Solid Stats. Commun., 1983. – Vol. 45. – № 2. – P. 83–92.
40. Pearton S.J., Wu S.C., Starola M. / Appl. Phys. Lett., 1987. – Vol. 51. – № 7. – P. 49–56.
41. Friedel P. , Landesman J.P. / Phil. Mag., 1987. – Vol. B55. – № 6. – P. 711–718.
42. Coborm J.W., Winters H.F. / Ann. Rev. Mater. Sci., 1983. – Vol. 13. – № 1. – P. 91–106.
43. Mikkelsen J.C., Wu I.W. / Appl. Phys. Lett., 1986. – Vol. 49. – P. 105–112.
44. Mu X.C., Fonach S.J. et. all. / J. Appl. Phys., 1986. – Vol. 54. – № 10. – P. 2598–2606.
45. Panitz J.K.G., Sharp D.J., Hills C.R. / J. Vac. Sci. and Technol., 1985. – Vol. A23. – P. 2716–2725.
46. Synman H.C., Necthling J.H. / Rad. Eff., 1983. – Vol. 69. – № 1. – P. 199–214.
47. Sadana D.K., Zavada J.M. / Appl. Phys. Lett., 1985. – Vol. 47. – № 3. – 691 p.
48. Smith P.J., Allan D.A. / Vacuum, 1984. – Vol. 34. – № 2. – P. 209–215.
49. Yamane Y., Yamasaki K., Mizutani T. / Japan J. Appl. Phys., 1982. – Vol. 21. – P. 357–359.
50. Kwan P., Bhat K.N., Borego J.M. / Solid State Electron, 1983. – Vol. 26. – P. 125.
51. Pang S.W., Geis M.W., Efremov N.N., Lincoln G.A. / J. Vac. Sci. and Technol., 1985. – Vol. B3. – № 2. – P. 398–411.
52. Irscher K., Klose H., Maass K. / J. Phys., 1984. – Vol. C17. – № 12. – P. 6317–6321.

53. Ohmura Y., Zohta Y., Kanagawa M. / *Phys. Stat. Sol.*, 1973. – Vol. A15. – P. 93–99.
54. Shi T.S. / *Phys. Stat. Solidi*. 1982. – Vol. 74A. – № 1. – P. 329–336.
55. Haller E.E. / *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.*, 1985. – Vol. 6. – P. 495–497.
56. Lewis K.L., Arthur G.S., Banyard S.A. / *J. Cryst. Growth.*, 1984. – Vol. 66. – № 1. – P. 125–128.
57. Van Wierengen A., Warmoltz N. / *Physica*, 1956. – Vol. 22. – P. 849–857.
58. Jichimiga T., Furucchi A. / *J. Appl. Rad. Isotopes*, 1968. – Vol. 19. – P. 573–579.
59. Осеньян И.А. / *ЖЭТФ*, 1982. – Т. 55. – № 2. – С. 294–312.
60. Pohoryles B. / *Phys. Stat. Solidi.*, 1981. – Vol. A67. – P. 75–78.
61. Johanson N.M. / *Appl. Phys. Lett.*, 1982. – Vol. 40. – № 3. – P. 882–896.
62. Hall R.N. / *Bth. Int. Conf. Defects in Semicond.* ed. by L.C. Kimerling, Jr. (Metallurgical. Soc. AIME, Warendale, PA, 1985. – Vol. 14a. – P. 759–763.
63. Tatarkiewicz J., Wieteska K. / *Phys. Stat. Solidi*, 1981. – Vol. A66. – № 1. – P. 101–103.
64. Gu Ben-Yuan, Xu Zhang-Yi, Ge Pien-Wen / *Scientica Sinica*, 1985. – Vol. A28. – № 2. – P. 740–748.
65. Cardona M. / *Phys. Stat. Solidi*, 1983. – Vol. B118. – № 2. – P. 463–471.
66. Frank R.C., Thomas J.E. / *J. Phys. Chem. Solids*, 1966. – Vol. 16. – № 1. – P. 144–151.
67. Chem Y., Kay J.W. / *Phys. Rev.*, 1968. – Vol. 167. – P. 745–751.
68. Hansen W.L., Haller E.E., Luke P. N. / *J.E.E.Trans.*, 1982. – Vol. 29. – № 3. – P. 738–746.
69. Hall R.N. / *J.E.E. Trans.*, 1984. – Vol. NS-31. – № 2. – P. 320–326.
70. Zavada J.M., Jenkinson M.A. et. / *J. Appl. Phys.*, 1985. – Vol. 58. – № 11. – P. 3731–3742.
71. Chevallier J. / *Appl. Phys. Lett.*, 1985. – Vol. 47. – № 1. – P. 108–116.
72. Horrow R.A. / *J. Appl. Phys.*, 1989. – Vol. 66. – № 7. – P. 2973–2979.
73. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. – М.: Наука, 1981. – 189 с.
74. Инденбом В.Л. / *Письма в ЖТФ*, 1979. – Т. 5. – С. 489–492.
75. Bordoni P. G. / *Novo Cim*. 1986. – Vol. D.8.– № 1. – P. 123–129.
76. Hwang C., Benstein I.M. / *Acta Met*. 1986. – Vol. 34м. – № 6м. – P. 1001–1109.
77. Гольцов В.А., Подолинская Т.Л. / *Физико-химическая механика материалов*, 1974. – Т. 10. – № 5. – С. 607–612.
78. Donovan T.A. / *Met. Trans*. 1975. – Vol. 7A. – № 12. – P. 1677–1684.
79. Фемкель И., Алефельд Г. Диффузия водорода в металлах / в кн.: Водород в металлах. – М.: Мир, 1981. – С. 379–408.
80. Кожушнер М.А., Кустарев В.Г., Шуб Б.Р. / *ДАН СССР.*– 1977. – Т. 237. – № 4. – С. 871–874.
81. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. – Новосибирск: Наука, 1988. – 320 с.
82. Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники. – М.: Наука, 1988. – С. 82.

83. Друкарев Г.Ф. Столкновение электронов с атомами и молекулами. – М.: Наука, 1978.
84. Budin C., Lucasson P., Lucasson A. / J. Phys. (Paris). 1965. – Vol. 29. – № 1. – P. 9–18.
85. Шарапов В.М. / в кн.: Взаимодействие водорода с металлами. – М.: Наука, 1987. – С. 209–232.
86. Писарев А.А., Черников В.Н. / в кн.: Взаимодействие водорода с металлами.
87. Горбань А.Н., Матюшин В.М. / в кн.: Диагностика поверхности ионными пучками // Тезисы докладов Всесоюзного совещания. – Донецк, 1980. – С. 256–257.
88. Горбань А.Н., Матюшин В.М., Ступак В.А., Брик О.Г. / в кн.: Диагностика поверхности ионными пучками // Тезисы докладов республиканского совещания. – Запорожье, 1983. – С. 164.
89. Матюшин В.М., Горбань А.Н. / в кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом // Материалы VI Всесоюзной конференции. – Минск, 1981. – С. 239.
90. Игнахина М.А., Горбань А.Н. / Взаимодействие атомных частиц с твердым телом // Тезисы докладов. – М.: Изд-во МВ и ССО СССР, 1987. – С. 386–388.
91. Игнахина М.А., Буравлев Ю.М., Горбань Э.М. / Поверхность, 1987. – № 9. – С. 141–143.
92. Webb A.P., Veprek S. / Chem. Phys. Lett., 1979. – Vol. 62. – № 1. – P. 173–178.
93. Stein H.J., Peercy P.S. / J. Electrochem. Soc., 1982. – Vol. 102. – № 8. – P. 328–338.
94. Shulze G., Henzel M. / Surf. Sci., 1983. – Vol. 124. – № 2–3. – P. 336–342.
95. Sancler K.M., Morrison S.R., Wiesendanger H.U.D. / J. of Catalysis, 1966. – Vol. 5. – № 4. – P. 361–367.
96. Freidel P., Courrier S. / Appl. Phys. Lett., 1983. – Vol. 42. – № 4. – P. 509–516.
97. Chang R.P. H., Darack S. / Appl. Phys. Lett., 1981. – Vol. 38. – № 14. – P. 898–904.
98. Горбачев А.Ф., Тюрин Ю.И. / сб.: Диагностика поверхности ионными пучками. – Донецк: Изд-во Госуниверситета, 1988. – С. 124.

К главе 2

1. Pearton S.J., Stavola M., Corbett J.W. / Radiat. eff. And Defects Solids, 1989. – Vol. 111–112. – № 1–2. – P. 323–344.
2. Mizuta M., Muchizuki Y., Takodoh N., Asakava K. / J. Appl. Phys, 1989. – Vol. 66. – № 2. – P. 891–895.
3. Гласюк В.Н. Квантоскопы. – М.: Радио и связь, 1988. – 256 с.
4. Вайсбурд Д.И., Семин Б.Н., Таванов Э.Г. Высокоэнергетическая электроника твердого тела. – Новосибирск: Наука, 1982. – 224 с.

5. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высшая школа, 1982. – 376 с.
6. Черепнин В.Т. Ионный зонд. – Киев: Наукова думка, 1981. – 327 с.
7. Крючков Ю.Ю., Чернов И.П. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 350 с.
8. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. / Изв. вузов. Физика, 1998. – № 7. – С. 41–46.
9. Menzel D., Gomer R. / Appl. Phys. 1985. – Vol. 38. – № 3. – P. 191–204.
10. Brening W. / Z.Phys. 1976. Vol. B.23. № 2. P.361–370.
11. Kozhuhner M.A., Kustarev V.G., Shub B.R. / Surf. Sci., 1979. – Vol. 81. – № 2. – P. 261–275.
12. Cox M.P., Ford J.S., Zambert R.M. / Surf. Sci., 1983. – Vol. 129. – № 2–3. – P. 375–396.
13. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – С. 254.
14. Kibiak G. / J. Vac. Sci. End Technol., 1986. – Vol. B.4. – № 3. – P.1427–1431.
15. Татиров Р.Б. / ДАН СССР. – 1965. – Т. 280. – № 1. – С. 140–143.
16. Друкарев Г.Ф. Столкновение электронов с атомами и молекулами. – М.: Наука, 1978. – 210 с.
17. Гранкин В.П., Тюрин Ю.И. / Хим. физика.
18. Вавилов В.С., Кенелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучения на полупроводники. – М.: Наука, 1988. – С. 82.
19. Бугаев С.П., Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. / УФН. 1975. – Т. 115. – Вып. 1. – С. 101–121.
20. Гриценко Б.П., Яковлев В.Ю., Лях Г.Д., Сафонов Ю.Н. // тр. Всесоюзн. конф.: Современное состояние высокоскоростной фотографии. – М., 1978. – С. 61.
21. Хоружий В.Д. Исследование люминесценции поверхностных центров свечения кристаллофосфоров / Дис. канд. физ.-мат. наук. – Томск, 1978.
22. Хоружий В.Д., Стыров В.В., Соколов В.А. / Ж. прикл. спектроскоп., 1976. – Т. 24. – № 11. – С. 845–849.
23. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 376.
24. Хоружий В.Д., Стыров В.В., Сивов Ю.А. / Ж. Прикл. спектроскоп., 1978. – Т. 29. – № 3. – С. 462–465.

К главе 3

1. Vehoff H. / Applied Phys., 1994. – Vol. 73. – P. 215–278.
2. Daevong Suh., Dauskardt R.H. / Sc. Materialia. 2000. – Vol. 42. – № 3. – P. 233–240.
3. Pleune T.T. / Trans. Amer. Nuclear Soc. 1999. – Vol. 80. – P. 220–221.
4. Kemali M., Ross D.K. / Pros. Int. SumP. Metal-Hydrojen Sistem, 1996. – Switzerland. – P. 27F4.
5. Chene J. / Proc. EUROCORR, 99 Achen. Germany, 1999. – P. 104.

6. Graebner J.E. / *J. Appl. Phys.*, 1986. – Vol. 60. – № 1. – P. 36–44.
7. Collins G. / *Phys. Rev.B.* 1986. – Vol. 34. – № 1. – P. 502–514.
8. Burton B. / *Phil. Mag.*, 1985. – Vol. A52. – P. 669–674.
9. Clearebrongh L.M., Humble P., Loretto M.N. / *Acta Met*, 1976. – Vol. 15. – № 8. – P. 1007–1012.
10. Johonston I.A., Dobson P.S., Smallman R.E. / *Proc. Roy. Soc.*, 1970. – Vol. A315. – № 2. – P. 231–242.
11. Wampler W.A., Schober T., Lengeler B. / *Phil. Mag.*, 1976. – Vol. 34. – № 1. – P. 129–144.
12. Von. Ellerbrock H.-G., Vibrans G., Stiiwe H.P. / *Acta Met*, 1972. – Vol. 20. – № 1. – P. 53–57.
13. Budin C., Licasson P., Licasson A. / *J. Phys. (Paris)*, 1965. – Vol. 29. – № 1. – P. 9–16.
14. Гольцов В.А., Подолинская Т.А. / *Физ.-хим. механика материалов*, 1974. – Т. 10. – № 7. – С. 607–612.
15. Lee J.-Jong / *Swit. Coat Technol.* 1986. – Vol. 28. – № 3–4. – P. 301–308.
16. Oriani R.A. / *Acta Met*, 1970. – Vol. 18. – P. 147–159.
17. De Silva J.-R. G., Statford S.W., Me. Lellan R.B. / *J. Less. Common. Metals*, 1976. – Vol. 49. – № 3. – P. 407–412.
18. Bordoni P.G. / *Novo Cim.*, 1986. – Vol. D8. – № 1. – P. 123–131.
19. Spitzig W.A. / *J. Less Common. Metals*, 1986. – Vol. 115. – № 1. – P. 45–50.
20. Hashinioto K., Meshii M. / *Strenght Metals and alloys. Proc. 7. Int. Conf. Montreal. Oxford*, 1986. – P. 379.
21. Hwang C. / *Acta Metal*, 1986. – Vol. 34. – № 6. – P. 1001–1011.
22. Flanagan T.B., Lynch J.F. / *J. Less Common Metals*, 1976. – Vol. 49. – № 1. – P. 25–31.
23. Tiln J.K. Thompson A.W., Bernstein I.M., Richards R.J. / *Met. Trans.*, 1976. – Vol. 7a. – № 6. – P. 821–830.
24. Donovan J.A. / *Met. Trans.*, 1975. – Vol. 7A. – № 10. – P. 1677–1682.
25. Schiller P. / *Nuovo Cimento*, 1976. – Vol. 33B. – № 2. – P. 226–234.
26. Kronmiiller H., Steev H., Köning N. / *Ibid.* – P. 205–225.
27. Sturges C.M., Miodownik A.P. / *Acta Met.*, 1969. – Vol. 17. – P. 1197–1206.
28. Brinbaum H.K., Wert C.A. / *Ber. Bunsenges Physik. Chem.*, 1972. – Bd.76. – № 1. – P. 206–211.
29. Kikuta Y., Sngimoto K., Ocniai, Jsata K. / *Trans. Iron and Steel Inst. Japan*, 1975. – Vol. 15. – № 1. – P. 87–93.
30. Mattas R.F., Birnbaum H.K. / *Acta Met.*, 1975. – Vol. 23. – P. 973–981.
31. Куликов Н.И. / *Взаимодействие водорода с металлами.* – М.: Наука, 1987. – С. 61–104.
32. Гольцов В.А., Латышев В.Д., Смирнов Л.И. / *Ibid.* С. 105–142.
33. Смирнов А.А. *Теория диффузии в сплавах внедрения.* – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 182.
34. Кожушнер М.А., Шуб Б.Р. / *ДАН СССР.* – 1977. – Т.237. – № 4. – С. 871–874.

К главе 4

1. Causey R.A., Steck L.M. / J. Nucl. Mater., 1984. – Vol. 122–123. – P. 1518–1522.
2. Такибаева И.Л., Шестаков В.И., Руденко Н.В., Чужко Р.К. / Журн. физ. хим., 1984. – Т. 58. – № 5. – С. 1208–1211.
3. Helnrich R.R., Jonson C., Crautmahel C.E. / J. Electrochem. Sol., 1965. – Vol. 112. – № 11. – P. 1106–1112.
4. Dobrosemesky R., Schwarsinger G., Strstowa C., Breth A. / SuP. Atom. and Surfase Phys. Sarlburg: Contr. Junsb., 1980. – P. 64–69.
5. Maroni V.A., Vandeventer E.N. / J. Nucl. Mater., 1979. – Vol. 85/86. – P. 257–265.
6. Ihaya M., Miki T., Jonge M. / Nature, 1981. – Vol. 292. – № 5824. – P. 613–622.
7. Toepfer T., Anno J. / Nucl. Technol., 1979. – Vol. 46. – № 1. – P. 127–131.
8. Prognimak A.M. / J. Hydrogen Energy, 1995. – Vol. 20. – № 6. – P. 449–453.
9. Popov V.V., Basteev A.V., Solovey V.V., Prognimak A.M. / Ibid., 1996. – Vol. 21. – № 4. – P. 259–265.
10. Ghernov I.P., Mamontjv A.P., Tyurin Yu.I. / J. Nucl. Mater., 1996. – Vol. 233–237. – P. 1118–1122.
11. Белянин О.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. / Атомная энергия, 1989. – Т. 67. – Вып. 5. – С. 331–335.
12. Чернов И.П., Мамонтов А.П., Тюрин Ю.И. / Изв. вузов. Физика, 1994. – № 11. – С. 72–79.
13. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. / там же, 1998. – № 7. – С. 41–46.
14. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. / там же, 1998. – № 1. – С. 3–10.
15. Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Черданцев Ю.П., Кренинг М., Баумбах Х. / Физ. ХОМ, 1998. – № 2. – С. 9–13.
16. Chernov I.P., Tyurin Yu.I., Cherdantzev Yu. P. / J. Hydrogen Energy, 1999. – Vol. 24. – P. 359–362.
17. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. / Физ. ХОМ, 1998. – № 3. – С. 11–16.

К главе 5

1. Тажибаева И.Л., Шестаков В.И., Руденко И.В., Чужко Р.К. / Журн. Физ. хим., 1984. – Т. 58. – № 5. – С. 1208–1211.
2. Dobrozemsky R., Schwarzinger G., Stratova C. / SuP. Atom and Surface Phys. Salzburg. Contr. Junsb., 1980. – P. 64–69.
3. Poluskin B.G. / J. Nucl. Mater., 1992. – Vol. 94. – P. 219–223.
4. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. / Физ. ХОМ, 1998. – № 2. – С. 9–13.
5. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Тюрин Ю.И. / Изв. вузов. Физика, 1994. – № 11. – С. 72–79.
6. Chernov I.P., Tyurin Yu.I. / J. Nucl. Mater., 1996. – Vol. 233–237. – P. 1118–1122.
7. Chernov I.P., Tyurin Yu.I., Cherdantzev Ju.P. / J. Hydrogen Energy, 1999. – Vol. 24. – P. 359–362.

8. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. / Физ. ХОМ, 1998. – № 3. – С. 11–16.
9. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Горбачев А.Ф., Тюрин Ю.И. / А. с. № 1695181, 1988 / Бюл. изобр. 1991, № 44. – С. 44.
10. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. – М.: Наука, 1969.
11. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. / ДАН СССР. – 1999. – Т. 367. – № 3. – С. 328–332.
12. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Афанасьев Б.В., Смекалина Т.В. // Материалы 10-й Международной конф. РФХ-10. – Томск: ИПФ ТПУ, 1999. – С. 318–319.

К главе 6

1. Bergman G. «Untersuchungen zu Wasserstoffversprödung vor Ni,Al, TiAl und GSMX6». VDI Verlag. Reihe 5. – Nr 406, 1995.
2. Liu Y, Takasugi T., Izumi O., Snenaga H. / J. Mater. Sci. 1989. – Vol. Zu. – № 12. – P. 4458–4471.
3. Bergman G. Vehoff M. / Mat. Sci. and Eng., 1995. – Vol. A 192. – № 2. – P. 309–315.
4. Hack J.E., Brzeski J.M., Darolia R. / Scripta Metall. Mater., 1992. – Vol. 27. – № 8. – P. 1259–1265.
5. Чернов И.П., Никитенков Н.Н., Пучкарева Л.М., Колобов Ю.Р., Кренинг М., Баумбах Х. // тезисы докладов XXIX Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М.: МГУ, 1998. – С. 131.
6. Chernov I.P., Niketenkov N.N. / Russian Phys. J., 1999. – Vol. 42. – № 4. – P. 116–122.
7. Гольцов В.А., Циленко Н.А. / Физ. хим. материалов, 1983. – № 4. – С. 92–96.
8. Брагинский А.П., Узенбаев Ф.Г. / Дефектоскопия, 1991. – № 10. – С.13–20.
9. Ульянов В.Л., Чернов И.П., Чахлов Б.В. / Стеклокерамика, 1992. – № 10. – С. 17–26.
10. Vehoff H. / Applied Phys., 1996. – Vol. 73. – P. 214–277.
11. Moody N.R., Perra M.W., Robinsons L. / Metallography of advanced Mater zoth annual techn. meeting of the Int. Metallographis Soc. Montrey. – USA, 1987. – P. 187.
12. Bockris J.O.M., McBreen J., Nanis J. / J. Elektrochem. Soc., 1965. – Vol. 112. – № 8. – P. 1025–1037.
13. Frumkin A.N. Adv. Elektrochem. Ed. By P. Delahay / Interscience. – N.Y., 1963. – Vol. 3. – 375 p.
14. Turnbull A. Embrittlement by the Localised / Crach Envizoment. ed. by. Gangloff R.P. AIME Warendale, 1984. – P. 3–33.
15. Turnbull A., Thomas G.N. / J. Elektrochem. Soc., 1982. – Vol. 129. – № 8. – P. 1413–1422.
16. Gangloff P., Wei R.P. / Met. Traus., 1977. – Vol. 8A. – № 9. – P. 1043–1055/

17. Gangloff R.P., Turnbull A. Gruck elektrochemistry modeling and fracture mechanics in Modelind Efsects on CGP, 1986. Ed. By. Jones R.H. AIME. Warendale. – P. 55–85.
18. Wiener L.C. / Corrosion, 1961. – Vol. 17. – P. 137–147.
19. Shewmon P.G. / Met. Traus., 1976. – Vol. A7. – № 2. – P. 279–293.
20. Gramberg U. / Cocrosion cracking. Int. Conf. On Fatigue, Corrosion cracking and Failure Analysis. Salt Lake City, 1986. – 147 p. .
21. Grosbeck M.L., Birnbaum H.K. / Acta Metall., 1977. – Vol. 25. – № 1. – P. 135–142.
22. Korke S., Suzuki T. / Acta Metall., 1981. – Vol. 29. – № 3. – P. 553–561.
23. Gahr S., Birnbaum H.K. / Acta Metall., 1977. – Vol. 25. – № 1. – P. 135–140.
24. Scamans G.M. / J. Mater Sci., 1978. – Vol. 13. – № 1. – P. 27–33.
25. Гликман Е.Э., Миндукшев Е.В., Орехов Н.Г. / Физика металлов и металловедение, 1989. – Т. 68. – № 5. – С. 991–996.
26. Spitzig W.A. / Less. Common. Metals, 1986. – Vol. 115. – № 1. – P. 45–56.
27. Koike S., Kojima A., Kano M. / J. Phys. Soc. JaP, 1990. – Vol. 59. – № 2. – P.584–595.
28. Susiki T., Koike T., Kano M. / J. Phys. Soc. JaP, 1990. – № 2. – P. 596–600.
29. Matsui H., Kimura H., Moriya S. / Mater. Sci. End, 1979. – Vol. 40. – № 1. – P. 207–212.
30. Erlich G. / J. Appl. Phys., 1961. – Vol. 32. – № 1. – P. 4–12.
31. Bozso F., Ertl G., Grunze M., Weiss M. / Appl Surf. Sci., 1977. – Vol. 1. – № 1. – P. 103–108.
32. Benzinger J., Madix R.J. / Surf. Sci., 1980. – Vol. 94. – № 1. – P. 119–126.
33. Christmann K. / Z. Naturforsch., 1979. – Vol. 34A. – № 1. – P. 22–31.
34. Kiskinova M., Goodman D.W. / Surf. Sci., 1981. – Vol. 108. – № 1. – P. 64–72.
35. Srivatsan T.S., Menzemer C. / Mat. Sci. and Eng., 1999. – Vol. A271. – № 1–2. – P. 188–195.
36. Li J., Oriani C.M., Darken L.S. / Z. Phys. Chemie, 1966. – Vol. 49. – № 2. – P. 271–280.
37. Hirth J.P. / Met. Trans., 1980. – Vol. 11A. – № 4. – P. 861–870.
38. Hwang C., Bernstein L.M. / Acta Metall., 1986. – Vol. 34. – № 6. – P. 1001–1020.
39. Burton B. / Phil. Mag., 1985. – Vol. A52. – № 5. – P. 669–688.
40. Heize, Vuillemin B., Colson J.C. / Solid Stale Ionics., 1999. – Vol. 122. – № 1–4. – P. 51–57.
41. Li J., Park G.G. / Scr. Mat., 1986. – Vol. 20. – P. 371–376.
42. Wan E. / Phil. Mag., 1986. – Vol. A53. – № 2. – P. 121–126.
43. Styczynska M. / Scr. Mat., 1985. – Vol. 19. – № 12. – P. 1409–1413.
44. Wei R.P., Shim G., Tanaka K. Corrosion Fatigue and modeling in Embrittlement by the LCE. end. by. R.P. Ganglof. (AIME Warrendale 1984). – 243 p.
45. Vehoff H., Rothe W. / Acta Metall., 1983. – Vol. 31. – № 10. – P. 1781–1788.
46. Vehoff H., Klameth K.H. / Acta Metall., 1985. – Vol. 33. – № 6. – P. 955–960.
47. Matsui H., Kimura H. / Proc. Int. Cont. ICSMAS-5, Aachen, Germany, 1979. – P. 977.

48. Robertson I.M., Tabata T. / *Scripta Metall.*, 1984. – Vol. 18. – № 6. – P. 841–844.
49. Matsui H., Kimura H., Moriya S. / *Mater. Sci. Eng.*, 1979. – Vol. № 1. – P. 207–212.
50. Felefli Y., Dahl W., Lange K.W. / *Proc. 3th Int. Congr. on Hydrogen in Materials. H3 Paris, 1982.* – 539 p.
51. Mc. Clontoch F.A. / *Int. J. Fract. Mech.*, 1968. – Vol. 4. – № 1. – P. 101–112.
52. Lii M.R., Chen X.F. / *Acta Metall.*, 1990. – Vol. 12. – № 11. – P. 2435–2440.
53. Venoff H., Laird C., Duguet J.U. / *Acta Metall.*, 1987. – Vol. 35. – № 12. – P. 2887–2898.
54. Daw M.S., Baskes M.I. / *Phys. Rev.* – Vol. B.29. – № 11. – P. 2877–2889.
55. Simmons G.W., Pao P. S., Wei R.P. / *Met. Trans.*, 1978. – Vol. A9. – № 8. – P. 1147–1156.
56. Lu M., Pao P.S., Weir T.W., Wei R.P. / *Met. Trans.*, 1980. – Vol. A12. – № 5. – P. 805–812.
57. Pasco R.W., Sieradzki, Ficalora / *Scripta Metall.*, 1982. – Vol. 16. – № 4. – P. 881–893.
58. Pasco R.W., Ficalora / *Acta Metall.*, 1983. – Vol. 31. – № 3. – P. 541–560.
59. Ebrerhardt W., Greuter F., Plumer E.W. / *Phys Rev. Lett.*, 1981. – Vol. 46. – № 11. – P. 1085–1087.
60. Klameth K.H. Wasserstoffverspödung an Nickel Ein kristallen / *Dissertation. RWTH.* – Aachen, 1985.
61. Atkinson C. / *J. Appl. Phys.*, 1971. – Vol. 42. – № 8. – P. 1994–2004.
62. Johonson H.H. Hydrgoren in Metals. ed. by. I.M. Bernstein (A.S.M.), 1974. –35 p.
63. Hancock G.G., Johonson H.H. / *Trans. Met. Soc. AIME*, 1966. – Vol. 236. – P. 513–526.
64. Rose J.H., Smith J.R., Guiena F., Ferrante J. / *Phys. Rev.*? 1984. – Vol. B29. – № .8. – P. 2963–2969.
65. Grabke H.J., Ezhart H., Möller R. / *Microhinica Acfa Wien Suppl.*, 1983. – Vol. № 1. – P. 119–124.
66. Jones R.H., Danielson M.J., Baer D.R. / *J. Mater. Energy Syst.*, 1986. – Vol. 8. – № 2. – P. 185–193.
67. Bruemmer S.M., Jones R.H. / *Metall. Trans.*, 1983. – Vol. A14. – № 1. – P. 233–240.
68. Kimura A., Birnbaum H.K. / *Acta Metall.*, 1988. – Vol. 36. – № 5. – P. 757–762.
69. Bond G.M., Robertson I.M., Birnbaum H.K. / *Acta Metall.*, 1989. – Vol. 37. – № 7. – P. 1407–1412.
70. Hirth J.P., Rice J.R. / *Metall Trans.*, 1980. – Vol. A11. – № .10. – P. 1502–1508.
71. Ice J.R., Wang J.S. / *Mater. Sci. End.* 1989. – Vol. A107. – № .1. – P. 23–29.
72. Stenzel H. Untersuchungen zur interkristallinen Spannungsrißkorosion an FeSi – 2,7% – Bikristallen. *Dissertation RWTH.* – Aachen, 1987.
73. Ackland G.J., Vitek V. / *MRS*, 1989. – Vol. 133. – P. 105–112.
74. Kruisman J.J., Vitek V., Dehosson J. / *Acta Metall.*, 1988. – Vol. 36. – № 11. – P. 2729–2734.
75. Kimura A., Birnbaum H.K. / *Acta Metall.*, 1990. – Vol. 38. – № 6. – P. 1343–1352.

76. Hirsh P.B., Roberts S.G., Sanuelbs J. / Proc. Roy. Soc., 1989. – Vol. A412. – P. 25–34.
77. Brede M. / Acta Metall., 1993. – Vol. 41. – № 1. – P. 211–214.
78. Moriya S., Matsui H., Kimura H. / Mater Sci. Eng., 1979. – Vol. 40. – № 1. – P. 217–223.
79. Bond G.M., Robertson I.M., Birnbaum H.K. / Acta Metall., 1988. – Vol. 36. – № 10. – P. 2193–2202.
80. Birnbaum H.K. / Proc. NACT-10. – Houston, 1990. – P. 21–40.
81. Copley S.M., Kear B.H. / Trans Metall. AIME, 1967. – Vol. 339. – P. 977–983.
82. Lahrman O.F., Field R.D., Daroliar R. / MRS Proc., 1991. – Vol. 213. – P. 603–616.
83. Vehoff H. / MRS Proc., 1993. – Vol. 228. – P. 71–92.
84. Liu Y.T., Takasugi T., Izumi O., Yamada T. / Acta Metall., 1989. – Vol. 37. – № 3. – P. 507–512.
85. Takasugi T. / Acta Metall., 1991. – Vol. 39. – № 8. – P. 2157–2161.
86. Wan X.J., Xhu J., Jing K.L. / Scripta Metall Mater., 1992. – Vol. 26. – № 2. – P. 473–485.
87. Elizer D., Fross F.H., Suryanarayana C. / JOM, 1991. – Vol. 43. – № 1. – P. 59–64.
88. Matejczyk D.E., Rhodes C.G. / Scripta Metall., 1994. – Vol. 24. – № 6. – P. 1369–1374.
89. Chu W.Y., Thompson A.W., Williamas J.C. / Acta Metall. Mater., 1992. – Vol. 40. – № 2. – P. 455–470.
90. Yoo M.H., Fu C.L. / Scripta Metall Mater., 1991. – Vol. 25. – № 8. – P. 2345–2358.
91. Daw M.S., Baskes M.I. / Phys. Rev. Lett., 1983. – Vol. 50. – № 8. – P. 1285–1288.
92. Foles S.M. / Phys. Rev., 1985. – Vol. 1332. – № .12. – P. 7685–7692.
93. Гольцов В.А., Циленко Н.А. / Физ.-химия, механика материалов, 1983. – № 4. – С. 92–96.
94. Чернов И.П., Тюрин Ю.И. / Физ.-хим. обработки материалов, 1998. – № 2. – С. 9–13.
95. Pleune T.T. / Trans. Amer. Nucl. Soc., 1999. – Vol. 80. – P. 220–221.
96. Chene J., Brass A.M. / EUROCORR'99. Proceeding, 1999. – Aachen. – 227 p.
97. Tyurin Yu.I., Chernov I.P. / J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. P. 359–363.

К главе 7

1. Писарев А.А., Черников В.Н. / в кн.: Взаимодействие водорода с металлами. – М.: Наука. 1987. – С. 233–263.
2. Гольцов В.А. / там же. – С. 264–292.
3. Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Черданцев Ю.П., Кренинг М., Баумбах Х. / Физ. ХОМ, 1998. – № 2. – С. 9–13.
4. Lee Jai-Young / Surf. And Catal. Technol., 1986. – Vol. 28. – № 3–4. – P. 301–309.

5. Donovan J.A. / *Met. Trans.*, 1975. – Vol. 7A. – P. 1677–1683.
6. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 214 с.
7. Stuszynska M. / *Ser. Mat.*, 1985. – Vol. 19. – № 12. – P.1409–1412.
8. Фемкель И., Амфельд Г. / *Водород в металлах*. – М.: Мир, 1981. – С. 379–393.
9. Кожушнер М.А., Шуб Б.Р. / *ДАН СССР*. – 1977. – Т. 237. – № 4. – С. 871–874.
10. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. / *Физ. ХОМ*, 1998. – № 3. – С. 11–16.
11. Cox M., Ford J., Lambert R. / *Surf. Sci.*, 1983. – Vol. 129. – № 2–3. – P. 375–386.
12. Тагиров Р.Б. / *ДАН СССР*. – 1985. – Т. 280. – № 1. – С. 140–142.
13. Miki T. / *J. Nucl. Phys. Mat.*, 1981. – Vol. 101. – P. 350–361.
14. Causey R.A., Steck L.M. / *J. Nucl. Phys. Mater.*, 1984. – Vol. 122–123. – P. 1518–1524.
15. Тюрин Ю.И. / *Поверхность. Физ., хим., механика*, 1986. – № 9. – С. 115–125.
16. Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Чернов И.П. / *Известия ТПУ*, 2006. – № 4. – Т. 309.
17. Чернов И.П., Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Тюрин Ю.И. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2007. – № 4.
18. Chernov I.P., Koroteev Yu.M., Gimranova O.V., Tyurin Yu.I. *Journal of Surface Investigation, X-ray, Synchrotron, and Neutron Techniques*, 2007. – Vol. 1. – № 2. – P. 186–191.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ВОДОРОД В ПОЛУПРОВОДНИКАХ.....	6
1.1. Введение	6
1.2. Способы введения водорода.....	7
1.3. Состояния водорода в полупроводниках	8
1.4. Влияние водорода на электронные свойства полупроводников	10
1.5. Нарушения в полупроводниках при обработке водородом	21
1.5.1. Дефекты, связанные с водородом.....	23
1.6. Диффузия водорода в полупроводниках.....	24
1.6.1. Термостимулированная диффузия в полупроводниках	24
1.6.2. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках ...	27
1.6.3. Модель радиационно-стимулированной диффузии	31
1.6.4. Хемостимулированная диффузия примесей в полупроводниках ..	35
1.7. Взаимодействие водорода с поверхностью полупроводников	37
1.8. Заключение.....	39
Глава 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА И ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОЛУПРОВОДНИКАМИ A_2B_6	41
2.1. Введение	41
2.2. Оптимальные режимы введения водорода в соединения A_2B_6	42
2.3. Методика контроля профилей водорода в A_2B_6	44
2.4. Профили распределения водорода в A_2B_6	46
2.5. Радиационно-стимулированный выход водорода из соединений A_2B_6	49
2.5.1. Эффективность выхода атомов водорода при облучении.....	51
2.6. Термостимулированный выход водорода	55
2.7. Контроль свойств полупроводников, обработанных в атомарном водороде по спектральным характеристикам импульсной католюминесценции.....	56
2.8. Влияние атомарного водорода на состояние фосфоров A_2B_6	60
2.9. Термостимулированная люминесценция халькогенидов.....	63
2.10. Заключение.....	64
Глава 3. ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ВЫХОД ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ	66
3.1. Введение	66
3.2. Локализация и подвижность водорода в металлах	66
3.3. Техника эксперимента	71
3.3.1. Подготовка поверхности образцов к измерениям.....	71
3.3.2. Введение изотопов водорода в металлы	72
3.3.3. Метод термостимулированного газовыделения.....	73
3.4. Влияние предварительного облучения на термостимулированный выход изотопов водорода.....	74
3.5. Влияние состояния поверхности на процессы газовой выделения	79
3.6. Заключение.....	82

Глава 4. РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ МИГРАЦИЯ, ДИФФУЗИЯ И ВЫХОД ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	84
4.1. Введение	84
4.2. Экспериментальные методы изучения динамики процессов в гидрогенизированных металлах под действием излучения в допороговой области.....	86
4.3. Неравновесный выход изотопов водорода в допороговой области	88
4.3.1. Динамика выхода дейтерия в зависимости от плотности тока электронов	88
4.3.2. Выход изотопов водорода, стимулированный пучком электронов различной энергии	90
4.3.3. Динамика выхода изотопов водорода при одновременном радиационном и термическом воздействиях	92
4.3.4. Выход изотопов водорода из палладия и ниобия при различных плотностях тока и энергиях электронного пучка с исходных и растреснувших поверхностей	95
4.4. Неравновесная миграция дейтерия сквозь металлы. Исследования <i>in situ</i>	102
4.4.1. Установка для исследований <i>in situ</i>	102
4.4.2. Проницаемость металла в системе <i>in situ</i> : электролит–металл–вакуум при стимуляции электронами в допороговой области.....	105
4.5. Выход водорода и дейтерия из палладия под действием рентгеновского излучения.....	113
4.6. Заключение.....	116
Глава 5. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛОВ НАСЫЩЕННЫХ ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА.....	119
5.1. Введение	119
5.2. Неравновесный выход атомарного водорода из металлов при облучении	121
5.2.1. Кинетическая модель неравновесного выхода атомарного водорода из металлов.....	132
5.3. Эмиссия положительных ионов при облучении электронами палладия, насыщенного водородом и дейтерием	134
5.3.1. Модель механизма радиационно-стимулированной эмиссии ионов.....	138
5.4. Обмен водородом и дейтерием между контактирующими металлами.....	142
5.5. Заключение.....	147
Глава 6. ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ...	149
6.1. Введение	149
6.2. Водородные нарушения в металлах и сплавах.....	151
6.3. Рост трещин, стимулированный водородом.....	159
6.4. Кинетика водородных нарушений.....	166

6.5. Механизмы разрушения.....	171
6.6. Компьютерное моделирование водородного охрупчивания	183
6.7. Акустическая эмиссия при введении атомов водорода в металлы и слоистые структуры	187
6.8. Растровая микроскопия поверхности металлов и границы раздела, слоистых образцов после обогащения водородом и дейтерием	197
6.9. Заключение.....	204
Глава 7. МЕХАНИЗМЫ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ И ВЫХОДА ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ АККУМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ВНУТРЕННЕЙ ВОДОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ	205
7.1. Введение	205
7.2. Подпороговые механизмы миграции водорода.....	206
7.3. Модель радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода из металлов.....	212
7.3.1. Радиационно-ускоренные диффузия и выход водорода	213
7.3.2. Аналитические аппроксимации процессов неравновесной диффузии и выхода водорода	218
7.4. Роль электронной структуры в процессах неравновесной миграции водорода в металлах	223
7.4.1. Введение	223
7.4.2. Методика расчета	223
7.4.3. Электронная структура Pd и системы Pd–H	227
7.4.4. Электронная структура Ti и системы Ti–H	231
7.5. Заключение.....	234
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	237

Учебное издание

ТЮРИН Юрий Иванович
ЧЕРНОВ Иван Петрович

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЙ
ВЫХОД ВОДОРОДА
ИЗ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие

Научный редактор
доктор физико-математических наук,
профессор

В.П. Кривобоков

Редактор

Е.О. Фукалова

Верстка

В.П. Аршинова

Дизайн обложки

*О.Ю. Аршинова
О.А. Дмитриев*

Подписано к печати 15.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл. печ. л. 14,66. Уч.-изд. л. 13,26.

Заказ 878. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.