

УДК: 544.022.341

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_69

Определение энергетических и диффузионных параметров взаимодействия водорода с ловушками в ОЦК вольфраме: анализ термодесорбционных спектров

Д. Н. Демидов, Н. П. Бобырь, С. С. Ананьев

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Demidov_DV@nrcki.ru

В работе предложен способ проведения модифицированных термодесорбционных экспериментов и методика анализа их результатов для образцов материалов, содержащих множество ловушек изотопов водорода с различными энергиями связи. К таким образцам относятся: образцы с развитой микроструктурой, радиационно-поврежденные образцы, образцы, содержащие различные примеси.

В рамках предложенной методики возможно определение энергетических (энергии связи атомов изотопов водорода с ловушками различных типов, энергии реадсорбции водорода на поверхности) и кинетических (коэффициент диффузии, коэффициент проницаемости) параметров изотопов водорода в металлах.

Введение

Определение различных параметров взаимодействия изотопов водорода (ИВ) с материалами достаточно часто производится методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). В рамках термодесорбционного эксперимента определяется зависимость потока десорбированных атомов ИВ J_D из образца при линейной скорости нагрева в зависимости от времени. Интегрирование данной зависимости дает общее количество десорбированных атомов ИВ из образца. Как правило, в таких экспериментах используется дейтерий, поскольку, с одной стороны, он не является радиоактивным в отличие от трития, а с другой стороны, этот специально вводимый ИВ возможно отделить от протия растворенного в матрице материала в процессе производства.

Для образцов, содержащих ловушки различных типов (в том числе возникшие под действием повреждающего облучения), концентрации которых могут изменяться в процессе проведения термодесорбционного эксперимента за счет диффузионных процессов и поглощения на элементах микрострукту-

ры, а также для образцов, состоящих из сплавов металлов и/или содержащих различные примеси, необходима методика определения большого числа параметров, характеризующих взаимодействие ИВ с ловушками в таких материалах. В работе предложена методика экспериментального определения температурных зависимостей концентраций ловушек ИВ, а также определения энергий связи изотопов водорода с данными ловушками для образцов металлов с описанной выше спецификой.

Описание модели

Уравнение сохранения числа атомов водорода. Обозначим как $N_D(t)$ количество атомов ИВ, десорбировавшихся из образца в ходе проведения термодесорбционного эксперимента к моменту времени t . Тогда можно записать уравнение сохранения числа атомов ИВ:

$$N_{at} \left(C_0 - C^F(t) - \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K C_k^{tr,n}(t) \right) = N_D(t), \quad (1)$$

где N_{at} – число атомов в экспериментальном образце; C_0 – первоначальная концентрация (имеется ввиду средняя концентрация по образцу) растворенного в образце водорода; $C^F(t)$ – концентрация ИВ, растворенного в решетке металла, но не связанного с ловушками (в качестве ловушек, как правило, рассматриваются дефекты кристаллической решетки); $C_k^{tr,n}(t)$ – концентрации ловушек типа n , содержащие k атомов ИВ; N – общее число ловушек различных типов в материале; K – максимальная степень заполнения водородом ловушки заданного типа. В настоящей работе все концентрации приводятся в атомных процентах.

Заполнение ловушек водорода. Ловушки для атомов ИВ могут содержать различное количество атомов водорода. Вообще говоря, от этого зависит энергия связи атома ИВ с конкретной ловушкой. Для учета этого эффекта в [1] разработана модель, позволяющая рассчитывать концентрации ловушек заданного типа (например, вакансии или дислокационные петли), содержащих k атомов ИВ.

Указанная модель представляется собой систему из K обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), решениями которой являются концентрации $C_k^{tr,n}(t)$ для заданного типа n (для упрощения записи ниже индекс n в данной системе ОДУ не указывается):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_k^{tr}}{\partial t} &= k \left(F(T) \frac{C_{k-1}^{tr}}{k-1} - \alpha_k^{tr}(T) C_k^{tr} \right) - (k+1) \left(F(T) \frac{C_k^{tr}}{k} - \alpha_{k+1}^{tr}(T) C_{k+1}^{tr} \right), \quad 1 < k < K, \\ \frac{\partial C_k^{tr}}{\partial t} &= k \left(F(T) \frac{C_{k-1}^{tr}}{k-1} - \alpha_k^{tr}(T) C_k^{tr} \right), \quad k = K, \\ \frac{\partial C_1^{tr}}{\partial t} &= F(T) \left(\eta^{tr} - \sum_{k=1}^K \frac{C_k^{tr}}{k} \right) - 2 \left(F(T) C_1^{tr} - \alpha_2^{tr}(T) C_2^{tr} \right), \quad k = 1, \end{aligned} \quad (2)$$

где $F(T) = \frac{\beta(T)}{\gamma} C^F$, $\beta(T) = \frac{D(T)}{a_0^2}$, $\alpha_k^{tr}(T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_k^{tr}}{k_B T}\right)$, E_k^{tr} – энергия,

необходимая атому ИВ, чтобы покинуть ловушку, содержащую k атомов изотопа водорода; C^F – концентрация растворенных атомов ИВ; η^{tr} – концентрация ловушек данного типа; γ – число вакантных мест для растворения атомов водорода в решетке металла, приходящееся на один атом (как правило, данными вакантными местами являются октаэдрические и тетраэдрические поры кристаллической решетки материала); a_0 – параметр решетки материала; ν_0 – частота атомных колебаний в решетке металла. Значение γ определяется кристаллографическим положением растворенных атомов водорода в решетке металла. Например, в случае W атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты решетки и $\gamma = 6$ [2].

Отметим, что система (2) является «жесткой» системой ОДУ, поэтому для ее численного решения необходимо использовать специализированные методы, например, методику обратного дифференцирования (BDF-метод).

Примеры численных решений системы (2) для вольфрама в температурном диапазоне 300–800 К для вакансионных ловушек с энергиями 1,35–0,85 ($k = 1-6$) [3] при различных концентрациях вакансий η^{tr} и свободного (растворенного) водорода C^F и представлены на рис. 1. Из рисунка на примере моновакансий как ловушек для атомов ИВ видно, что при различных температурах в вольфраме преобладают вакансии с различным количеством атомов ИВ, что на прямую влияет на энергии выхода ИВ из вакансионных ловушек при разных температурах. Тип преобладающей по концентрации вакансионной ловушки определяется в основном энергией связи атома ИВ с ловушкой и температурой и слабо зависит от начальной концентрации вакансий и атомов ИВ. Учет конкретного типа преобладающей по концентрации ловушки в данной модели позволяет более точно описывать количество удерживаемого в образце ИВ.

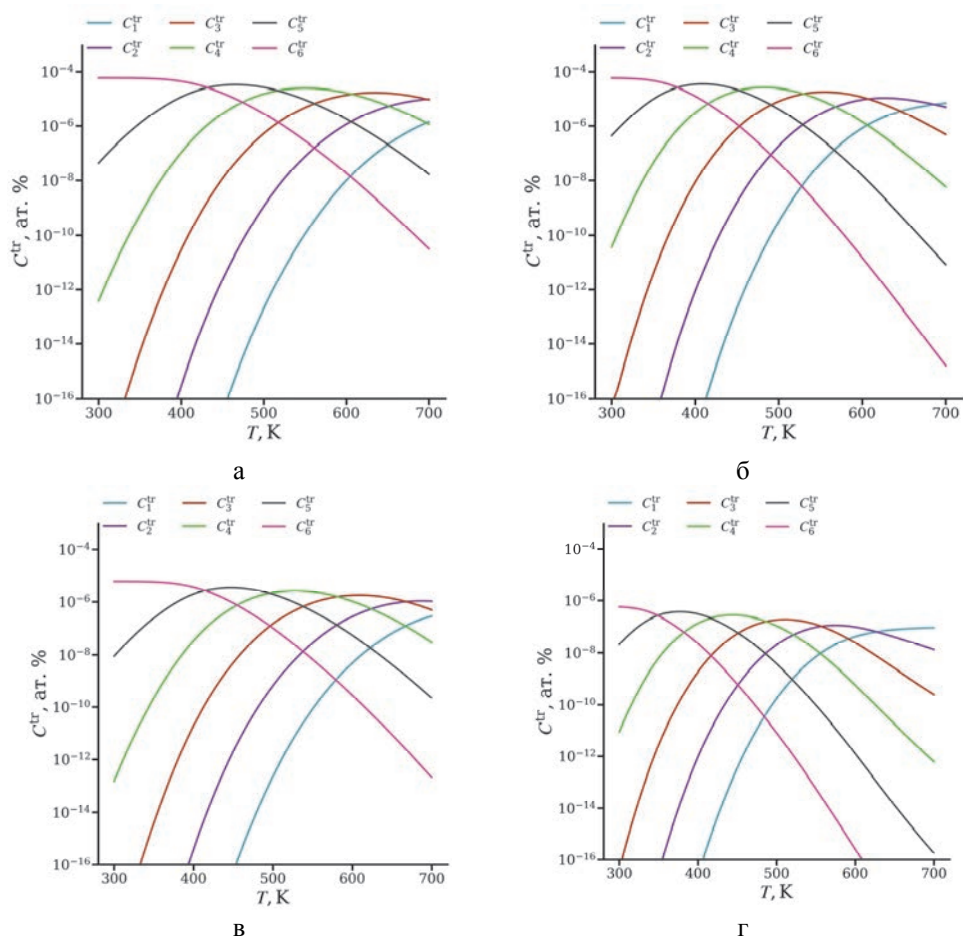


Рис. 1. Решения системы (2) для W : а – $C^F = 1 \cdot 10^{-3}$ ат. %, $\eta^r = 1 \cdot 10^{-4}$ ат. %; б – $C^F = 1 \cdot 10^{-4}$ ат. %, $\eta^r = 1 \cdot 10^{-4}$ ат. %; в – $C^F = 5 \cdot 10^{-3}$ ат. %, $\eta^r = 5 \cdot 10^{-6}$ ат. %; г – $C^F = 5 \cdot 10^{-3}$ ат. %, $\eta^r = 1 \cdot 10^{-6}$ ат. %

Методика анализа данных ТДС-эксперимента

Пусть имеется набор из физически эквивалентных образцов. Для части данных образцов проведем классические ТДС-эксперименты с линейным нагревом образца до максимальной температуры и определим зависимости $J_D(t)$. Интегрируя эти зависимости по временам экспериментов и усредняя данные для различных образцов, можно определить среднее значение начальной концентрации водорода C_0 исходя из приближения, что практически все растворенные атомы ИВ десорбировались в процессе нагревания.

Отметим, что концентрации C_0 возможно также рассчитать из теоретических соображений, например, исходя из соотношения Сивертса для растворимости газа в металлах при известном давлении насыщения. Но такой подход

дает точные результаты только для образцов, содержащих пренебрежимо малое количество микроструктурных и точечных дефектов, которые оказывают существенное влияние на растворимость газов в металлах.

Далее рассмотрим модифицированный способ проведения ТДС-эксперимента. Образец будет нагреваться с линейной скоростью нагрева до заданной интересующей температуры T_F , затем нагрев прекратится, образец будет выдерживаться при температуре T_F до достижения момента, когда поток J_D станет равен нулю (пренебрежимо малым относительно максимальных значений). На рис. 2 представлен пример ТДС-эксперимента, проведенного по модифицированной схеме, для $T_F = 773$ К. В данном эксперименте рассматривался монокристаллический вольфрам, содержащий малую концентрацию микроструктурных дефектов. Образец был предварительно насыщен дейтерием из газовой фазы в течение 25 ч при температуре 673 К и давлении 10 атм.

Поскольку ранее, из стандартной термодесорбционной кривой (эксперимент с другим физически эквивалентным образцом), уже рассчитано значение C_0 и известно значение N_D в данный момент времени, можно вычислить

$C^F(t) - \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K C_k^{tr,n}(t)$ в уравнении (1). Обозначим данную разность как C_H^{in} .

Далее рассмотрим условия модифицированного ТДС-эксперимента в момент времени, когда достигнута температура экспериментального образца T_F . Решения системы (2) для заданного типа ловушек $C_k^{tr}(t)$ зависят от концентрации ловушки данного типа η^{tr} , энергий E_k^{tr} , температуры образца, а также от концентрации атомов ИВ C_H^{in} . Численные решения системы (2) показали, что стационарная концентрация ловушек C_k^{tr} при изменении концентрации свободного водорода в моделируемой системе достигается уже за время, близкое к 30–40 мс, что на порядок меньше характерного времени изменения концентрации ИВ внутри образца даже на 1 % в рамках модифицированного ТДС-эксперимента (см. рис. 2.) по достижении температуры T_F . Поэтому можно считать, что снижение концентрации $C^F(t)$ при температуре T_F сразу же оказывает влияние на равновесную концентрацию $C_k^{tr,n}(t)$ при заданной температуре.

Распределение концентрации $C^F(x,t)$ вдоль толщины образца можно найти с помощью решения краевой задачи второго рода для уравнения диффузии [3]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C^F}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C^F}{\partial x^2}, \\ D \frac{\partial C^F}{\partial x} = \pm K_b C^F(x_s), x_s = 0, L, \end{cases} \quad (3)$$

где x — пространственная координата вдоль толщины образца, $x \in [0, L]$ (L — толщина образца), K_b — коэффициент реадсорбции, который можно записать в виде [3]

$$K_b = v_0 a_0 \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где E_b — энергия, которую необходимо затратить атому ИВ, чтобы переместиться из ближайшего к поверхности образца атомного слоя на саму поверхность.

При этом дополнительно из (1) известно условие нормировки:

$$\int_0^L C^F(x, t) dx = C_0 - \frac{N_D(t)}{N_{at}} - \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K C_k^{tr, n}(t). \quad (5)$$

Таким образом, в рамках данного подхода для каждой температуры T_F становится возможным разделить задачу диффузии и выхода из образца «свободно диффундирующих» атомов ИВ с концентрацией C^F и задачу удержания атомов ИВ в ловушках различных типов.

Согласованное решение задачи (2) и (3) с нормировочным условием (5) дает возможность нахождения E_b как свободного параметра. Подгонка и определение E_b подобным образом актуальны для образцов со специфическими поверхностными свойствами, например, для образцов с оксидной пленкой на поверхности, которая изменяет значение E_b для чистого материала.

При решении задач (2) и (3) для различных T_F возможно также проследить изменение концентраций ловушек η^{tr} в процессе термического отжига.

Заметим, что поскольку из-за экспериментальных ограничений невозможно мгновенно остановить нагрев образца по достижении требуемой температуры T_F (инерция нагрева), то образец в некоторый относительно небольшой промежуток времени будет перегрет и на графике $J_D(t)$ возникнет сдвиг из-за инерционности. Поэтому решения для стационарной температуры необходимо искать в области «правее» области сдвига (см. рис. 2).

Для термодесорбционного эксперимента, приведенного на рис. 2, T_F составила 773 К. Решения системы (2) для данных условий показали, что в условиях рассматриваемого ТДС ловушки, содержащие один атом ИВ, являются преобладающими по концентрации (характерный пример на см. рис. 1, 2). Подгонка экспериментальных данных решениями модели (2)–(5) дает энергию выхода из данной ловушки $E_{dt} = 1,39$ эВ, что хорошо согласуется с результатами работы [3], где энергия выхода атома ИВ из ловушки с преобладающей концентрацией варьируется от 1,2 до 1,4 эВ.

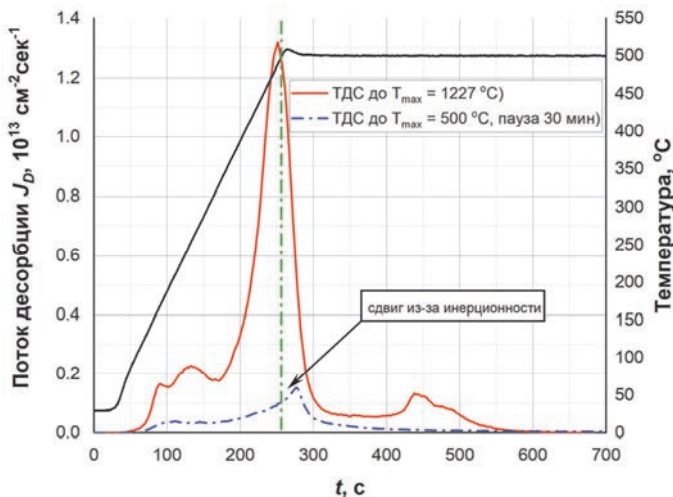


Рис. 2. Пример стандартного и модифицированного ТДС-эксперимента для вольфрама, $T_F = 773$ К. Геометрические параметры образца: $10,0 \times 10,0 \times 0,5$ мм

Для коэффициента диффузии атомов ИВ в материале с ловушками различных типов с учетом различных степеней их заполнения можно записать следующее соотношение [4]:

$$D_{eff} = D \left(1 + \frac{1}{\mu} \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K \eta^{tr,n} \exp \left(\frac{E_k^{tr,n}}{k_B T} \right) \right)^{-1}. \quad (6)$$

Здесь D – коэффициент диффузии ИВ в металле без учета взаимодействия с ловушками, $\mu = \nu_0 a_0^2 / D_v^0$, D_v^0 – предэкспоненциальный множитель для коэффициента диффузии ИВ.

Таким образом, определение $\eta^{tr,n}$ и $E_k^{tr,n}$ дает возможность найти эффективный коэффициент диффузии для материалов, содержащих существенное количество ловушек различных типов. Исходя из известного соотношения для коэффициента проницаемости $\Theta = 1/2 K_S(T) D_{eff}$ [5, 6], где K_S – константа Сиверта для данного материала, и зная D_{eff} , возможно также определить и значение Θ .

Поскольку наличие примесей (например, тантала, рения и др.) оказывает существенное влияние на кристаллографические, энергетические и диффузионные характеристики атомов ИВ и собственных точечных дефектов кристаллической решетки (например, вакансий), проведение термодесорбционных экспериментов по предложенной схеме для ИВ с примесями и определение энергий $E_k^{tr,n}$ для таких образцов позволит сделать выводы о том, как наличие примесей и легирующих элементов в металле оказывает влияние на захват и диффузионные характеристики ИВ.

Выводы

В работе предложена новая методика проведения анализа термодесорбционного эксперимента и определения энергетических и диффузионных параметров атомов ИВ в металлах. Рассмотрен пример термодесорбционного эксперимента, проведенного по новой, модифицированной схеме, в рамках которой нагрев образца прекращается по достижении заданной температуры и образец находится при этой температуре до момента времени выхода на стационарный поток десорбции.

Предложенная в работе методика позволяет проводить теоретический анализ термодесорбционных данных для поврежденных металлических образцов, в том числе содержащих различные примеси, и позволяет рассчитывать энергетические и кинетические параметры изотопов водорода в материале.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 18-72-10162).

Список литературы

1. Schmid K., von Toussaint U., Schwarz-Selinger T. Transport of hydrogen in metals with occupancy dependent trap energies // *J. of Appl. Phys.* 2014. Vol. 116(13). P. 134901 [<https://doi.org/10.1063/1.4896580>].
2. Xu J., Zhao J. First-principles study of hydrogen in perfect tungsten crystal // *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms.* 2009. Vol. 267(18). P. 3170–3174 [<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.06.072>].
3. Guterl J., Smirnov R., Krashennnikov S., Zibrov M., Pisarev A. Theoretical analysis of deuterium retention in tungsten plasma-facing components induced by various traps via thermal desorption spectroscopy // *Nuclear Fusion.* 2015. Vol. 55(9). P. 093017 [<https://doi.org/10.1088/0029-5515/55/9/093017>].
4. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. М. Проницаемость водорода через металлы : учеб. пособие. – М.: МИФИ, 2008. С. 144.
5. Boda A., Sk M. A., Shenoy K. T., Mohan, S. Diffusion, permeation and solubility of hydrogen, deuterium and tritium in crystalline tungsten: first principles DFT simulations // *Inter. J. of Hydrogen Energy.* 2020. Vol. 45(53). P. 29095–29109 [<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.275>].
6. Morreale B. D., Ciocco M. V., Enick R. M., Morsi B. I., Howard B. H., Cugini A. V., Rothenberger K. S. The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures // *J. of Membrane Sci.* 2003. Vol. 212(1–2). P. 87–97 [[https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(02\)00456-8](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00456-8)].