

## РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ВОДОРОДА В ВОЛЬФРАМЕ

С. С. Ярко, И. В. Цветков, А. А. Писарев

Московский инженерно-физический институт, Москва, Россия, yarkos@mail.ru

Анализируется влияние различных факторов на форму и положение пика термодесорбции. Расчеты выполнены на примере десорбции водорода из вольфрама. Продемонстрированы переходы термодесорбции между различными режимами: лимитированными либо освобождением из дефектов, либо диффузией, либо рекомбинацией на поверхности. Показано влияние формы профиля торможения ионов, толщины образца, начальной концентрации водорода, энергии связи с ловушками и также энергии активации рекомбинации. Продемонстрировано, что модель десорбции 1-го порядка применима в области очень малых концентраций ловушек.

### Введение

Проблема выбора материалов, контактирующих с плазмой, для термоядерных установок на сегодняшний день остается открытой. В качестве возможных вариантов рассматривают, в частности, материалы на основе вольфрама. Главным преимуществом вольфрама является сопротивляемость высоким температурам, а также высокий порог физического распыления. Использование вольфрама для узлов реактора, подверженных облучению ионами с низкой энергией, таких как дивертор, может стать решением проблем эрозии стенок, пересадения водорода и высокого загрязнения плазмы примесями. Принципиальным на данный момент является вопрос о накоплении трития в структурных нарушениях решетки вольфрама, которые являются ловушками для трития. Исследование накопления и удержания изотопов водорода в металлах часто проводится с помощью метода термодесорбции. Измерение десорбционного потока в процессе равномерного нагрева образца с внедренным водородом дает информацию о параметрах, характеризующих удержание водорода в металле.

Анализ термодесорбционных спектров с использованием простейших моделей был впервые предпринят в ряде работ [1, 2, 3, 4]. Предполагалось, что термодесорбция описывается либо обычным уравнением диффузии, либо уравнениями десорбции первого или второго порядка. Решение задач в этом приближении часто находилось аналитически, поскольку модель можно было задать простыми уравнениями. Позднее анализ термодесорбции выполнялся на основе модели, которая учитывала диффузию, взаимодействие с дефектами и рекомбинацию на поверхности [5, 6]. Для данных задач уже нельзя было найти точное аналитическое

решение, поэтому создавались расчетные программы, которые позволяли находить численное решение DIFFUSE [7], PERI [8], PIDAT [9]. В настоящее время наибольшими возможностями обладает расчетная программа TMAP7 [10]. В программе реализована модель, учитывающая процессы диффузии и рекомбинации в присутствии ловушек, имеется возможность задавать ловушки нескольких типов (с разными энергиями) в одном расчете.

По мере совершенствования экспериментальных методик и численных моделей становилось очевидным, что спектры термодесорбции зависят от большого количества факторов. Анализ влияния некоторых из них сделан в работах [11, 12, 13, 14]. Поскольку в последнее время проводится много экспериментальных работ с вольфрамом, представляет интерес проанализировать термодесорбционные спектры для вольфрама более подробно. В данной работе вводится понятие локального равновесия между дефектами и раствором [15, 16, 17] и рассматривается влияние профиля торможения ионов, скоростей диффузии и рекомбинации на поверхности при различных энергиях связи с дефектами, а также применимость подходов десорбции первого порядка при описании термодесорбции из дефектов.

### Модель

Для моделирования термодесорбционного эксперимента использовалась одномерная задача диффузии в поле дефектов

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial n_t}{\partial t}, \quad (1)$$

где  $n$  – концентрация подвижного, растворенного в междоузлиях водорода,  $n_t$  – концентрация водорода, захваченного в дефекты, и  $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$  – коэффициент диффузии. Для концентрации захваченного водорода можно использовать уравнение

$$\frac{dn_t}{dt} = 4\pi RD((n_{\text{traps}} - n_t)n - n_t n_q), \quad (2)$$

где  $n_t$  – концентрация ловушек в металле,  $R$  – эффективный радиус ловушки,  $n_q = \mu n_a \exp(-E_b/kT)$ ,  $n_a$  – концентрация атомов металла,  $E_b$  – так называемая энергия связи водорода с ловушкой, параметр  $\mu$  принимается равным 2.

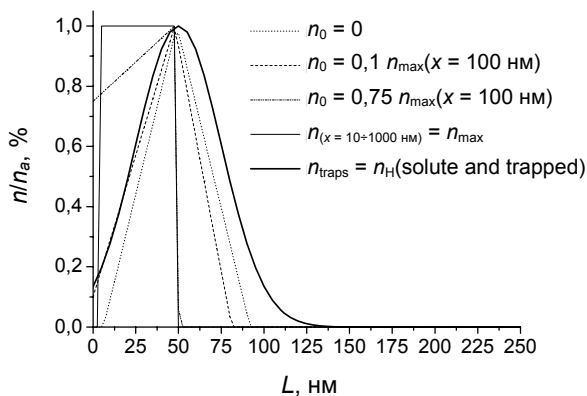


Рис. 1. Профиль концентрации водорода и дефектов в зоне внедрения

Особенностью данной задачи является сильная неоднородность распределения водорода в образце, так как зона внедрения водорода составляет  $\sim 100$  нм, что намного меньше толщины образца. По этой причине использовалась неоднородная по глубине расчетная

сетка: на расстояниях менее 200 нм характерный шаг сетки был намного меньше, чем пробег ионов, а на больших глубинах он был существенно больше.

В качестве начальных условий в зоне внедрения устанавливается ненулевая концентрация захваченного и растворенного водорода. В остальной области указанные концентрации принимаются равными нулю. В качестве профиля начального распределения концентрации водорода обычно использовалась зависимость Гаусса, однако для сравнения использовались и другие зависимости (рис. 1). Профиль радиационных дефектов считается совпадающим с профилем внедренного водорода. В начальный момент времени считается, что  $n_H = n_{\text{traps}}$ , где  $n_H$  – суммарная концентрация захваченного и растворенного водорода,  $n_{\text{traps}}$  – концентрация дефектов. Концентрация ловушек и водорода в точке максимума может составлять 0,00001–10 %. Концентрации захваченного и растворенного водорода в любой момент времени рассчитываются в соответствии с условием равновесия, которое устанавливается за характерное время на порядки меньше диффузионного времени. Условие равновесия можно получить из соотношения (2)

$$n_t = \frac{n_{\text{traps}} n}{n_q + n}.$$

Температура в начальный момент времени бралась равной либо комнатной  $T_0 = 300$  К, либо температуре жидкого азота  $T_0 = 70$  К. Нагрев производился с постоянной скоростью в диапазоне  $a = 0,1 \div 5$  К/с. Если не указаны иные значения, то  $a = 2$  К/с.

В таблице приведены значения параметров, которые использовались в качестве базовых при расчетах.

Для того чтобы захваченный в ловушку атом водорода покинул образец (перешел в газовую фазу), он должен: 1) выйти из ловушки, 2) продиффундировать к поверхности, 3) рекомбинировать с другим атомом на поверхности.

Значения параметров, которые использовались в качестве базовых при расчетах

Параметр	Значение
Толщина образца $L$	20–1000 $\mu$
Глубина внедрения $\lambda$	10–100 нм
Площадь мембраны $S$	1 $\text{cm}^2$
Коэффициент диффузии [18] $D$	$4,1 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-0,39 \text{ эВ}/kT) \text{ м}^2/\text{с}$
Растворимость [18] $S$	$3,039 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-1,04 \text{ эВ}/kT) \text{ м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1/2}$
Коэффициент рекомбинации [19] $K_r$	$6,0 \cdot 10^{-20} \cdot \exp(-0,41 \text{ эВ}/kT) \text{ м}^4/\text{с}$
Концентрация материала $n_a$	$6,3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$
Начальная температура $T_0$	70–300 К
Концентрация дефектов $n_{\text{traps}}$	0,0001–10 %
Энергия связи с дефектами $E_b$	0–2 эВ
Скорость нагрева $a$	0,1–10 К/с

Теоретически любой из процессов может оказаться заметно медленнее, чем другие. Медленный процесс в данном случае следует понимать как процесс, у которого количество единичных событий, происходящих с атомами водорода за единицу времени, существенно меньше, чем у других процессов. В этом случае положение и форма термодесорбционного пика должны определяться только значениями параметров данного процесса. Именно на подобном предположении строится множество моделей термодесорбции, таких, например, как диффузионные модели или модели десорбции 1-го или 2-го порядка.

### Влияние энергии связи с дефектами

Расчеты показывают, что для приведенных в таблице параметров в интервале температур эксперимента самым медленным процессом является выход водорода из ловушек. На рис. 2 представлены термодесорбционные кривые для различных значений энергии связи с ловушками. При увеличении энергии связи с ловушками происходит смещение термодесорбционного максимума в сторону высоких температур. Профили приобретают несимметричный вид, характерный для десорбции 1-го рода: медленный подъем и быстрый спад. Кроме того, наблюдается уширение кривых газовой выделения и как следствие уменьшение высоты максимума.

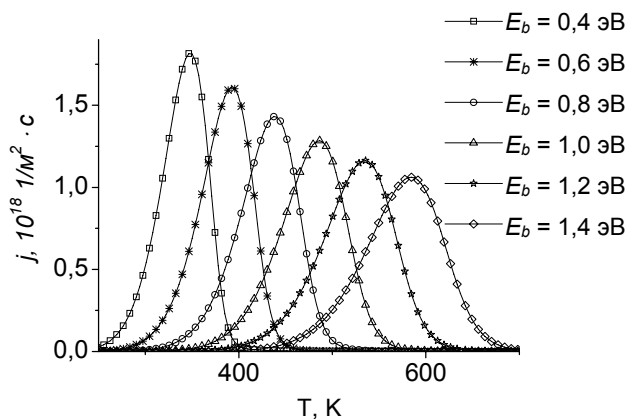


Рис. 2. Зависимость термодесорбционных профилей от энергии связи с ловушкой,  $a = 2 \text{ K/c}$ ,  $n_{\text{max}} = 0,1 n_a$

### Влияние формы профиля торможения

Форма профиля торможения ионов не всегда хорошо известна. Поэтому интересно знать, насколько критичной для расчетов является эта неопределенность. На рис. 1 кроме гауссовского профиля показаны четыре гипотетических профиля, которые использовались для расчетов. Суммарное количество внедренного водорода для всех приведенных профилей одинаково и равно  $5,67 \cdot 10^{15} \text{ H/cm}^2$  в пределах 190 нм.

На рис. 3 сравниваются термодесорбционные профили для четырех видов гипотетических профилей на-

чального распределения, полученные для случая сравнительно «слабых» ловушек с энергией связи  $E_b = 0,4 \text{ эВ}$ . Видно, что все профили близки друг к другу, хотя заметны слабые различия между ними. Профиль с нулевой концентрацией на поверхности имеет максимум при наибольшей температуре  $T_1 = 368 \text{ K}$ , что обусловлено наибольшей удаленностью основной массы водорода от поверхности. При увеличении концентрации на границе до 10 и 75 % максимум термодесорбции уменьшается до  $T_2 = 365 \text{ K}$  и  $T_3 = 356 \text{ K}$  соответственно. Прямоугольный профиль имеет максимум при  $T_4 = 358 \text{ K}$ . Разница температур максимума четырех профилей составляет всего 12 К, т. е. около 3,3 %.

С увеличением энергии связи с дефектами, десорбция становится еще более лимитированной дефектами, а роль диффузии и формы профиля распределения становится еще меньше. Например, для более «сильных» ловушек с  $E_b = 1 \text{ эВ}$  температуры максимумов для четырех модельных профилей лежат в диапазоне 660—667 К, т. е. различие составляет всего 7 К или 1 %. Приведенные результаты получены в расчетах, когда рекомбинация на поверхности (коэффициент рекомбинации взят из таблицы) протекает достаточно быстро. Увеличение скорости рекомбинации, как будет показано ниже, приводит лишь к незначительному увеличению различия в положении и форме пиков, а уменьшение скорости рекомбинации в общем случае приводит к еще меньшему различию в форме пиков. В предельном случае очень малой скорости рекомбинации положение и форма пика вообще не зависят не только от формы профиля торможения, но и от глубины внедрения ионов. Таким образом, можно сделать заключение, что неопределенность формы профиля торможения не оказывает существенного влияния на положение и форму термодесорбционного пика.

### Влияние толщины образца

Термодесорбция в эксперименте в принципе возможна с двух сторон тонкого образца. Поэтому в случае внедрения водорода с одной стороны образца форма профилей может зависеть также и от толщины образца. На рис. 4 представлены термодесорбционные профили для трех значений толщины образца при энергии связи  $E_b = 0,61 \text{ эВ}$ . Также на графике изображены по отдельности значения десорбционных потоков с разных сторон образца. Этот расчет сделан для случая, когда рекомбинация на поверхности происходит весьма быстро и слабо влияет на форму термодесорбционного пика. При нагреве водород выходит из ловушек и диффундирует как в сторону ближней поверхности, так и в сторону дальней поверхности. Если толщина образца небольшая, то водород легко достигает дальней от зоны внедрения поверхности, концентрации на обеих сторонах становятся примерно одинаковыми и десорбция происходит с обеих сторон в сопоставимых размерах. Именно такая ситуация имеет место при толщине образца  $L = 0,2 \text{ мкм}$ . При малой толщине образца ( $L = 0,2 \text{ мкм}$ ,

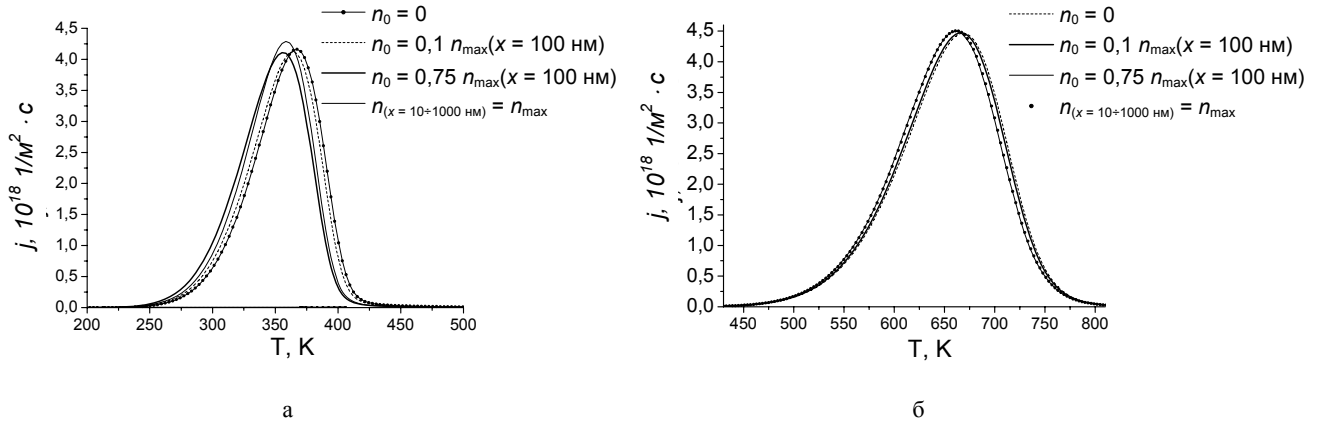


Рис. 3. Термодесорбционные профили для четырех видов начальных распределений внедренного водорода:  
 а –  $E_b = 0,4$  эВ и нагрева от  $T_0 = 70$  К со скоростью  $a = 5$  К/с,  $n_{max} = 0,1 n_a$ ;  
 б –  $E_b = 1,0$  эВ и нагрева от  $T_0 = 70$  К со скоростью  $a = 10$  К/с,  $n_{max} = 0,1 n_a$

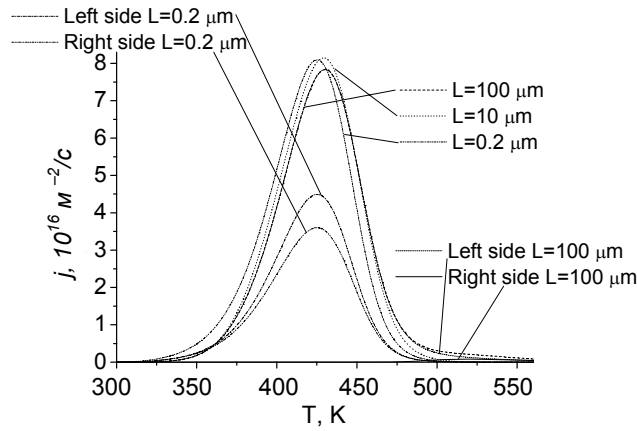


Рис. 4. Термодесорбционные профили для различных значений толщины образца при  $E_b = 0,61$  эВ,  $a=2$  К/с,  $n_{max} = 0,01 n_a$

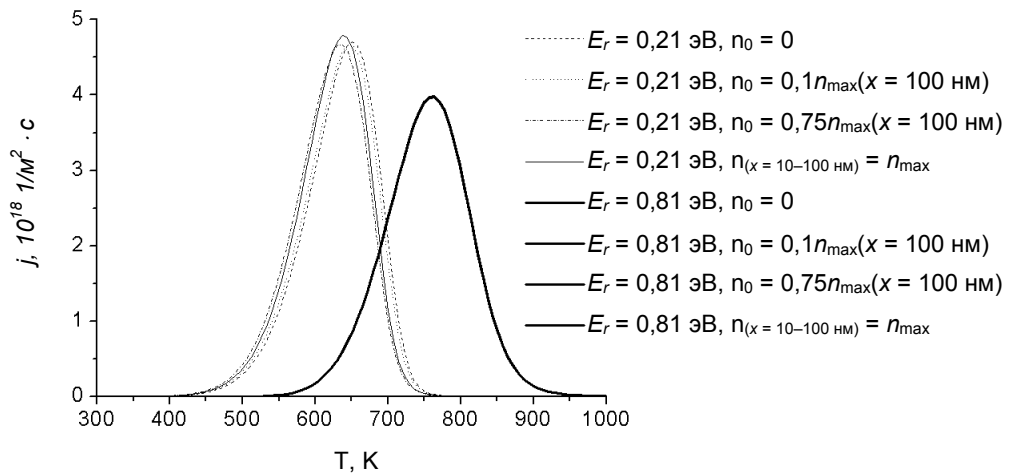


Рис. 5. Термодесорбционные профили для  $E_b = 1$  эВ и нагрева от  $T_0 = 70$  К со скоростью  $a = 10$  К/с для сильной и слабой рекомбинации,  $n_{max} = 0,1 n_a$ .

по сравнению с  $L = 10$  мкм и  $L = 100$  мкм) происходит наиболее быстрое возрастание потока десорбции и наиболее быстрый спад. Профиль имеет максимум при наименьшей температуре, а форма профиля характерна для случая, когда десорбция лимитирована дефектами. Если толщина образца существенно больше, чем пробег ионов, то часть водорода будет диффундировать на большие глубины, а концентрация водорода на противоположной стороне будет заметно меньше, чем на входной стороне. В результате на возрастающей ветви термодесорбция будет происходить в основном с входной стороны. Соответственно скорость десорбции на возрастающей ветви меньше, чем для тонкого образца. При больших температурах диффузия возрастает, водород достигает дальней от зоны внедрения поверхности и десорбция на спадающей ветви происходит с обеих сторон образца. В случае очень толстых образцов ( $L = 100$  мкм), для которых возможна диффузия на большие глубины, можно наблюдать существенное затягивание газовой выделения на спадающей ветви пика за счет десорбции водорода с больших глубин, которая при этом происходит в обе стороны. Можно также наблюдать высокотемпературный хвост, который обусловлен тем, что концентрация водорода становится настолько низкой, что десорбция происходит медленно. Нужно обратить внимание на то, что в эксперименте часто наблюдается слабое газовой выделение при высоких температурах, которое можно приписать газовой выделению из дефектов с большей энергией связи, чем в основном пике. На самом деле, высокотемпературный хвост может быть объяснен также газовой выделением водорода, расплывшегося по всей толщине образца. Десорбция при этом происходит с обеих сторон.

### Влияние поверхности

Коэффициент рекомбинации, который определяет скорость десорбции с поверхности, должен влиять на положение и форму пика термодесорбции. На рис. 5 представлены термодесорбционные профили для энергии связи  $E_b = 1$  эВ для четырех модельных профилей внедрения, показанных на рис. 2, и для двух значений энергии активации рекомбинации. Нагрев проводился от  $T_0 = 70$  К со скоростью  $a = 10$  К/с. Предэкспоненциальный множитель в коэффициенте рекомбинации взят таким же, как в таблице, а энергии активации взяты равными 0,21 и 0,81 эВ. Первое значение соответствует «быстрой», а второе «медленной» рекомбинации.

Расчет для быстрой рекомбинации при  $E_b = 1$  эВ показал, температуры максимумов для четырех модельных профилей лежат в интервале 634–651 К. То есть отличие составляет всего 2,7 %.

В случае медленной рекомбинации кривые термодесорбции одинаковы для всех четырех профилей торможения. Температура максимума при этом составляет  $T_{\max} = 760$  К, что существенно выше, чем при быстрой рекомбинации. Оба результата являются следствием того, что рекомбинация в данном случае является лимитирующим процессом. После освобождения из ловушек

водород не покидает образец из-за низкой скорости рекомбинации и накапливается в растворе. Только после нагрева до высокой температуры он способен десорбироваться.

Пики термодесорбции для случая быстрой рекомбинации несимметричны и напоминают по форме пики, описываемые десорбцией первого порядка, десорбция практически полностью происходит на входной стороне образца, десорбция на выходной стороне пренебрежимо мала. Пики для слабой рекомбинации практически симметричны и по форме напоминают пики, описываемые десорбцией второго порядка. В первом случае десорбция в основном лимитирована выходом из дефектов, а скорость выхода из них пропорциональна концентрации в них, что и дает первый порядок десорбции. Во втором случае десорбция лимитирована рекомбинацией атомов на поверхности, скорость которой пропорциональна квадрату концентрации, что и дает второй порядок десорбции. Замедленная рекомбинация создает возможность для водорода достигнуть выходной стороны за счет диффузии. В результате десорбция происходит на ~95 % с входной стороны и приблизительно на ~5 % с выходной стороны.

Различие в скорости рекомбинации на поверхности приводит к различиям в профилях концентрации в объеме материала. На рис. 6 и 7 приведены профили концентрации в растворе и дефектах для двух случаев: медленной и быстрой рекомбинации ( $E_r = 0,81$  эВ и  $E_r = 0,21$  эВ соответственно). Начальное распределение соответствует профилю 4 на рис. 3 (равномерное распределение). Следует обратить внимание на то, что интервал от 0 до 500 нм рассчитывался с мелким шагом, а интервал от 500 нм до 0,1 мм – с крупным шагом. Прогрев приводит к постепенному выходу водорода из ловушек и его диффузии к обратной стороне. По мере десорбции интервал концентрации уменьшается.

В случае слабой рекомбинации (рис. 6) профили в растворе и дефектах вблизи входной поверхности почти плоские, а в случае быстрой рекомбинации (рис. 7) они заметно меняются с глубиной. Профиль концентрации водорода в растворе зависит от коэффициента рекомбинации на поверхности, а профиль концентрации в дефектах связан с профилем концентрации в растворе. При слабой рекомбинации профиль в растворе медленно спадает с глубиной за пределами зоны торможения. При быстрой рекомбинации наблюдается максимум концентрации, который постепенно смещается к середине образца.

На рис. 8 сравниваются термодесорбционные профили, полученные при разных энергиях активации рекомбинации для ловушек с энергией связи 1 эВ. Профили практически идентичны при малых значениях энергии рекомбинации в интервале 0,21–0,61 эВ. То есть при небольших значениях энергии  $E_r$  (быстрая рекомбинация) термодесорбция лимитируется выходом из ловушек или диффузией. Рекомбинация начинает влиять на термодесорбцию при энергиях  $E_r > 0,6$  эВ, увеличение энергии приводит к смещению пика в сторону больших температур. При энергиях  $E_r > 0,8$  эВ термодесорбция полностью контролируется рекомбинацией,

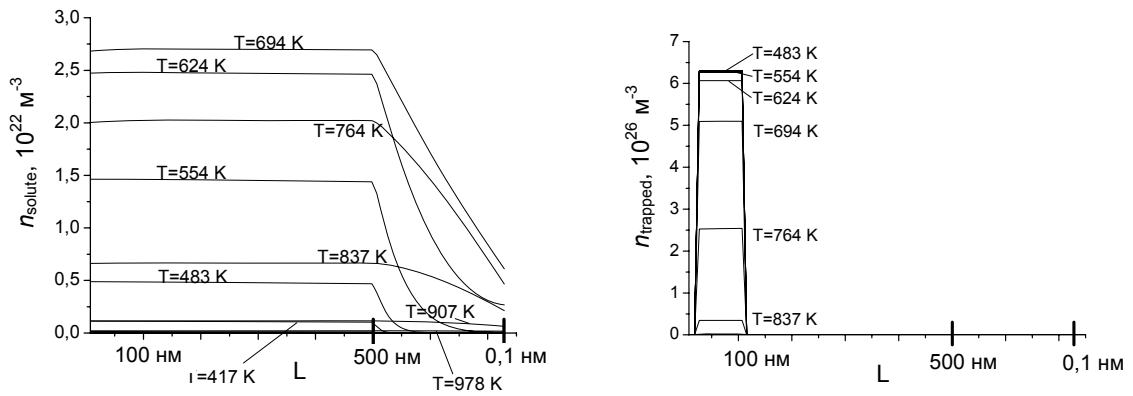


Рис. 6. Профили захваченного и растворенного водорода для слабой рекомбинации  $E_r = 0,81$  эВ, нагрев от  $T_0 = 70$  К со скоростью  $a = 10$  К/с,  $n_{\max} = 0,01n_a$

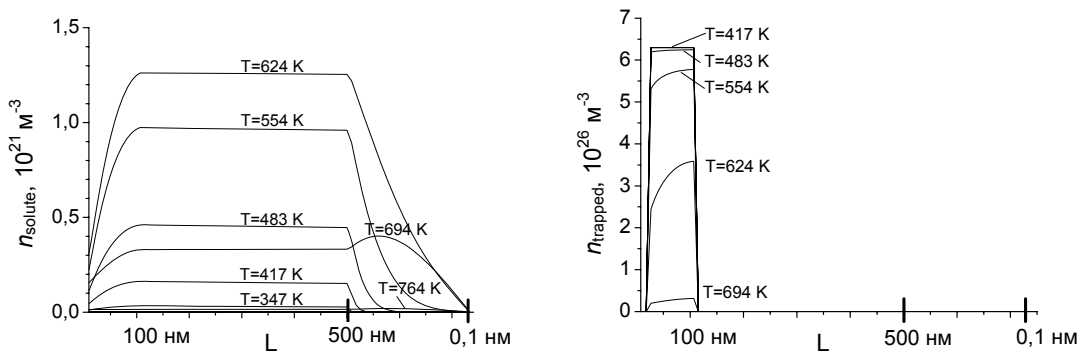


Рис. 7. Профили захваченного и растворенного водорода для сильной рекомбинации  $E_r = 0,21$  эВ, нагрев от  $T_0 = 70$  К со скоростью  $a = 10$  К/с,  $n_{\max} = 0,01n_a$

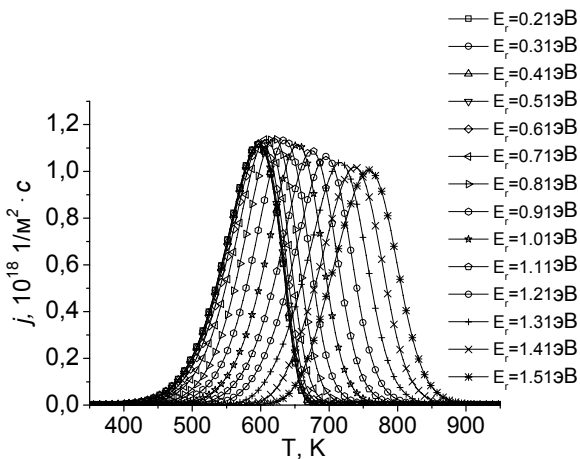


Рис. 8. Зависимость термодесорбционных профилей от энергии рекомбинации  $E_r$  для  $E_b = 1$  эВ,  $a = 2$  К/с,  $n_{\max} = 0,1n_a$

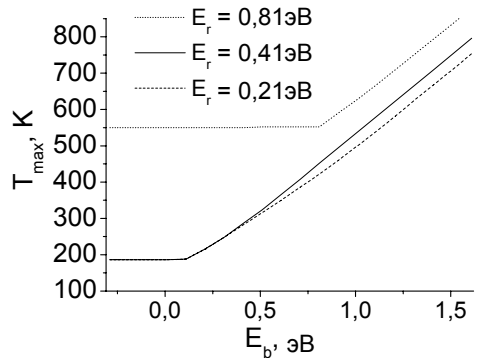


Рис. 9. Зависимость максимумов термодесорбционных профилей от связи для различных значений энергии рекомбинации,  $a = 2$  К/с,  $n_{\max} = 0,01n_a$

зависимость температуры максимума от энергии  $T_{\max}(E_r)$  становится линейной. Например, для  $E_r = 1,51$  эВ профиль имеет максимум при температуре 758 К, увеличение энергии на 0,1 эВ приводит к смещению пика на ~20 К. Высокотемпературный пик с  $T_{\max} = 1000$  К можно считать решением термодесорбции в режиме ограничения рекомбинацией в случае  $E_r \sim 2,71$  эВ и энергией связи  $E_b = 1$  эВ. Увеличение энергии связи ловушек до  $E_b = 1,5$  эВ приводит к сдвигу профилей в область высоких температур, в результате минимальная температура максимума составляет 800 К. Высокотемпературный пик (1000 К) достигается при энергии  $E_r \sim 1,61$  эВ. Отсюда следует важный вывод: один и тот же профиль (даже высокотемпературный) может быть решением задачи термодесорбции при многих вариантах значений  $E_b$ ,  $E_r$  и  $E_a$ . Другими словами, зная только один профиль, если он не имеет характерной формы – невозможно определить точное значение энергии связи с ловушкой. Такая возможность есть, если известен режим ограничения термодесорбции, косвенно его можно определить по форме профиля.

На рис. 9 представлены зависимости максимумов термодесорбционных профилей от энергии связи для быстрой, медленной и нормальной рекомбинации. Скорость нагрева  $a = 2$  К/с, водород находится на глубине от 5 до 20 нм. Для всех зависимостей можно выделить характерные области с резким переходом между ними. Для больших значений энергии связи наблюдаются линейные зависимости температуры максимумов профилей от энергии связи  $E_b$  при всех значениях энергии рекомбинации, но с различными углами наклона. То есть для больших энергий связи термодесорбция наиболее ограничена интенсивностью выхода водорода из ловушек. Для энергии  $E_r = 0,21; 0,41$  эВ (быстрая рекомбинация и нормальная рекомбинация) этой границей в данном случае является  $E_b = 0,1$  эВ, для  $E_r = 0,81$  эВ граница между областями находится при большем значении  $E_b = 0,9$  эВ. Для малых значений энергии связи наблюдается постоянное значение  $T_{\max}$ , независимое от энергии связи. Для энергии  $E_r = 0,21; 0,41$  эВ значение  $T_{\max} = 186$  К и соответствует значению максимума термодесорбционного профиля в диффузионном приближении. То есть для нормальной и слабой рекомбинации при слабых ловушках главным фактором ограничения термодесорбции является процесс диффузии. Для энергии  $E_r = 0,81$  эВ  $T_{\max} = 550$  К. Это значение соответствует температуре максимума термодесорбционного профиля в приближении десорбции 2-го порядка для данного значения рекомбинации. То есть медленная рекомбинация является ограничивающим процессом для термодесорбции, если ловушки слабые.

### Влияние глубины внедрения

Глубина внедрения водорода определяется энергией ионов при облучении и, следовательно, может быть различной, достигая 100 нм и более. На рис. 10 показаны термодесорбционные профили значений глубины внедрения  $d = 13, 43$  и 93 нм, для постоянного профиля

концентрации ширина распределения 14 нм. Энергия ловушек  $E_b = 1$  эВ, концентрация 0,1 %, скорость нагрева 2 К/с. Из графика видно, что профили имеют максимумы при различных температурах для нормального значения рекомбинации ( $E_r = 0,41$  эВ) температуры максимумов – 554, 560 и 565 К для глубин 13, 43, 93 нм соответственно, для усиленной рекомбинации ( $E_r = 0,41$  эВ) – 523, 539, 552 К. Чем больше глубина внедрения, тем больше времени требуется водороду, покинувшему ловушки, чтобы добраться до поверхности. Различия могут быть заметны, если рекомбинация не является процессом, ограничивающим термодесорбцию. Тогда разные времена диффузионного перемещения от зоны имплантации до поверхности повлияют на профиль. То есть при увеличении глубины в 7 раз (с 13 до 93 нм) сдвиг профиля составил 2 % для нормальной рекомбинации и 4 % для сильной рекомбинации.

### Влияние количества дефектов и водорода

На рис. 11 представлены термодесорбционные профили в зависимости от концентрации ловушек в образце. По условиям задачи, которая рассматривается здесь, концентрации внедренного водорода совпадают с концентрацией ловушек и распределяются между ловушками и раствором по условию равновесия. То есть для профилей с разной концентрацией ловушек суммарное количество вышедшего водорода также различное. Из рисунка видно, что увеличение концентрации ловушек/водорода приводит к сдвигу пиков десорбции в сторону высоких температур. Это обусловлено перзахватом водорода в дефекты при высокой концентрации дефектов. Заметим, что в модели десорбции первого порядка и в простой диффузионной модели положение пика не зависит от концентрации, а в модели десорбции второго порядка температура максимума уменьшается при увеличении концентрации.

### Сравнение с моделью десорбции первого порядка

В работе [20] подробно рассмотрена методика термодесорбционного анализа с использованием уравнения Полани-Вигнера

$$j = v_k n^k \exp(-E_d / kT),$$

где  $j$  – десорбционный поток,  $n$  – концентрация,  $k$  – степень кинетики десорбции,  $v_k$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_d$  – энергия десорбции. В случае линейного нагрева, известны аналитические выражения для  $v_k$  и  $E_d$ , которые зависят от степени десорбции, скорости нагрева и характеристик термодесорбционного пика – температуры максимума  $T_m$  и максимального значения потока  $j_m$ . При десорбции 1-го порядка характерен несимметричный пик и  $T_m$  не зависит от начальной концентрации, а для десорбции 2-го порядка – симметричный пик и есть зависимость  $T_m$  от начальной концентрации. Поэтому при анализе экспериментальных дан-

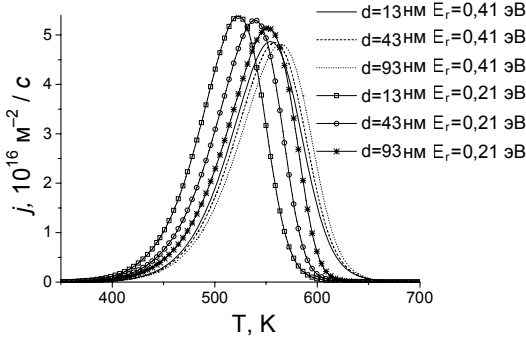


Рис. 10. Зависимость термодесорбционных профилей от глубины внедрения для разных значений  $E_b$ ,  $a = 2 \text{ K/c}$ ,  $n_{\max} = 0,01n_a$

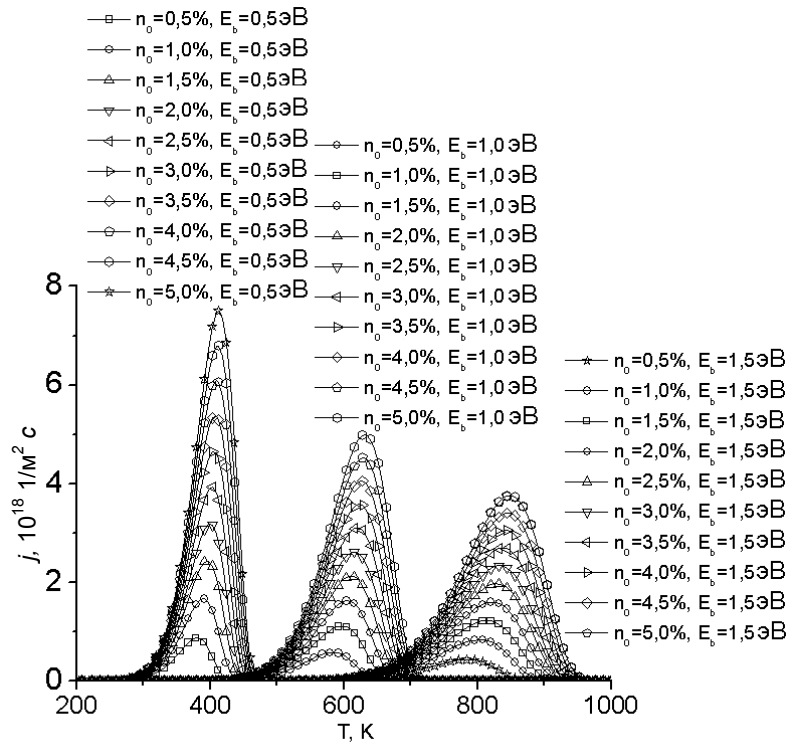


Рис. 11. Термодесорбционные профили в зависимости от концентрации ловушек для различных значений энергии связи с ловушкой от  $T_0 = 70 \text{ K}$  со скоростью  $a = 2 \text{ K/c}$

ных выбор степени кинетики делают на основании формы пика или поведении ТДС профилей при различных начальных концентрациях. Данная методика имеет свои преимущества, в частности простоту применения, но в случае десорбции водорода из металлов имеет ограниченное применение. Часто для оценки энергий связи водорода с дефектами применяется модель десорбции первого порядка. Она основана на предположении, что процессы диффузии и рекомбинации очень быстрые, так что водород, покидающий ловушки, не захватывается в ловушки повторно, быстро диффундирует, не задерживаясь в растворенном состоянии, и «моментально» десорбируется. Тогда десорбционный поток определяется исключительно вторым слагаемым в уравнении (2), которое пропорционально произведению  $n_t n_q$ . Это приводит к уравнению

$$\frac{dn_t}{dt} = -4\pi RD n_t n_q.$$

Поскольку  $D = D_0 \exp(-E_d / kT)$ , то

$$\begin{aligned} \frac{dn_t}{dt} &= -4\pi RD_0 \exp\left(-\frac{E_d + E_b}{kT}\right) 2n_a n_t = \\ &= 8\pi RD_0 \exp(-E_t / kT) n_t. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, в каждой точке пространства скорость изменения концентрации в дефектах пропорциональна концентрации, т. е. интегральная скорость десорбции пропорциональна интегральному количеству

атомов водорода в дефектах. Это условие и есть эквивалент десорбции 1-го порядка. В этой модели положение и форма кривой десорбции не зависят от начальной концентрации и начального профиля концентрации.

На рис. 12 представлено сравнение полной расчетной модели с моделью термодесорбции 1-го порядка, приведены нормированные на значение в точке максимума термодесорбционные профили для различных значений концентрации ловушек ( $E_t = 2 \text{ эВ}$ ) в интервале  $10^{-18}$ – $10^{-3}$  ат. %. Нормированные профили в модели десорбции первого порядка не зависят от концентрации, имеют одинаковую форму и максимум при  $T = 453 \text{ K}$ . Однако полная модель дает качественно другую картину: положение и ширина пика десорбции зависят от концентрации. Только при концентрациях менее  $10^{-11}$  % профили полной модели совпадают с профилями модели десорбции 1-го порядка. С увеличением концентрации пик смещается в сторону высоких температур. То есть применение «классического» приближения десорбции 1-го порядка возможно только при очень низких концентрациях ловушек. В большинстве экспериментов концентрация дефектов и водорода существенно больше, так что в большинстве случаев эта модель неприменима к реальным экспериментам.

Возвращаясь к уравнению (4) можно найти объяснение полученному результату. Действительно, приближение десорбции 1-го порядка получено из задачи диффузии с учетом ловушек и рекомбинацией на границе



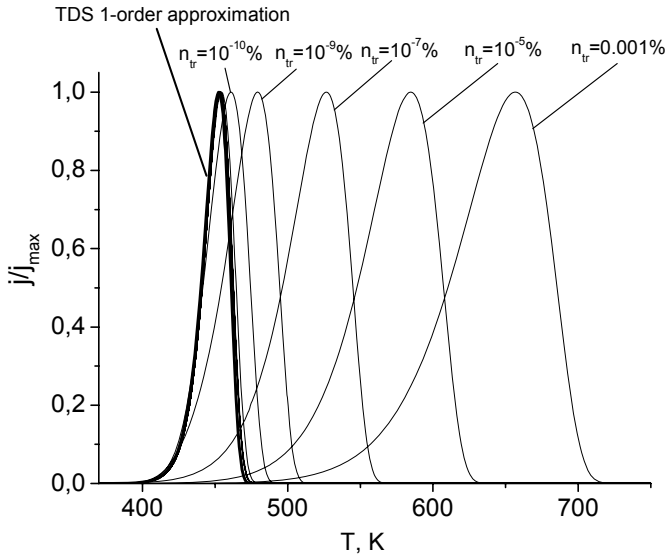


Рис. 12. Нормированные профили ТДС 1-го порядка и расчетной модели для ловушек с энергией 2 эВ и различных значений концентрации в интервале  $10^{-18}$ – $10^{-3}$  %,  $a = 2$  К/с

в предположении, что диффузия и рекомбинация быстрые, а также повторный захват отсутствует (или пренебрежимо мал). То есть в дифференциальном уравнении для концентрации водорода в ловушках принято, что

$$(n_{\text{traps}} - n_t)n \ll n_q n_t. \quad (5)$$

Это условие выполняется только при малых концентрациях ловушек (менее  $10^{-11}$  ат. % в приведенном примере), когда водород, покинувший ловушки, покидает образец быстрее, чем повторно захватывается в дефекты. Как следует из соотношения (5), существенное значение имеет также величина концентрации в растворе. Чем она меньше, тем меньше перезахват. То есть для выполнения условий модели десорбции первого порядка нужно также, чтобы атомы водорода быстро диффундировали из зоны внедрения. Возвращаясь к рис. 12, можно сказать, что именно множитель  $(n_{\text{traps}} - n_t)n - n_q n_t$  и определяет зависимость положения максимума термодесорбции профилей от концентрации ловушек в точной расчетной модели.

Пики десорбции 1-го порядка, имея максимум при меньших температурах, более узкие и соответственно более высокие.

На рис. 13 представлены зависимости температуры максимума термодесорбционных профилей от энергии освобождения из ловушек для различных значений концентрации ловушек. В области малых энергий (менее 0,5–0,8 эВ) десорбция лимитируется диффузией, поэтому  $T_{\text{max}}$  не зависит от  $E_t$  и равна температуре мак-

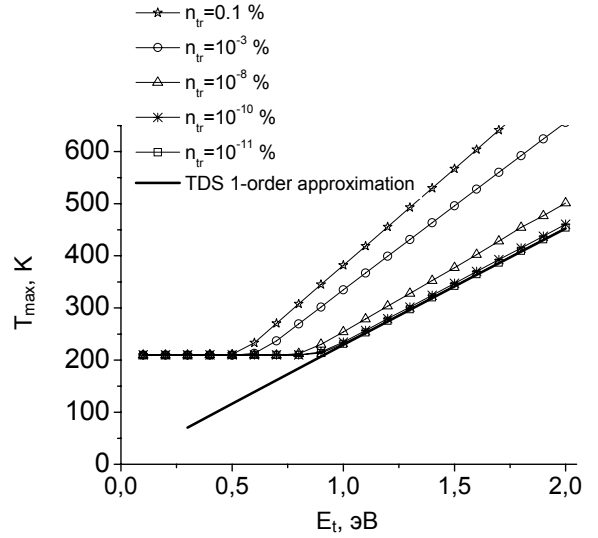


Рис. 13. Зависимости температуры в точке максимума термодесорбционного профиля в полной расчетной модели для различных значений концентрации ловушек и в модели десорбции 1-го порядка от энергии освобождения из ловушек

симула диффузионного пика  $T_{\text{max}} = 209$  К. Такое значение температуры максимума получается, если решать обычное уравнение диффузии без дефектов и с нулевыми граничными условиями. При высоких энергиях зависимость  $T_{\text{max}}(E_t)$  линейна. Если экстраполировать эту зависимость в область малых энергий, то она почти пересечет начало координат  $E_t = 0$ ,  $T_{\text{max}} = 0$ . Зависимости  $T_{\text{max}}(E_t)$  в приближении термодесорбции 1-го порядка при высоких концентрациях дефектов дает сильно заниженные температуры положения максимума. Только при низких концентрациях (меньше  $10^{-13}$  ат. %) расчеты по модели десорбции 1-го порядка совпадают с расчетами по полной модели в области высоких энергий (более 0,9 эВ).

Положение пика термодесорбции является показателем энергии активации освобождения из дефектов. Из рис. 13 видно, что использование модели десорбции первого порядка для определения энергии активации освобождения из дефектов по положению максимума пика термодесорбции вполне может привести к завышению энергии освобождения вдвое. Ошибка в определении энергии связи становится еще больше (например, если энергии освобождения определены как 0,9 и 1,9 эВ в двух моделях, а энергия активации для диффузии равна 0,4 эВ, то энергии связи получаются равными 0,5 и 1,5 эВ, т. е. различаются в 3 раза).

Примеры ограниченности применения методики термодесорбции анализа с использованием приближений десорбции можно найти и в других работах, в частности [21]. Для термодесорбции водорода из вольфрама оптимальное приближение к эксперименту достигалось при степени десорбции  $k = 1,5$ , что подтверждает влия-

ние всех факторов – диффузии, рекомбинации и ловушек на термодесорбцию.

### Заключение

В работе анализируется влияние различных факторов на форму и положение пика термодесорбции. Расчеты выполнены на примере десорбции водорода из вольфрама. Расчетная модель взаимодействия водорода с материалом учитывает влияние диффузии, рекомбинации и ловушек. Продемонстрированы переходы термодесорбции между различными режимами: лимитированными либо освобождением из дефектов, либо диффузией, либо рекомбинацией на поверхности.

Показано, что форма профиля торможения ионов слабо влияет на положение и форму термодесорбционного пика. Напротив, изменение толщины образца приводит к различным результатам. В частности, большая толщина образца приводит к сложным процессам перехода водорода между поверхностными областями и центральной частью образца, в результате термодесорбционный профиль имеет длинный спадающий хвост. Кроме того, изменение глубины внедрения профиля может приводить к смещению максимума термодесорбционного профиля, но эта зависимость существенно слабее, чем линейная.

Увеличение энергии связи с ловушками и также энергии активации рекомбинации приводит к увеличению температуры максимумов профилей. Важно, что одинаковые профили могут быть получены при различных парах значений  $E_b$  и  $E_r$ . Это означает, что корректный экспериментальный анализ должен включать оценку поверхностной рекомбинации.

В отличие от приближения десорбции 1-го порядка, при использовании полной расчетной модели увеличение концентрации водорода приводит к увеличению температуры максимума термодесорбционного профиля и уменьшению десорбционного потока. Кроме того, сравнение с результатами расчетов полной модели позволяет сделать вывод, что модель десорбции 1-го порядка применима в области очень малых концентраций ловушек. В иных случаях эта модель дает заниженные значения температуры максимума и неверную форму пика термодесорбции. Соответственно это может приводить к переоценке энергий связи с дефектами вдвое и больше.

### Список литературы

1. Wilson K. L., Baskes M. I. // *J. Nucl. Mater.* 1978. Vol. 74. P. 179–184.
2. Langley R. A., Blewer R. S., Roth J. // *J. Nucl. Mater.* 1978. Vol. 76 & 77. P. 313–321.
3. Ashida K., Ichimura K., Matsuyama M. and Watanabe K. // *J. Nucl. Mater.* 1984. Vol. 128 & 129. P. 792–797.
4. Lee J. Y., Lee S. M. // *Surf. Coat. Technol.* 1986. Vol. 28. P. 301–314.
5. Wilson K. L., Baskes M. I. // *J. Nucl. Mater.* 1978. Vol. 77–78. P. 291–297.
6. Turnbull A., Hutchings R. B., Ferriss D. H. // *Materials Science and Engineering.* 1997. Vol. A238 P. 317–328.
7. Baskes M. I., SAND 83–8231 (1983).
8. Wienhold P. et al. // *Jiil* 1825 (1983).
9. MBller W., IPP 9/44 (1983).
10. Longhurst G. R. // *Idaho National Laboratory, INEEL/EXT-04-02352.* 2004.
11. Van Veen A., Filius H. A., De Vries J., et al. // *J. Nucl. Mater.* 1988. Vol. 155–157. P. 1113.
12. Eleveld H., A. van Veen // *J. Nucl. Mater.* 1992. Vol. 191–194. P. 433.
13. Wang W., Roth J., Lindig S., Wu C.H. // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 299 P. 124.
14. Quastel A. D., Davis J. W., Haasz A. A., Macaulay-Newcombe R. G. // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 359. P. 8.
15. Abramov E., Eliezer D. // *Metall. Mater. Trans.* 1994. Vol. A 25. P. 949–959.
16. Macaulay-Newcombe R. G., Riehm M., Thompson D. A., Smeltzer W. W., Abramov E. // *Radic. Effects Def. Solids.* 1991. Vol. 117. P. 285–297.
17. McNabb H., Foster P. K. // *Trans. Metall. Soc.* 1963. AIME 227. P. 618.
18. Frauenfelder R. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1968. Vol. 6. P. 388
19. Anderl R. A., Holland D. F., Longhurst G. R. // *J. Nucl. Mater.* 1990. Vol. 176&177. P. 683.
20. Tomkova E. *Surface Science.* 1996. Vol. 351. P. 309–318.
21. Varava A. V. // *Vacuum.* 1993. Vol. 44, 9. P. 933–933.

Статья поступила в редакцию 14.04.2009