

05.3;11;12

О СТИМУЛЯЦИИ КОНТАКТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЛАБОГО ПОТОКА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

© А.Г.Липсон, Б.Ф.Лятов, Е.И.Саунин,
В.А.Кузнецов, И.И.Бардышев

В работе [1] было показано, что под действием ультраслабых потоков тепловых нейтронов ($\sim 10 \text{ н/см}^2 \cdot \text{с}$) в кристаллах с избытком упругой энергии (в процессе сегнетоэлектрического фазового перехода) возникают пластические деформации, выражающиеся в появлении макроскопических радиационных повреждений (микротрещин), и наблюдается увеличение поверхностного заряда сегнетоэлектрических образцов. Обнаруженный эффект должен проявляться также и в контактных процессах, в частности на поверхности металлов. Поскольку выделяемая при взаимодействии потока тепловых нейтронов с металлом энергия поверхностных пластических деформаций будет приводить к уменьшению работы выхода носителей заряда [2] (или понижению высоты потенциального барьера), то следует ожидать, что ряд контактных явлений (в том числе электроосаждение металлов на металлах) может протекать более интенсивно.

В настоящей работе мы покажем, что стимуляция электролиза с помощью слабых потоков тепловых нейтронов приводит к значительному усилению процесса электроосаждения вольфрама из водного электролита на поверхности медного катода.

Эксперименты по электроосаждению проводились в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при $T = 300 \text{ К}$. В качестве катода использовалась медная фольга (чистотой 99.9%) площадью $s = 4 \text{ см}^2$ и толщиной 200 мкм. Анодом служил Pt-электрод. Для проведения электроосаждения использовали водный электролит (150 мл) состава: W в виде аммиачной соли (38.4 г/л), цитрат натрия (150 г/л), который с помощью NH_4OH доводился до значения $\text{pH} = 8.8$. Плотность тока электроосаждения варьировалась в пределах 2–40 мА/см^2 . Время электролиза было во всех случаях фиксировано и составило $\tau = 6 \text{ ч}$. Для создания потока тепловых нейтронов использовали Cf^{252} -источник нейтронов интенсивностью $I = 2.5 \cdot 10^2 \text{ н/с}$ в

Масса осажденного вольфрама ($m(W)$) на поверхности медного катода в условиях различных значений фона тепловых нейтронов (I_n) и плотностей тока электролиза (j), время электролиза $\tau = 5$ ч

$j, \text{mA}/\text{cm}^2$	2.0	2.0	40.0	40.0
$I_n, \text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{с}$	0.1	20.0	0.1	20.0
$m(W), \text{mg}/\text{cm}^2$	0.00 ± 0.02	0.54 ± 0.01	1.35 ± 0.03	2.56 ± 0.05
$\Delta m, \text{mg}/\text{cm}^2$	0.54 ± 0.02		1.21 ± 0.06	

4л. С целью термализации испускаемого нейтронного потока электрохимическая ячейка и закрытый полиэтиленовой оболочкой (толщиной 2.5 см) Cf^{252} -источник, находящийся в свинцовой капсуле, размещали внутри пассивной защиты из полиэтиленовых блоков "neutrostop" (Co) толщиной 15 см. Измерения с нейтронным детектором [3] показали, что в используемой геометрии максимальная величина потока тепловых нейтронов, пересекающих поверхность катода со всех сторон, составляет $I_n = 20 \text{ н}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$. В отсутствие Cf^{252} -источника нейтронов значение I в 200 раз ниже и равно $I_0 = 0.1 \text{ н}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$, что соответствует уровню космического нейтронного фона [3].

Эксперименты в космическом нейтронном фоне чередовались с экспериментами в условиях повышенного фона тепловых нейтронов с Cf^{252} -источником при одном и том же значении плотности тока и времени электроосаждения.

Количественное определение вольфрама на поверхности Cu-катода проводили методом эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы с использованием последовательного спектрометра "Perklin-ELmer" Plasma-40. При этом аналитическое определение вольфрама осуществлялось после растворения катодов в азотной кислоте. Для оценки возможного уровня нейтронной активации медных образцов использовали γ -спектрометр, оснащенный чувствительным полупроводниковым детектором GEM-20180P (чистый германий) фирмы EG&G ORTEC с разрешением 1.87 кэВ по линии Co^{60} . Методика γ -измерений описана в работе [4].

Полученные данные по количеству осажденного вольфрама представлены в таблице. Как видно из таблицы, при малых значениях плотности тока ($j = 2 \text{ mA}/\text{cm}^2$) в отсутствие потока тепловых нейтронов (без источника) электроосаждения вольфрама на поверхности Cu-катода практически не наблюдается. В то же время в условиях воздействия на образец слабого потока тепловых нейтронов

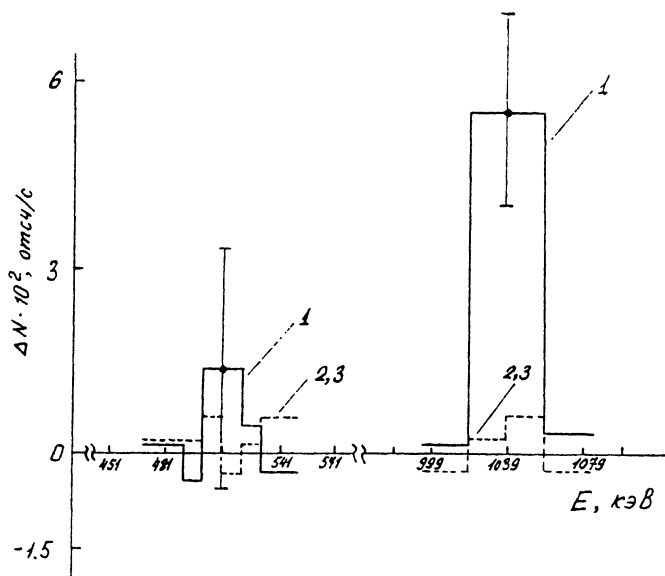


Рис. 1. Распределение счета γ -квантов в спектральных интервалах $E_1 = 511 \pm 10$ КэВ и $E_2 = 1039 \pm 20$ КэВ за вычетом естественного γ -фона установки: 1 — медный катод (образец 1), подвергавшийся облучению тепловыми нейтронами ($I_n = 20$ н/см² · с) в процессе электролиза ($j = 40$ мА/см², $\tau = 6$ ч); 2 — медный катод (образец 2), подвергавшийся электролизу ($j = 40$ мА/см², $\tau = 6$ ч) в условиях космического нейтронного фона (без источника); 3 — медный катод (образец 3), подвергавшийся облучению в течение $\tau = 6$ ч тепловыми нейтронами ($I_n = 20$ н/см² · с) в отсутствие электролиза.

$I_n = 20$ н/см² · с в аналогичном эксперименте на поверхности меди образуется тонкая пленка вольфрама темно-серого цвета. При увеличении плотности тока электролиза до значений $j = 40$ мА/см² тонкая пленка вольфрама с цветами побежалости образуется на поверхности медного катода уже в условиях космического фона. В аналогичных условиях электролиза с использованием потока тепловых нейтронов от Cf^{252} -источника количество осажденного вольфрама увеличивается почти в 2 раза; при этом покрытие приобретает компактный вид. Отметим также, что после электролиза образцы оказываются сильно деформированными.

Таким образом, при облучении Си-катода слабым потоком тепловых нейтронов ($I_n = 20$ н/см² · с) наблюдается эффект стимуляции электроосаждения вольфрама из водного электролита на поверхности меди. Гамма-

спектрометрические исследования катодов в послеэлектролизный период показали, что для катодов, облученных в процессе электролиза потоком тепловых нейтронов от Cf^{252} -источника (образец 1), наблюдается узкий максимум в области 1.039 МэВ (шириной 40 кэВ) (рис. 1, кривая 1), который отсутствует для Cu-катодов, подвергавшихся электролизу в условиях космического фона (образец 2) или облученных потоком тепловых нейтронов ($\tau = 6$ ч) в отсутствие электролиза (образец 3) (рис. 1, кривые 2, 3). С учетом геометрической эффективности γ -детектора ($\varepsilon = 3 \cdot 10^{-3}$) величина эффекта в области 1.04 МэВ для образцов 1 за вычетом контрольных измерений (с образцами 2 или 3) составила $n_\gamma = 18.0 \pm 5.4 \gamma/\text{с}$. Отметим, что слабое превышение над фоном для образцов 1 наблюдалось также в окрестности аннигиляционного пика $E_m = 511$ кэВ, однако из-за высокого уровня фона в этом интервале оно было не достоверным и составило $\Delta N = (1.4 \pm 2.0) \cdot 10^{-2}$ отсч/с (рис. 1, кривая 1). Обнаруженный узкий максимум γ -счета в окрестности $E = 1.039$ МэВ указывает на возможность образования в образцах меди, подвергнутых одновременно электролизу и облучению тепловыми нейтронами, изотопов Cu^{66} с периодом полураспада $T_{1/2} = 5.1$ мин. В то же время однозначные данные, свидетельствующие об образовании других изотопов меди, например Cu^{64} (интенсивность аннигиляционной линии 38%, $T_{1/2} = 12.7$ ч), получены не были.

Рассмотрим возможные причины стимулирования электроосаждения вольфрама на поверхности меди при использовании потока тепловых нейтронов от Cf^{252} -источника. Очевидно, что использование источника нейтронов каким-то образом стимулирует перенос электронов от меди к ионам W^{6+} (и более низкой валентности) так, что происходит эффективное увеличение электронного сродства W или понижение поверхностного энергетического барьера Cu. Это приводит к тому, что процесс полного восстановления ионов вольфрама на поверхности меди проходит более эффективно, чем в условиях космического нейтронного фона. В результате уже при малых плотностях тока электроосаждения на меди может образовываться компактное W-покрытие.

Прежде всего отметим, что прямой захват тепловых нейтронов медью и облучение катода γ -квантами деления ($E_\gamma = 662$ кэВ) Cf^{252} (интенсивность которых не превышала $\sim 12 \gamma/\text{см}^2 \cdot \text{с}$) не могут дать сколько-либо существенного вклада в изменение состояния поверхности меди. Действительно, простой расчет с учетом среднего сечения захвата тепловых нейтронов медью показывает, что количество образованных ядер Cu^{64} и Cu^{66} за время электролиза $\tau = 6$ ч

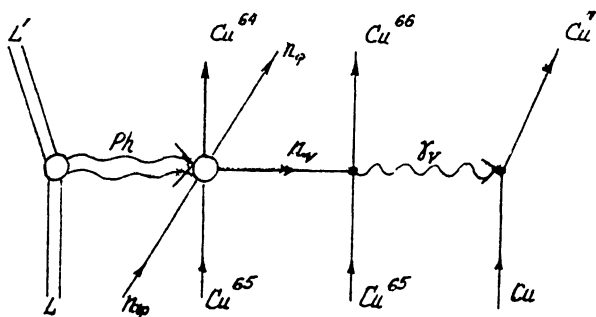


Рис. 2. Фейнмановская диаграмма предполагаемого полумкогерентного процесса расщепления ядра меди и захвата виртуального нейтрона (n_ν) по схеме $\text{Cu}^{65} + n \rightarrow \text{Cu}^{66} + \gamma_\nu$ (7.1 МэВ) (где γ -квант, обеспечивающий трансформацию упругой энергии решетки ($L \rightarrow L'$) в энергию пластических деформаций ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}'$) на поверхности катода); ($n_\phi \rightarrow n'_\phi$) — фоновый тепловой нейтрон, “катализирующий” процессы расщепления ядер меди и захвата виртуального нейтрона; Ph — когерентное многофононное возбуждение.

не превышает $\sim 100-200$ ядер/образец, что обеспечивает не более 10^{-6} эВ/атом дополнительной энергии в поверхностном слое меди. Аналогично прохождение γ -излучения деления через катод не может обеспечить более 10^{-4} эВ/атом монослоя. Последнее значение по крайней мере на 2 порядка ниже необходимой величины, которая позволила бы объяснить наблюдаемое увеличение эффекта электроосаждения. Поэтому причину эффекта стимуляции осаждения вольфрама на меди следует искать во взаимодействии потока тепловых нейтронов с решеткой меди в существенно неравновесных условиях, привносимых процессом электролиза (наличие упругих и пластических деформаций катода), поскольку при прямом взаимодействии потока I_n с медью через катод может быть перенесена энергия не более 10^4 эВ за $\tau = 6$ ч.

Можно предположить, что энергия, необходимая для понижения поверхностного барьера меди, выделяется в процессе безызлучательного захвата ядрами Cu^{65} виртуальных нейтронов — продуктов расщепления ядер Cu^{63} и Cu^{65} в решетке меди (нейтронный эффект Мессбауэра [5]), который катализируется тепловыми нейтронами внешнего фона [6]. При этом расщепление ядер-доноров Cu происходит в процессе взаимодействия их с когерентными многофононными возбуждениями, генерируемыми в медном катоде в условиях упругих деформаций при электролизе (рис. 2) [6,7]. Образующийся при захвате нейтрона избыток энергии в ядре

Cu^{66} (7.1 МэВ) может выделяться на решетку в виде виртуальных γ -квантов (пластическая деформация) либо в виде фононов (разогрев). Оба эти процесса будут приводить к эффективному понижению работы выхода электронов из меди [2], а после образования монослоя вольфрама также и из вольфрама. Фактически это означает, что при снижении поверхностного барьера φ_x величина плотности тока ричардсоновской эмиссии j_R будет расти (при $T = 300$ К). В этой связи увеличение выхода электроосаждения вольфрама на 85% (см. таблицу) при облучении потоком тепловых нейтронов эквивалентно соответствующему увеличению плотности тока термоэлектронной эмиссии, определяемой уравнением Ричардсона-Дэшмена:

$$j_R = A_0 T^2 \exp(-e\varphi_x/kT), \quad (1)$$

где A_0 — постоянная Зоммерфельда, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана. При φ_x , лежащем в пределах 4.0–5.0 эВ (интервал значений φ для Cu и W), и $T = 300$ К для увеличения j_R на 85% в процессе облучения тепловыми нейтронами значение φ_x должно понизиться на величину $\Delta\varphi \simeq 0.011$ эВ. Или, что в данном случае эквивалентно, при $\varphi_x = \text{const}$ температура катода, согласно (1), должна повыситься на величину $\Delta T \simeq 0.8$ К. Расчет показывает, что для того, чтобы обеспечить в среднем повышение энергии монослоя меди и слоя вольфрама массой $1.22 \cdot 10^{-5}$ г/см² (см. таблицу) на величину 0.011 эВ, к системе необходимо подвести энергию $W_s = 4.25 \cdot 10^{14}$ эВ/см². С учетом данных по γ -эмиссии (рис. 2) скорость образования атомов изотопа Cu^{66} при электролизе и одновременном облучении тепловыми нейтронами составляла величину $N = 1.5 \cdot 10^3$ атомов Cu^{66} /с. Поэтому энергия, которая выделилась бы на решетку в процессе, изображенном на рис. 2 за $\tau = 6$ ч, должна равняться $W_n = 2.5 \cdot 10^{14}$ эВ, что близко в пределах ошибки измерений к величине избыточной энергии W_s , необходимой для понижения поверхностного барьера на катоде и создания компактного вольфрамового покрытия.

Таким образом, использование слабых потоков тепловых нейтронов с целью стимуляции контактных электронных процессов (включая осаждение вольфрама на меди) приводит к заметному уменьшению поверхностного барьера в результате эффективной трансформации упругой энергии, запасенной в образце, в поверхностную энергию электронной подсистемы металла.

Для получения более полной информации о роли слабых потоков тепловых нейтронов в контактных явлениях необходимы дальнейшие исследования, в том числе более строгие доказательства наличия ядерных трансмутаций.

Список литературы

- [1] Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 62. В. 10. С. 805-810.
- [2] Молоцкий М.И. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 6. С. 1651-1656.
- [3] Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 24. С. 25-31.
- [4] Липсон А.Г., Бардышев И.И., Саков Д.М. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 23. С. 53-59.
- [5] Kozima H. // Nuovo Cim. 1994. V. A 27. P. 1781-1788.
- [6] Липсон А.Г., Саунин Е.И., Ушаков С.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 23. С. 19-25.
- [7] Hagelstein P.L. // Trans. Fusion Tech. 1994. V. 26 (4T). P. 461-478.

Институт физической химии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
20 мая 1996 г.