

02;11;12

Образование гетерогенных молекул на поверхности металлов в смеси газов протия и дейтерия

© А.А. Писарев, П.О. Кокурин, Ю.В. Борисюк

Московский инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию 8 июня 1998 г.

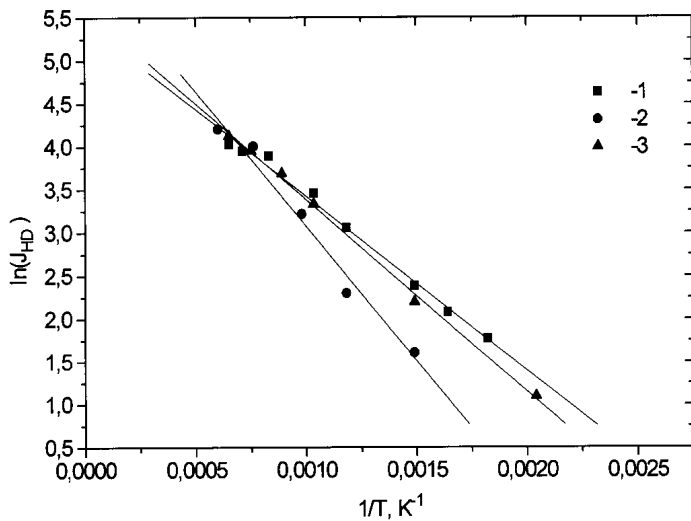
Исследовано образование смешанных молекул изотопов водорода на поверхности вольфрама. Предложен оригинальный метод для определения энергии активации хемосорбции по скорости десорбции гетерогенных молекул.

Поведение водорода в твердом теле представляет интерес для многих технологических применений, включая ядерный синтез и водородную энергетику. Работа одновременно с какими-либо двумя изотопами водорода часто сопровождается изотопным смешиванием, и это может вызвать ряд проблем при анализе динамики сорбционных и десорбционных процессов. Образование молекул HD при облучении твердых тел ионами дейтерия, дейтериевой плазмы и надтепловыми атомами наблюдалось, к примеру, в [1–8].

В данной работе изучалось образование молекул HD при взаимодействии металла (здесь вольфрама) с газообразным водородом в смеси газов H_2 и D_2 .

Эксперимент проводился в безмасленном вакууме с высоким содержанием H_2 и контролируемым напуском небольшого количества D_2 . Парциальное давление HD измерялось магнитным масс-спектрометром с высокой чувствительностью.

Экспериментально было обнаружено, что при увеличении температуры вольфрама сигнал HD, измеряемый в вакуумной камере вокруг образца, возрастает. На рисунке показана зависимость логарифма сигнала HD от обратной температуры для одного и того же образца, но с различной предысторией. Первая серия была выполнена с образцом, который был прогрет до 1500 К перед измерениями. Вторая серия — с образцом, выдержанным в плохом вакууме при повышенном давлении в смеси газов H_2 и D_2 , а третья — с образцом, отоженным после



первых двух серий. Видно, что количество образующегося HD зависит от подготовки образца, в том числе от термообработки, и вакуумных условий. Это может свидетельствовать о том, что состояние поверхности влияет на изотопное смешивание. Таким образом, можно ожидать, что в экспериментах, где основной измеряемой величиной является скорость десорбции (эксперименты по ионному внедрению, рециклингу, проницаемости, термодесорбции и т.д.), вклад изотопного смешивания может меняться от эксперимента к эксперименту, и это может действительно создавать трудности в интерпретации экспериментальных данных, что обсуждалось, в частности, в [7].

Для описания экспериментов можно использовать модель, основанную на подходе, использовавшемся в [9] для описания накопления газа на поверхности и в объеме твердого тела. Упрощая эту модель для рассматриваемой задачи, будем считать, что в условиях эксперимента на поверхности металла достигается равновесие между потоком частиц из газа в хемосорбированное состояние на поверхности и десорбцией из него, а также между потоками частиц с поверхности в объем твердого тела и обратно. Будем также считать, что степень заполнения поверхности мала. В этом случае баланс потоков атомов дейтерия и

протия запишется следующим образом:

$$kI_{0D} = Kc_D^2 + \frac{1}{2}Kc_Hc_D,$$

$$kI_{0H} = Kc_H^2 + \frac{1}{2}Kc_Hc_D.$$

Здесь члены в левой части — потоки атомов дейтерия и протия из газа на поверхность, где I_0 — потоки молекул из газа, k — коэффициент диссоциации молекул. Правые части — потоки десорбирующихся молекул HD, H₂ и D₂, где c_H , c_D — концентрации атомов H и D на поверхности, а K — коэффициент рекомбинации атомов в молекулу.

Путем несложных вычислений с учетом того, что остаточное давление водорода много больше остаточного давления дейтерия $I_{0H} \gg I_{0D}$ и с учетом формулы для k :

$$k(T) = k_0 \exp(-2E_c/kT),$$

где E_c — энергия активации диссоциативной хемосорбции, получим выражение для потока молекул HD:

$$J_{HD} = (k_0I_{0D}^2/128I_{0H}) \exp(-E_c/kT).$$

Из рисунка видно, что экспериментальные данные действительно хорошо описываются экспоненциальными зависимостями, из которых можно определить величину E_c .

Как оказалось, в эксперименте со слабопрогретым образцом энергия активации $E_c = 0.092$ eV (не показано на рисунке), а после его прогрева до высоких температур и, следовательно, очистки поверхности образца величина E_c несколько уменьшается до $E_c = 0.088$ eV (серия 2 на рис. 1). Затем, после вторичного загрязнения образца примесями, E_c возрастает до уровня $E_c = 0.135$ eV (серия 2), а после многократных прогревов опять возвращается на уровень, близкий к первоначальному $E_c = 0.096$ eV (серия 3). Такое поведение E_c хорошо согласуется с представлениями об активации и пассивации поверхности.

Описанная процедура определения E_c легко может быть использована в экспериментах по взаимодействию газа, надтепловых атомов, быстрых ионов и плазмы с твердым телом, для вычисления коэффициента рекомбинации атомов в молекулу применительно к конкретным экспериментальным условиям.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (Грант 96-02-18706).

Список литературы

- [1] *Braun M., Emmoth B.* // J. Nucl. Mater. 1984. V. 657. P. 128–129.
- [2] *Wilson K.L., Hsu W.L.* // J. Nucl. Mater. 1987. V. 121. P. 145–147.
- [3] *Longhurst C.R., Anderl R.A., Struttman D.A.* // J. Nucl. Mater. 1986. V. 229. P. 141–143.
- [4] *Macaulay-Newcombe R.G., Thompson D.A.* // J. Nucl. Mater. 1994. V. 942. P. 212–215.
- [5] *Chiu S., Haasz A.A.* // J. Nucl. Mater. 1994. V. 34. P. 210.
- [6] *Cetier Ph., Charuau J., Belot Y.* et al. // Fus. Technol. 1995. V. 28. N 3. P. 1148.
- [7] *Pisarev A.A., Varava A.V., Zhdanov S.K.* // J. Nucl. Mater. 1995. V. 926. P. 220–222.
- [8] *Eilmsteiner G., Walkner W., Winkler A.* // Surf. Sci. 1996. V. 352–354. P. 263–267.
- [9] *Pisarev A.A., Ogorodnikova O.V.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 248. P. 52–59.