

02;05;12

## Метод концентрационных импульсов для исследования транспорта водорода в твердых телах

© И.Е. Габис

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 19 ноября 1996 г. В окончательной редакции 16 октября 1997 г.)

Метод концентрационных импульсов предназначен для исследования кинетики транспорта водорода в сложных диффузионных системах и позволяет выбирать наиболее вероятную модель переноса, определять константы скоростей процессов, влияющих на кинетику, например, диффузии, адсорбции и десорбции, захвата в ловушки и т.п. Описываются идея метода, его экспериментальная реализация и процедура обработки результатов, приводящая к выбору модели и определению искомым констант скоростей.

### Введение

В последних исследованиях транспорта водорода в твердых телах при распространении сферы интересов на  $d$ -металлы с заполненной  $d$ -оболочкой (Cu, Ag, Au),  $s$ - и  $p$ -металлы, а также полупроводниковые материалы, одной из главных решаемых задач стало определение механизмов переноса водорода. Проблема заключается в сложности этих процессов, состоящих из нескольких последовательных или параллельных стадий, скорости которых в той или иной мере влияют на кинетику транспорта. Очевидный интерес представляет экспериментальное определение как можно большего числа физических параметров. Дальнейшее продвижение в этом направлении без новых методических разработок представляется проблематичным.

Излагаемый подход позволяет определять наиболее вероятную феноменологическую модель переноса и получать информацию о нескольких процессах, влияющих на кинетику. Определяемыми параметрами могут быть коэффициенты диффузии водорода, параметры адсорбционно-десорбционных процессов, константы скорости захвата водорода в ловушки и высвобождения из них и т.п.

Описываемый ниже метод концентрационных импульсов (МКИ) развивался в течение восьми лет. В частности, с его помощью проведены исследования переноса водорода в серебре [1,2], а также тонких пленках оксида никеля [3], графита [4] и аморфного кремния [5], нанесенных на никелевую мембрану. Три последние работы иллюстрируют возможности методики для исследования полупроводников. Прямое применение метода водородопроницаемости здесь проблематично из-за сложности изготовления достаточно тонкой вакуумноплотной перегородки из полупроводниковых материалов, работающих при термических нагрузках.

При разработке процедуры, приводящей к выбору одной наиболее вероятной модели из нескольких возможных и определению входящих в нее кинетических параметров (коэффициента диффузии, констант скоростей взаимодействия с ловушками, константы скорости

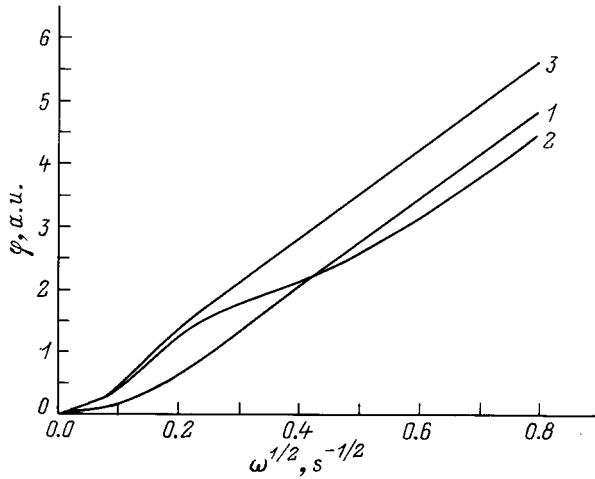
десорбции и т.п.), встает несколько проблем. Одна из них заключается в постановке эксперимента, чувствительного к механизму переноса водорода и приводящего к регистрации такой зависимости, которая является хорошо обусловленной функцией этих параметров. Другая состоит в том, чтобы установить достаточное количество соотношений, связывающих в явной форме эти параметры с экспериментальными данными для построения вычислительного алгоритма.

МКИ включает в себя методику проведения экспериментов; банк возможных феноменологических моделей переноса с решениями соответствующих граничных задач; пакет программ для выбора модели и определения кинетических параметров; экспериментальную аппаратуру, управляемую ЭВМ, и программы реального времени, обеспечивающие проведение эксперимента.

### Идея метода

Рассмотрим плоскую мембрану, в приповерхностной области объема которой, примыкающей к одной из ее сторон (ниже она называется входной), созданы синусоидальные колебания концентрации водорода, а противоположная выходная сторона обращена в вакуум. Через некоторое время устанавливается проникающий сквозной поток, также осциллирующий, но задержанный по фазе. При изменении частоты колебаний концентрации  $\omega$  изменяется фаза  $\phi$  проникающего потока. Зондируя мембрану волнами разных частот  $\omega_j$ , можно определить фазочастотную характеристику (ФЧХ) проникающего потока.

Форма ФЧХ сильно зависит от механизма переноса водорода. Для иллюстрации этого на рис. 1 приведены три модельных ФЧХ. В классическом случае фиковской диффузии по гомогенной мембране (кривая 1) ФЧХ зависит от коэффициента диффузии  $D$  и толщины  $l$ . Для диффузии, сопровождаемой обратным захватом в ловушки (кривая 2), — также и от констант скоростей захвата диффузанта  $k_t$  и его высвобождения  $k_d$ . Кривая 3 иллюстрирует модель проникновения с низкой скоростью



**Рис. 1.** Фазочастотные характеристики: 1 —  $l^2/D = 100 \text{ с}^{-1}$ ; 2 —  $l^2/D = 100 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_r = 0.15 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_d = 0.1 \text{ с}^{-1}$ ; 3 —  $l^2/D = 100 \text{ с}^{-1}$ ,  $\beta = 0.1$ .

десорбции водорода на выходной стороне мембраны,  $b$  — степень влияния поверхности. Граничные задачи, соответствующие этим моделям, описаны в Приложении.

Совокупность решений граничных задач, представляющих возможные механизмы транспорта водорода, составляет банк моделей. Он состоит из модельных ФЧХ вида  $\phi_M = f(\omega, G)$ , где  $G$  — вектор кинетических параметров. Например, для модели диффузии с обратимым захватом (рис. 1, кривая 2)  $G = \{l^2/D, k_r, k_d\}$ .

Для каждой из возможных моделей транспорта водорода экспериментальная ФЧХ аппроксимируется теоретической за счет вариации соответствующего вектора  $G$ . Предпочтение отдается той модели, которая дает более удачное согласие с экспериментом, чем другие. Измеренными значениями определяемых параметров являются компоненты вектора  $G$ , реализующие наилучшее совпадение.

## Процедура получения экспериментальных ФЧХ

Идея синусоидальной волны концентрации водорода впервые опубликована в работе [6], в которой коэффициент классической диффузии водорода определялся по запаздыванию фазы колебаний проникающего потока. Гармонические колебания давления водорода возле входной стороны мембраны были реализованы за счет движения поршня. В наших первых экспериментах [7] для определения ФЧХ также использовались синусоидальные колебания давления в газовой фазе, но уже созданные управляемой от ЭВМ системой напуска водорода. Однако проведение эксперимента только на одной частоте позволяет получать лишь эффективные значения коэффициента диффузии, а использование набора частот делает исследование неоправданно трудоемким. Позже в

работе [1] реализован гораздо более эффективный способ, который дает возможность в одном опыте получить сразу всю ФЧХ, — импульсный.

Эксперименты проводились в автоматизированном экспериментальном комплексе, подробно описанном в [8]. Образец представляет собой плоскую мембрану толщиной  $l$ ,  $x \in [0, l]$ . Концентрация растворенного возле ее входной ( $x = l$ ) стороны водорода изменяется в виде прямоугольных импульсов со скважностью 2 (меандр), которые можно представить рядом Фурье по нечетным гармоникам несущей частоты  $\omega_0$

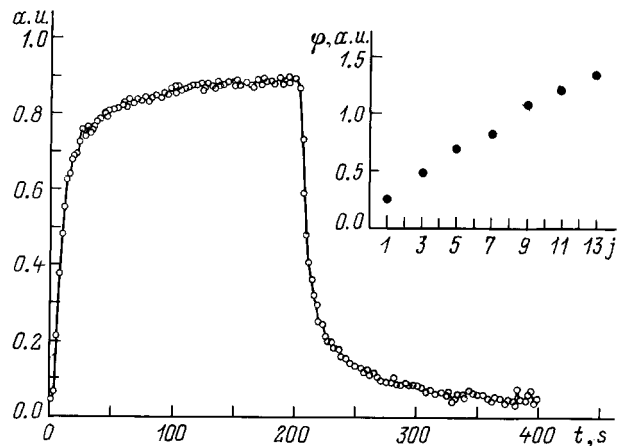
$$C(t, l) = \frac{A_0}{2} + \sum_{j=1,3,\dots,\infty} A_j \sin(j\omega_0 t) = \sum_{j=0,\pm 1,\pm 3,\dots,\pm \infty} \frac{A_j}{2} \exp[i(j\omega_0 t - \pi/2)], \quad (1)$$

где  $i$  — минимальная единица.

Вещественные амплитуды  $A_j$  обратнопропорциональны номеру гармоники  $A_j = A_1/j$ . Если, как это происходит в большинстве случаев, процессы транспорта по объему металла линейны, то колебания концентрации разных гармоник, не воздействуя друг на друга, распространяются в толще мембраны и, достигнув выходной стороны, формируют проникающий поток характерной формы. После прохождения переходных процессов последний также изменяется по периодическому закону и представляется рядом

$$J = \sum_{j=0,\pm 1,\pm 3,\dots,\pm \infty} B_j \exp[i(j\omega_0 t) - \pi/2]. \quad (2)$$

Для примера на рис. 2 приведена одна из экспериментальных кривых, полученных при исследовании серебра [2], на вставке вверху справа приведена ФЧХ. Периодичность зондирующего сигнала дает возможность накопления информации, что позволяет свести до приемлемой величины шумы, влияющие на получаемый результат. Кинетическая кривая на рис. 2 получена суммированием информации в течение 17 периодов после прохождения переходных процессов.



**Рис. 2.** Экспериментальная кривая и ее ФЧХ.

Вообще говоря, для реализации МКИ подошел бы любой периодический закон изменения концентрации водорода, например, треугольные импульсы. Проще, однако, получить импульсы с плоской вершиной. Как правило, вероятность диссоциативной адсорбции молекулы водорода на металлах ниже, чем атомов или ионов (см., например, [9]). Поэтому, включая и выключая через равные промежутки времени под управлением ЭВМ диссоциатор (у нас раскаленная вольфрамовая нить) или источник ионов (тлеющий разряд), можно получить нужные импульсы потока адсорбции, которому, как правило, соответствует меандр концентрации диффузанта  $C(t, l)$ . При высокой скорости диффузионного переноса водорода по величине с потоком адсорбции, импульсы концентрации вблизи входной стороны не будут прямоугольными, однако при адекватной граничной задаче никаких дополнительных проблем не возникает.

Появление четных гармоник в спектре проникающего потока позволяет сделать заключение о нелинейности некоторых из реакций, составляющих процесс переноса водорода. Проблемы четных гармоник, возникающие в нелинейных системах, обсуждаются в разделе "Банк моделей".

Коэффициенты Фурье  $B_j$  потока  $J$  можно представить в виде

$$B_j = A_j Z_j, \quad j = 1, \pm 3, \dots, \pm \infty, \quad (3)$$

где  $Z_j$  — комплексные коэффициенты, частотная зависимость фазы которых  $\phi_j = \arg(Z_j)$  дает фазовую ( $j\omega_0, \phi_j$ ) экспериментальную характеристику мембраны; значащими являются  $N = 15-25$  первых гармоник в зависимости от качества экспериментальной МКИ кривой.

## Выбор модели и определение констант скоростей

Полученная экспериментальная зависимость  $Z_j$  аппроксимируется несколькими моделями, претендующими на адекватное описание конкретного эксперимента, представленными в виде зависимости фазы модельного коэффициента передачи  $Z_M$  от частоты  $\omega$  и вектора параметров  $G$ :  $\phi_M(\omega, G) = \arg[Z_M(\omega)]$ . Аппроксимация проводится в рамках стандартного метода наименьших квадратов

$$\sum_{j=1}^N h_j [\phi_j - \phi_M(j\omega_0, G)]^2 \rightarrow \min, \quad (4)$$

где для каждой из возможных моделей варьируемыми аргументами являются компоненты вектора  $G$ .

Весовой коэффициент  $h_j = 1/j$  учитывает уменьшение точности определения  $\phi_j$  с увеличением номера гармоники  $j$ . После выбора модели результатами эксперимента являются значения компонентов  $G$ , реализующие наилучшее совпадение экспериментальной и модельной ФЧХ.

## Банк моделей

В процессе использования МКИ сформировался банк физически обоснованных моделей переноса водорода, состоящий из граничных задач с решениями. Таблица дает представление о совокупности рассмотренных диффузионных задач. В Приложении для иллюстрации хода получения решения приводятся три простые модели (рис. 1): классической фиковской диффузии с граничными условиями I рода, которая описывает проникновение водорода при высоких температуре и давлении напуска водорода через достаточно толстую мембрану из  $d$ -переходного металла (например, никеля); диффузии с обратимым захватом в ловушки неограниченной емкости; модель проникновения с низкой скоростью десорбции на выходной стороне мембраны. Последняя модель дает пример ситуации, приводящей к появлению четных гармоник, и вероятно, если на выходную сторону металлической мембраны нанесен тонкий слой вещества, не представляющий диффузионного сопротивления водороду, но затрудняющий его перенос из раствора в вакуум с ассоциацией в молекулу. Примеры более сложных моделей, возникающих при анализе конкретных экспериментальных данных, описаны в [1-5].

| Диффузия   | Граничные условия                                   |
|--|---|
| Фиковская  | I рода  |
| С захватом в ловушки   | Низкие скорости адсорбции и десорбции               |
| По параллельным каналам<br>В двухслойной мембране<br>По границам зерен | Рекомбинация в молекулу при переходе из слоя в слой |
| В атомарной и молекулярной форме                                       | Затрудненный переход из слоя в слой                 |

Для того чтобы получить весь спектр решений, соответствующий спектру входной концентрации (1), достаточно получить выражение для проникающего потока для произвольной частоты  $\omega$ . Переходные процессы не рассматриваются, все задачи решаются для режима установившихся колебаний в приближении малых поверхностных концентраций водорода, что вполне оправдано, так как МКИ эксперименты проводятся при повышенных температурах. Значком  $\wedge$  обозначены стационарные (не зависящие от времени) величины, а значком  $\Delta$  — амплитуды колебаний.

Для нелинейных граничных задач возникает проблема появления четных гармоник, наблюдаемых также и в эксперименте. Она разрешается за счет установления малой амплитуды осциллирующей части проникающего потока по сравнению с его стационарной составляющей. Изменять амплитуду в эксперименте можно варьируя ток накала диссоциатора водорода или тлеющего

разряда. При условии

$$\Delta C(x) \ll \hat{C}(x), \quad x \in [0, l], \quad (5)$$

квадратичными членами порядка величины  $O(\Delta C^2)$  можно пренебречь по сравнению с  $O(\hat{C}^2)$  и граничная задача линеаризуется.

## Критерии сходимости

Проблемы сходимости и выбора решения были исследованы за счет компьютерного построения экспериментальных кривых и их обработки при помощи рабочих программ. Окончательным критерием выбора одной модели из нескольких является невязка между экспериментальной и модельной кинетическими кривыми. Последние восстанавливались путем обратного фурье-разложения после проведения процедуры минимизации невязки фаз (4) для каждой из возможных моделей.

Отсутствие сходимости, выражающееся в том, что один или несколько из варьируемых параметров имеют тенденцию к неограниченному росту или уменьшению, как правило, свидетельствует о неадекватности кандидатной модели. Более сложный случай, когда процедура поиска минимума приводит к конечным компонентам варьируемого вектора, однако разность между экспериментальной кинетической кривой и модельной, полученной в результате обратного фурье-разложения, носит периодический характер и может в свою очередь быть разложенной в воспроизводимый ряд Фурье, также говорит о том, что полной адекватности модели нет и необходимо ее уточнение.

Еще один критерий адекватности модели доступен при исследовании слоев (например, полупроводниковых, как в [3–5]) на металлической подложке. При этом предварительно исследуется только подложка без покрытия. Затем для мембраны с покрытием во всех граничных задачах, использующихся для обработки результатов, коэффициент диффузии водорода в подложке считается неизвестной величиной и также подлежит определению. Несоответствие получаемого таким образом коэффициента диффузии водорода в металле истинному говорит о неадекватности модели.

## Приложение

1. Классическая модель. Перенос идет в соответствии с диффузионным уравнением Фика

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(x, t), \quad x \in [0, l], \quad (6)$$

и граничными условиями I рода: на входной стороне мембраны концентрация гармонически изменяется с ча-

стотой  $\omega$

$$C(l, t) = \hat{C}(l) + \frac{\Delta C_l}{2} \left\{ \exp \left[ i \left( \omega t - \frac{\pi}{2} \right) \right] + \exp \left[ -i \left( \omega t - \frac{\pi}{2} \right) \right] \right\}, \quad (7)$$

на выходной равна нулю

$$C(0, t) = 0. \quad (8)$$

Концентрация, записанная в виде

$$C(x, t) = \hat{C}(x) + \frac{\Delta C(x)}{2} \exp \left[ i \left( \omega t - \frac{\pi}{2} \right) \right] + \frac{\Delta \bar{C}(x)}{2} \exp \left[ -i \left( \omega t - \frac{\pi}{2} \right) \right], \quad (9)$$

приводит к граничной задаче для амплитуды  $\Delta C(x)$

$$i\omega \Delta C = D \frac{d^2 \Delta C}{dx^2}, \quad x \in [0, l], \quad (10)$$

$$\Delta C(l) = \Delta C_l, \quad \Delta C(0) = 0. \quad (11), (12)$$

Из ее решения

$$\Delta C(x) = \frac{\Delta C_l \operatorname{sh} \sqrt{i\omega x^2/D}}{\operatorname{sh} \sqrt{i\omega l^2/D}} \quad (13)$$

получается выражение для амплитуды колебаний потока водорода

$$\Delta J = \frac{i\omega l \Delta C_l}{\sqrt{i\omega l^2/D} \operatorname{sh} \sqrt{i\omega l^2/D}}. \quad (14)$$

В этой модели вектор  $G$  аргументов модельного коэффициента передачи  $Z_M$  состоит из одного компонента  $g_1 = l^2/D$ .

2. Д и ф ф у з и я с о б р а т и м ы м з а х в а т о м. Диффузионное уравнение содержит члены, описывающие скорости захвата в ловушки  $k_t C$  и выхода из них  $k_d C_t$  с соответствующими константами скорости  $k_t$  и  $k_d$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_t C + k_d C_t, \quad x \in [0, l]. \quad (15)$$

Скорость изменения концентрации  $C_t$  водорода в ловушках равна

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = k_t C - k_d C_t, \quad x \in [0, l]. \quad (16)$$

Граничные условия I рода совпадают с (7), (8). Также и в классической модели, решение ищется в виде (9). Для амплитуды концентрации растворенного водорода имеем

$$i\omega^* \Delta C(x) = D \frac{d^2 \Delta C(x)}{dx^2}, \quad (17)$$

где

$$\omega^* = \omega \frac{k_t + k_d + i\omega}{k_d + i\omega}. \quad (18)$$

Уравнение (17) совпадает с (10), поэтому его решением будет выражение, аналогичное (13). Амплитуда колебаний потока равна

$$\Delta J = i\omega l \Delta C_l \sqrt{\frac{k_t + k_d + i\omega}{k_d + i\omega}} / \left( \sqrt{\frac{i\omega l^2}{D}} \times \operatorname{sh} \sqrt{\frac{i\omega l^2 (k_t + k_d + i\omega)}{D(k_d + i\omega)}} \right). \quad (19)$$

Компоненты вектора  $G$  представляют собой следующие константы скоростей переноса водорода:

$$g_1 = l^2/D, \quad g_2 = k_t, \quad g_3 = k_d. \quad (20)$$

3. Затрудненная десорбция на выходной стороне. Диффузионное уравнение и граничное условие на входной стороне совпадают с формулами (6) и (7) для классической модели. Граничное условие для выходной стороны записывается в виде баланса потоков диффузии и ассоциативного перехода из растворенного состояния в вакуум с константой скорости  $b^*$

$$b^* C^2(0, t) = D \frac{\partial C}{\partial x}(0, t). \quad (21)$$

Для решения в виде (9) именно процедура возведения в квадрат отражает появление четной гармоники  $2\omega$ . При выполнении условия (5) члены, имеющие порядок величины  $O(\Delta C^2)$ , пренебрежимо малы по сравнению с членами порядка  $O(\hat{C}^2)$ . С учетом стационарного режима

$$b^* \hat{C}^2(0) = D \frac{d\hat{C}}{dx}(0)$$

получается граничное условие для амплитуды концентрации

$$\frac{d\Delta C}{dx}(0) = \frac{2}{l} \beta \Delta C(0). \quad (22)$$

Параметр  $\beta = \hat{f}/\hat{v}_{rev}$  определяет степень влияния скорости десорбции на проникающий поток водорода.  $\hat{f} = b^* \hat{C}^2(0)$  — постоянная составляющая регистрируемого проникающего потока, а  $\hat{v}_{rev} = D \hat{C}^2(0)/l$  — условный обратный поток от выходной стороны к входной. Предельный переход  $\beta \rightarrow \infty$  приводит к  $\hat{C}(0) \rightarrow 0$ , и, следовательно, к классической модели переноса. При  $\beta \rightarrow 0$  наступает строгое лимитирование десорбцией (переносом из растворенного состояния в вакуум с ассоциацией в молекулу) с выходной стороны мембраны, а градиент концентрации водорода в ее толще стремится к нулю.

Таким образом, граничная задача для амплитуды концентрации состоит из уравнения диффузии (10) и граничных условий (11) и (22). Ее решение имеет вид

$$\Delta C(x) = \Delta C_l \times \frac{\sqrt{i\omega x^2/D} \operatorname{ch} \sqrt{i\omega x^2/D} + \beta \operatorname{sh} \sqrt{i\omega x^2/D}}{\sqrt{i\omega l^2/D} \operatorname{ch} \sqrt{i\omega l^2/D} + \beta \operatorname{sh} \sqrt{i\omega l^2/D}}. \quad (23)$$

Амплитуда проникающего потока выражается формулой

$$\Delta J = \frac{i\omega \Delta C_l \beta}{\sqrt{i\omega l^2/D} (\sqrt{i\omega l^2/D} \operatorname{ch} \sqrt{i\omega l^2/D} + \beta \operatorname{sh} \sqrt{i\omega l^2/D})}. \quad (24)$$

Компоненты вектора  $G$  равны

$$g_1 = l^2/D, \quad g_2 = \beta. \quad (25)$$

## Список литературы

- [1] Габис И.Е., Ермаков А.В. // ФХММ. 1989. Вып. 4. С. 64–69.
- [2] Габис И.Е. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 9. С. 60–66.
- [3] Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А. и др. // ФХММ. 1991. Вып. 4. С. 18–22.
- [4] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Тихонов Н.А., Самсонов А.В. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 7. С. 88–93.
- [5] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Самсонов А.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 5. С. 1–8.
- [6] Morrison N.M., Blackburn D.A., Chui K.M. // J. Nucl. Mat. 1978. Vol. 69–70. P. 578–580.
- [7] Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А., Лясников В.Н. // ФХММ. 1985. Т. 21. Вып. 4. С. 106–107.
- [8] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Тихонов Н.А. // Вестник СПбУ. Сер. 4. Физ.-хим. 1993. Т. 2. № 11. С. 77–79.
- [9] Лившиц А.И. // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 9. С. 1915–1922.