

# Разделение изотопов палладия под действием сильных механических напряжений, возникающих при нагружении Pd-фольг дейтерием

© А.Г. Липсон<sup>\*,\*\*</sup>, Дж.Х. Майли<sup>\*\*</sup>, В.А. Кузнецов<sup>\*</sup>, Е.И. Саунин<sup>\*</sup>, Н. Асами<sup>\*\*\*</sup>

\* Институт физической химии Российской академии наук,  
119915 Москва, Россия

\*\* University of Illinois at Urbana-Champaign, Department of Nuclear, Plasma & Radiological Engineering,  
Urbana IL 61801, USA

\*\*\* Institute of Applied Energy, New Hydrogen Energy Laboratory,  
Sapporo 004, Japan

E-mail: tsiv@phyche.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2002 г.)

Экспериментально обнаружены эффекты значительного понижения скорости распыления и симметричного разделения изотопных пар  $^{108}\text{Pd}$ – $^{105}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}$ – $^{104}\text{Pd}$  на глубинах до  $500 \text{ \AA}$  в образцах Pd, насыщенных дейтерием с помощью электролиза, т.е. содержащих высокую концентрацию внутренних напряжений. Показано, что наблюдаемые эффекты могут быть качественно объяснены с позиций разделения изотопов методами центрифугирования и диффузии с учетом дефектообразования и механических напряжений в приповерхностном слое Pd, генерируемых при внедрении дейтерия.

Известно, что взаимодействие водорода (дейтерия) с металлическим Pd влечет за собой образование гидридов состава  $\text{PdH}_x$  ( $x \sim 0.7$ ), сопровождающееся генерацией многочисленных дефектов структуры [1–3], макроскопическим изменением формы и линейных размеров образцов [4] и их электрофизических характеристик [5]. Новодораживание Pd приводит к необычайно высоким значениям концентрации вакансий в образцах, достигающей не менее 20% от их объема [6]. Образование гидридов состава  $\text{PdH}_{0.7}$  в холоднокатаных Pd-фольгах сопровождается генерацией дислокаций с плотностью  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [4]. Данные структурные изменения, сопутствующие гидридообразованию в металлическом Pd (внутреннее нагружение), указывают на генерацию гигантских механических микро- и макронапряжений в кристаллической решетке металла, недостижимых, по-видимому, при использовании традиционных методов внешнего механического нагружения металлов [7].

Генерация столь высоких механических напряжений в Pd при его наводороживании должна приводить не только к активации диффузии дефектов и примесей, но и к самодиффузии изотопов Pd, являющихся атомами металлической матрицы. Если значения подвижности атомов Pd достаточно велики, то действующие на них механические напряжения могли бы приводить к локальному разделению изотопов матрицы, находящихся в зоне концентрации этих напряжений (дислокационные петли, источники Франка–Рида, агрегаты вакансий и т.д.). В работах [8–11] при ионной бомбардировке были обнаружены значительные отклонения изотопного состава поверхностных слоев полупроводников и металлов с высоким сродством к водороду от стехиометрических значений. Однако авторы этих работ не связывали напрямую изменение изотопного состава с действием поверхностных механических напряжений.

Вместе с тем ранее было установлено [12], что использование ультраслабых полей термализованных нейтронов (УПТН) с концентрацией нейтронов  $\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$  (поток  $\Phi_n \sim 10^2 \text{ n/s} \cdot \text{cm}^2$ , энергия  $E_n \sim 60 \text{ meV}$ ) приводит к эффективному усилению механических напряжений в нагружаемых кристаллах [13], в том числе и при их электрохимическом насыщении водородом [12]. Поэтому применение техники параллельного облучения в УПТН при электрохимическом нагружении Pd может только усилить механические напряжения и способствовать разделению его изотопов.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы явилось экспериментальное наблюдение эффекта разделения изотопов Pd при действии сильных механических напряжений, генерируемых в процессе насыщения его дейтерием, усиленных в некоторых случаях облучением образцов в УПТН.

## 1. Методика эксперимента

Для анализа изотопного состава образцов Pd использовался метод вторичной ионной масс-спектропии (SIMS). Установка CAMECA IMS 5f в режиме высокого разрешения (1:20 000) позволяет надежно сепарировать все изотопы Pd (102–110) и отделить их от соответствующих данным изотопам гидридов (дейтеридов) аналогичной массы, входящих в состав пучка вторичных ионов. Использование метода SIMS позволяло также получить профили распределения изотопов Pd по глубине образца (0–0.16  $\mu\text{m}$ ) и определить скорости распыления образцов по глубине травления. Типичная скорость травления образцов составляла  $4.1 \text{ \AA/s}$  при токе пучка первичных ионов  $\text{O}^{2+}$  с энергией  $E = 8.0 \text{ keV}$ , равном 10 nA. Ошибка измерений SIMS при определении концентрации изотопов Pd на глубине  $h > 100 \text{ \AA}$  не

превышала 1 at.%. В приповерхностной области, соизмеримой с величиной шероховатости образцов ( $< 100 \text{ \AA}$ ), ошибка несколько выше ( $\sim 3.0\%$ ) вследствие ухудшения пространственного разрешения SIMS.

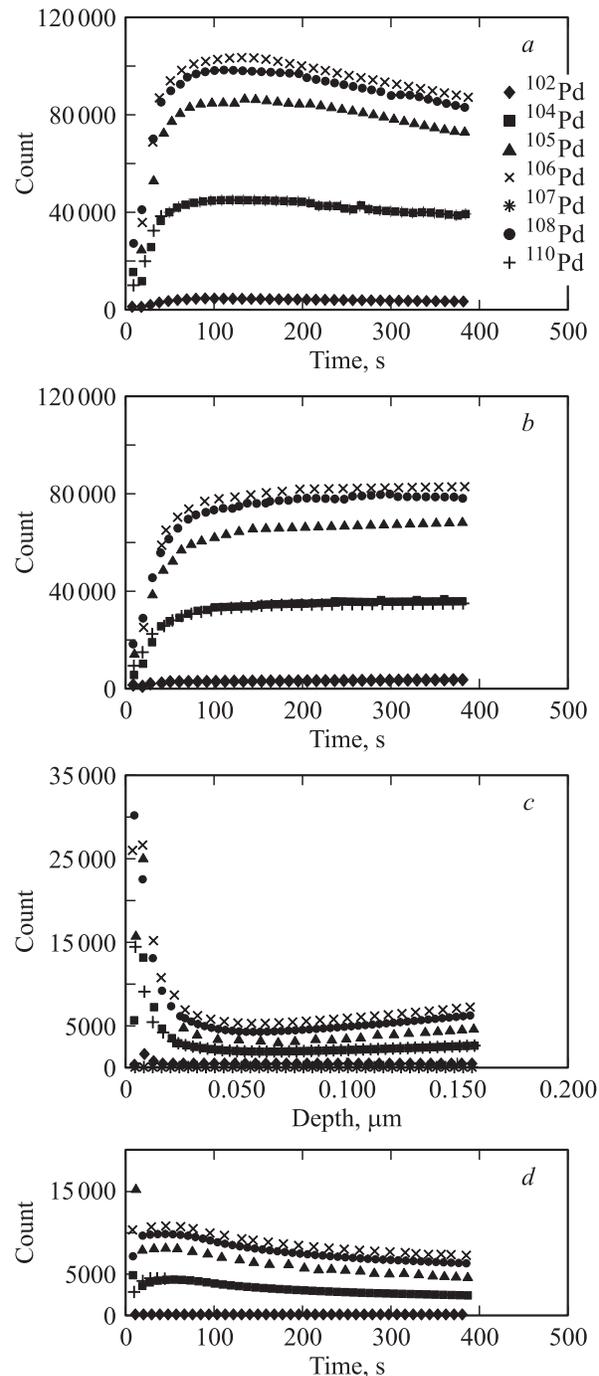
В работе использовались фольги холоднокатаного Pd (чистотой 99.99%) толщиной  $100 \mu\text{m}$ . Образцы размером  $5 \times 2 \text{ cm}$ , вырезанные из одного листа Pd, подвергались электролизу в 1 М растворе NaOD в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами при плотности тока электролиза  $I_e = 30 \text{ mA/cm}^2$  в течение 1–3 суток при комнатной температуре. Состав конечного дейтерида  $\text{PdD}_x$ , определенный методом термодесорбции [5] после окончания электролиза, колебался в пределах  $0.72 < x < 0.80$ . В специальных экспериментах непосредственно в процессе электролиза проводили облучение образцов УПТН со средней энергией  $E_n = 60 \text{ meV}$  и плотностью потока  $\Phi_n = 200 \text{ n/s} \cdot \text{cm}^2$ , используя  $^{252}\text{Cf}$ -источник нейтронов интенсивностью  $I_n = 2.0 \cdot 10^4 \text{ n/s}$  в  $4\pi$  стерадиан, окруженный большой массой замедлителя (PE(Co)), по методике, подробно описанной в [12,13].

После остановки электролиза определялись макроскопический продольный изгиб образца  $l$  и остаточная пластическая деформация  $\epsilon_p$  [12]. Было установлено, что при электролизе в условиях естественного нейтронного фона средние значения этих параметров равны  $\langle l \rangle = 1.5 \text{ cm}$  и  $\langle \epsilon_p \rangle = 3.0 \cdot 10^{-3}$ . При электролизе в присутствии УПТН деформационные характеристики много выше:  $\langle l_n \rangle = 5.0 \text{ cm}$ ,  $\langle \epsilon_{pn} \rangle = 1.3 \cdot 10^{-2}$ .

Из полученных после дейтерирования образцов вырезались пробы размером  $10 \times 10 \text{ mm}$ , которые и анализировались методом SIMS. Площадь пятна первичного пучка SIMS составляла  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Всего для каждого образца анализировалось пять таких пятен. С целью установления влияния механических напряжений на изотопное распределение дейтерированные образцы после первичного анализа подвергались отжигу в высоком вакууме ( $p = 10^{-10} \text{ Torr}$ ) при температуре  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 5 h с последующим медленным охлаждением со скоростью  $\sim 0.2^\circ\text{C/min}$ .

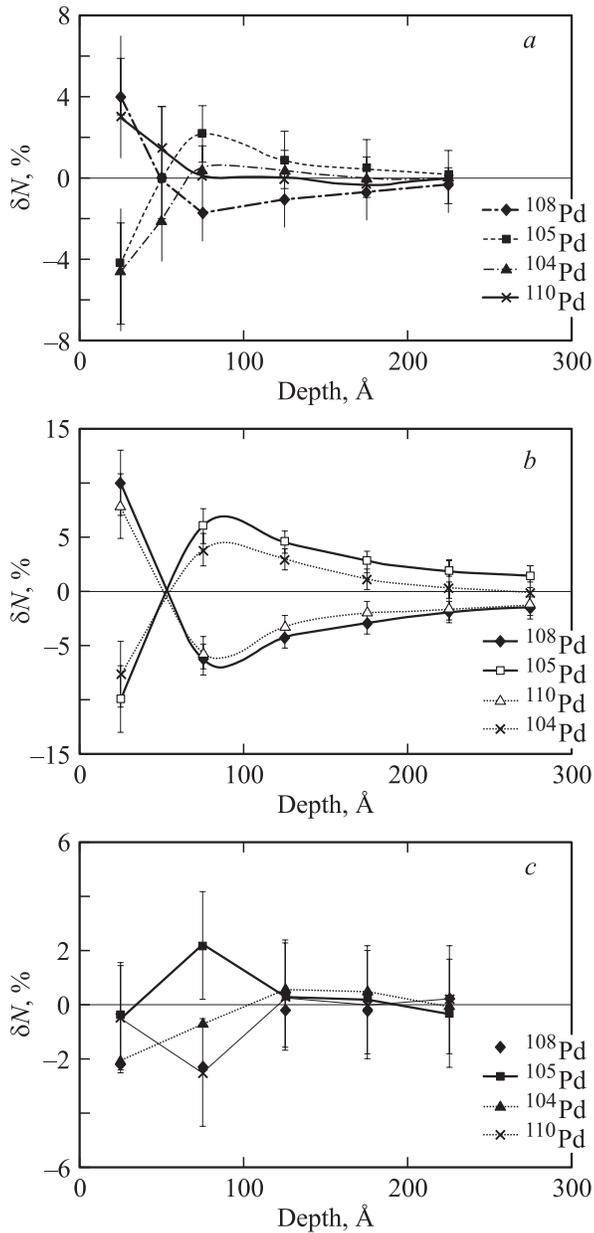
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a-d* представлены данные по скорости распыления поверхности образцов Pd. Как следует из рисунка, характер распыления Pd по профилю в интервале  $0-0.16 \mu\text{m}$  от поверхности в исходных образцах (не подвергавшихся дейтерированию и отжигу) и в образцах, дейтерированных в условиях естественного нейтронного фона (рис. 1, *a, b*), отличается незначительно. При этом скорость распыления дейтерированных образцов примерно на 20% ниже, чем исходных (усреднение по всем массам изотопов  $^{102}\text{Pd}-^{110}\text{Pd}$ ). Однако для образца, подвергнутого электролизу при одновременном облучении УПТН, т.е. более существенно деформированного



**Рис. 1.** Интенсивности распыления поверхности образцов Pd по профилю в интервале  $0-0.16 \mu\text{m}$  по данным SIMS, полученные для исходных образцов (*a*), образцов, подвергнутых электролизу в течение трех дней в условиях естественного нейтронного фона (*b*), подвергнутых электролизу в течение трех дней при одновременном облучении УПТН при  $\Phi_n = 200 \text{ n/s} \cdot \text{cm}^2$  (*c*). *d* — тот же образец, что и на части *c*, после отжига в вакууме ( $p = 10^{-10} \text{ Torr}$ ) при  $T = 800^\circ\text{C}$ .

(рис. 1, *c*), скорость и характер распыления резко отличаются от аналогичных параметров для исходного образца (рис. 1, *a*). Так, на глубине  $\sim 500 \text{ \AA}$  скорость распыления изотопов Pd для образца, представленного рис. 1, *c*,



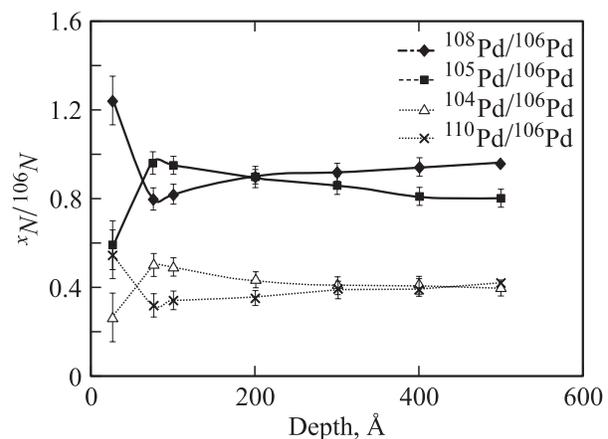
**Рис. 2.** Профили изотопных соотношений  $\delta N$  матричных изотопов  $^{104}\text{Pd}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}$  за вычетом аналогичных данных, полученных для исходного образца, не подвергнутого электролизу. *a* — образец, подвергнутый электролизу в течение трех дней в условиях естественного нейтронного фона, *b* — образец, подвергнутый электролизу в течение трех дней при одновременном облучении УПТН, *c* — тот же образец, что и на части *b*, после отжига при  $T = 800^\circ\text{C}$ .

в среднем в 20 раз ниже, чем для исходного. При глубине  $h < 100 \text{ \AA}$  скорости распыления этих образцов выравниваются. После отжига образца, показанного на рис. 1, *c*, происходит восстановление значения скорости распыления (рис. 1, *d*), величина которой становится близкой к аналогичному значению для исходного образца (рис. 1, *a*). Таким образом, дейтерирование образцов Pd посредством электролиза приводит к резкому

изменению скорости их распыления, что обусловлено, по-видимому, различием механических характеристик приповерхностных слоев исходных (отожженных) и дейтерированных образцов при образовании в них дефектов структуры.

Измерения профилей концентраций изотопов Pd показали, что в образцах, подвергавшихся дейтерированию (рис. 1, *b, c*) и имеющих таким образом остаточную деформацию в тонком приповерхностном слое толщиной до  $500 \text{ \AA}$ , наблюдается заметное отклонение концентраций изотопов  $^{104}\text{Pd}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}$  от стехиометрической (натурального изотопного соотношения). В то же время изменения концентраций для изотопов  $^{102}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Pd}$  и  $^{107}\text{Pd}$  незначительны.

На рис. 2, *a-c* представлены профили концентраций изотопов  $^{104}\text{Pd}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}$  за вычетом аналогичных данных, полученных для исходного образца (не подвергнутого электролизу и/или отжигу). Как видно из рисунка, для образца, подвергнутого электролизу в условиях естественного нейтронного фона (рис. 2, *a*), на глубине до  $200 \text{ \AA}$  наблюдается недостаточно статистически обеспеченное разделение изотопных пар  $^{108}\text{Pd}-^{105}\text{Pd}$ ,  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$  соответственно. При этом слой глубиной  $h < 50 \text{ \AA}$  оказывается обогащенным тяжелыми изотопами (108 и 110) и обеднен легкими (104 и 105). При  $h > 50 \text{ \AA}$  происходит инверсия изотопного разделения, так что образец оказывается обогащенным легкими изотопами и обеднен тяжелыми. При  $h > 200 \text{ \AA}$  никаких следов разделения изотопов уже не наблюдается. В образце, подвергнутом электролизу с одновременным облучением в УПТН, картина изотопного разделения выражена наиболее четко и хорошо обеспечена статистически (рис. 2, *b, c*). Степень обогащения тяжелыми изотопами (и соответствующего обеднения легкими) в приповерхностном слое ( $h < 50 \text{ \AA}$ ) достигает 10–12%. При этом изменения профилей тяжелых (108 и 110) и



**Рис. 3.** Концентрации  $^xN$  изотопов Pd при  $x = 104, 105, 108$  и  $110$  для образца, представленного на рис. 2, *b*, нормированные на значения концентрации изотопа  $^{106}\text{Pd}$  ( $^{106}N$ ). На оси ординат справа приведены значения естественных концентраций изотопов  $^{104}\text{Pd}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}$ , нормированные на естественную концентрацию изотопа  $^{106}\text{Pd}$ .

легких ( $^{105}$  и  $^{104}$ ) изотопов совершенно симметричны по глубине образца. На рис. 3 картина разделения изотопов показана более подробно. На этом рисунке представлены данные для изотопов  $^{104}\text{Pd}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}$ , нормированные на значения практически неизменной по глубине образца концентрации изотопа  $^{106}\text{Pd}$ . Как видно из рис. 3, симметрия разделения выражена отчетливо для пар  $^{108}\text{Pd}-^{105}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$  соответственно. При этом глубина, на которой наблюдается эффект разделения, выше для пары  $^{108}\text{Pd}-^{105}\text{Pd}$  ( $400-500 \text{ \AA}$ ), тогда как для пары  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$  она достигает лишь  $200-250 \text{ \AA}$ .

Эффект разделения изотопов Pd в приповерхностном слое образцов (рис. 2, *a, b*) может быть полностью ликвидирован путем вакуумного отжига (рис. 2, *c*), т.е. при снятии внутренних напряжений. Как следует из рис. 2, *c*, по всей глубине образца (рис. 2, *b*), подвергнутого отжигу, отсутствуют не только статистически значимые значения разности  $\delta N$ , но и какие-либо следы присутствия возможного разделения изотопов на тяжелые и легкие.

Таким образом, нами установлено, что в холоднокатаных Pd-фольгах, подвергнутых электрохимическому нагружению дейтерием (являющемуся причиной значительных механических деформаций), наблюдаемые эффекты уменьшения скорости распыления поверхностных атомов (рис. 1, *b, c*) и симметричного разделения изотопных пар  $^{108}\text{Pd}-^{105}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$  на глубине до  $500 \text{ \AA}$ . Указанные особенности образцов устраняются при снятии внутренних напряжений (при вакуумном отжиге).

Рассмотрим возможные физические причины наблюдаемых эффектов.

Как уже отмечалось выше, наводораживание образцов Pd приводит к возникновению значительных внутренних механических напряжений, генерирующих многочисленные дефекты структуры: вакансии, дислокации, малоугловые границы, границы зерен и т.д. Поэтому трудно отыскать иную причину наблюдаемых эффектов помимо внутренних механических напряжений в образцах, подвергнутых электрохимическому насыщению дейтерием.

Действительно, уменьшение скорости распыления образцов Pd при увеличении их деформации (рис. 1, *a-d*) можно было бы связать с возрастанием концентрации вакансий в их приповерхностном слое. Однако маловероятно, что концентрация вакансий в деформированных образцах возрастает в 20 раз. Для установления природы резкого уменьшения скорости распыления деформированных образцов Pd<sub>x</sub> рассмотрим основное уравнение SIMS в приложении к выходу вторичных ионов Pd ( $Y_i(E_p)$ ) [14]

$$Y_i(E_p) = \frac{3}{4\pi^2 C_0} \frac{\alpha S_n(E_p)}{U_s} (\cos \psi)^{-f}, \quad (1)$$

где  $E_p = 8 \text{ keV}$  — энергия падающих (первичных ионов)  $\text{O}^{2+}$ ,  $C_0$  — константа рассеяния первичных ионов,  $U_s = 3.9 \text{ eV}$  — поверхностная энергия связи

ионов Pd,  $\alpha$  — безразмерная константа, зависящая от соотношения масс атомов мишени ( $M_{2q}$ ) и первичного пучка ( $M_1$ ),  $S_n(E_p)$  — сечение ядерной тормозной способности мишени (Pd), зависящее от концентрации ядер мишени,  $\psi$  — угол падения первичного пучка относительно нормали к поверхности,  $f = 5/3$  для  $M_2/M_1 \approx 3$  [15].

Как следует из вида уравнения (1), величина выхода  $Y_i$  вторичных ионов для мишеней из Pd, находящихся в различном состоянии при одинаковых условиях для первичного пучка, будет зависеть лишь от  $U_s$ ,  $S_n(E)$  и  $\cos \psi$ . При этом значение  $U_s$  может варьироваться незначительно (в пределах 20% при наличии деформаций). В то же время величина  $S_n(E)$  при низких энергиях первичного пучка и наличии сильных деформаций может меняться таким образом, что основная доля потерь энергии первичного пучка будет перераспределяться в сторону электронной  $S_e(E)$  и/или фоновой  $S_{ph}(E)$  составляющих  $S(E)$  за счет увеличения сечений неупругих процессов рассеяния пучка в сильно пластически деформированном слое [14,15]. В данном случае при практически неизменном значении полной величины тормозной способности  $S(E) = S_n(E) + S_e(E) + S_{ph}(E)$  происходит смещение потерь энергии пучка в сторону неупругих процессов, описываемых величинами  $S_e(E)$  и  $S_{ph}(E)$ . Отсюда следует, что в сильно неупругом процессе рассеяния величина ядерной тормозной способности в пластически деформированном слое с высокой концентрацией дефектов может значительно понизиться. Поэтому влияние уменьшения  $S_n(E)$  в сильно деформированных образцах представляется возможным.

Однако наиболее сильное влияние на выход вторичных ионов при наличии внутренних напряжений и высокой шероховатости поверхности может оказать эффективное изменение угла падения  $\psi$  первичного пучка по отношению к выходу кристаллографических плоскостей на поверхность образца. В присутствии большого количества точечных дефектов и дислокаций в приповерхностном слое дейтерированного (деформированного) образца, обладающего также высокой по сравнению с исходным образцом шероховатостью, направления выхода кристаллографических плоскостей в приповерхностном слое и таким образом углы  $\psi$  могут меняться, что будет эффективно приводить к сильному уменьшению выхода  $Y_i$  по сравнению с исходным (недеформированным) образцом.

Таким образом, эффективное влияние на снижение выхода вторичных ионов матричного палладия в деформированных образцах (подвергнутых электролизу) могут оказывать как уменьшение сечения упругого рассеяния первичного пучка, так и наличие шероховатости поверхности, связанной с пересыщением дефектами приповерхностного слоя и приводящей в результате к изменению эффективного угла взаимодействия пучка с поверхностью образца. Следует отметить, однако, что ни один из упомянутых факторов, к которым чувствительная формула (1), не может даже качественно объяснить

причину разделения изотопов палладия, наблюдаемого экспериментально в тонком приповерхностном слое (рис. 2, 3).

В связи с этим рассмотрим возможные модели разделения изотопов в деформированных (дейтерированных) Pd-фольгах на примере образца, облученного в УПТН в процессе электролиза (рис. 1, *c*). Принимая в среднем, что на глубине  $h > 100 \text{ \AA}$  концентрация изотопа  $^{108}\text{Pd}$  уменьшается, а изотопа  $^{105}\text{Pd}$  увеличивается на 5% (для пары  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$  в среднем на 4%), рассчитаем для них факторы полного обогащения [16]

$$A = \frac{N_F/(1 - N_F)}{N_I/(1 - N_I)}, \quad (2)$$

где  $\langle N_F \rangle = 0.265$  — средняя концентрация  $^{105}\text{Pd}$ ,  $\langle N_I \rangle = 0.225$  — средняя концентрация  $^{108}\text{Pd}$ . Отсюда  $A_1 = 1.24$ . Аналогично для пары  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$   $A_2 = 2.55$ . Будем исходить из диффузионной модели разделения изотопов Pd, т.е. предполагать, что изотопы Pd в процессе самодиффузии диффундируют через вакансионные прослойки (по аналогии с газодиффузионным методом разделения, где изотопы в газовой форме проходят через пористое вещество). Здесь мы предполагаем, что в сильнодефектном приповерхностном слое с высокой концентрацией вакансий подвижность изотопов палладия может быть весьма велика по сравнению с подвижностью в объеме образца. Это приведет, с одной стороны, к значительному уменьшению энергии активации самодиффузии атомов палладия [1,17], а с другой — к увеличению длины их свободного пробега на расстоянии, превышающие параметр решетки. При этом тяжелые изотопы (108 и 110) будут „застревать“ в вакансиях кристаллической решетки Pd в приповерхностном слое образца, тогда как легкие (104 и 105) будут диффундировать к поверхности, сохраняя подвижность. В результате приповерхностный слой глубиной  $h > 50 \text{ \AA}$  окажется эффективно обогащенным легкими изотопами и обедненным тяжелыми. В этом случае также, согласно (1), скорость распыления легких изотопов по сравнению с тяжелыми будет выше, так как при прочих одинаковых параметрах величина энергии связи  $U_s$  для легких (подвижных) изотопов будет ниже, чем для тяжелых (захваченных в вакансии). Поэтому выход легких изотопов Pd в SIMS также будет выше.

Исходя из рассматриваемой модели, рассчитаем минимальную толщину слоя образца, необходимую для процесса диффузионного разделения. С учетом того, что в случае диффузии фактор изотопного разделения  $\alpha = (M_2/M_1)^{1/2}$ , где  $M_2$  и  $M_1$  — массы тяжелого и легкого изотопов, получим для пар  $^{108}\text{Pd}-^{105}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$  соответственно значения  $\alpha_1 = 1.0142$  и  $\alpha_2 = 1.0284$ . Поскольку фактор полного обогащения  $A$  и фактор единичного разделения  $\alpha$  связаны между собой простым соотношением  $A = \alpha^s$  (где  $s$  — число стадий разделения) [16], необходимые величины количества стадий составят  $s_1 = 16$  и  $s_2 = 33$ . Предполагая, что

минимальная толщина между вакансионными прослойками равна параметру решетки Pd ( $a_0 = 3.89 \text{ \AA}$ ), можно показать, что толщины слоя, необходимые для обеспечения диффузионного разделения, составляют  $R \sim 2a_0 \cdot s$ . Тогда находим, что  $R_1 = 117 \text{ \AA}$  и  $R_2 = 257 \text{ \AA}$ . Отсюда следует, что для обеспечения наблюдаемого разделения изотопов в процессе самодиффузии атомов Pd им необходимо сместиться из объема по направлению к поверхности на минимальные расстояния  $120 < R < 260 \text{ \AA}$ .

Иная картина наблюдается в слое  $h < 50 \text{ \AA}$ , непосредственно примыкающем к границе раздела образец–вакуум. Как следует из рис. 2, *b*, здесь характер изотопного разделения меняет знак таким образом, что тяжелые изотопы обогащают поверхность. При этом величина разделения непосредственно у поверхности намного выше, чем в слое  $h > 100 \text{ \AA}$ , так что значения полного обогащения для пар  $^{108}\text{Pd}-^{105}\text{Pd}$  и  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$  оказываются равными  $A_1 = 3.05$  и  $A_2 = 4.55$  соответственно. Столь высокие величины  $A$  в рамках диффузионной модели требуют количества стадий разделения  $s_1 = 80$  и  $s_2 = 54$  соответственно, или минимальных глубин слоя диффузии  $R_1 = 620 \text{ \AA}$  и  $R_2 = 420 \text{ \AA}$ . Поскольку максимальная глубина слоя, в котором возможно разделение атомов Pd с обогащением тяжелыми и обеднением легкими изотопами, в данном случае не превышает  $50 \text{ \AA}$  (рис. 2, *b*), диффузионная модель к нему неприменима. Поэтому следует предположить, что непосредственно в приповерхностном слое образца работают другие, более эффективные источники разделения изотопов. Такими источниками могут служить винтовые дислокации, дислокационные петли (источники Франка–Рида) или спиральные ступеньки, образующиеся при пересечении винтовых дислокаций с поверхностью образца [7]. Если предположить, что вращение таких участков линейных дефектов, в которых реализуется перенос массы (движение атомов Pd), осуществляется со скоростью, близкой к скорости звука в Pd, то данные источники могут служить весьма эффективными „наноцентрифугами“, в которых происходит разделение изотопов. Действительно, единичный фактор разделения  $\alpha$  для данного случая определяется как [16]

$$\alpha = \exp \left[ \frac{(M_2 - M_1)(v_s)^2}{2RT} \right], \quad (3)$$

где  $v_s$  — эффективная скорость вращения источника, принимаемая равной половине скорости звука  $v_0$ ;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура источника. Согласно (3), для пары  $^{108}\text{Pd}-^{105}\text{Pd}$   $\alpha = 2.60$ , а для пары  $^{110}\text{Pd}-^{104}\text{Pd}$   $\alpha = 6.50$ . Как следует из выражения  $A = \alpha^s$ , в случае центрифугирования разделение изотопов весьма эффективно и может быть осуществлено практически в одну стадию ( $s \leq 1$ ) в слое  $h < 50 \text{ \AA}$ . Отметим, что при разделении изотопов методом центрифугирования тяжелые изотопы движутся к периферии источника (в отличие от диффузионного метода), тогда как легкие будут оставаться на месте, т.е. захватываться на дислокации. Это приведет к результату,

противоположному тому, что наблюдается в методе диффузионного разделения. Поэтому поверхность будет обогащена тяжелыми (подвижными) изотопами Pd и обеднена легкими (связанными с ядром дислокаций).

Для более глубокого понимания механизмов разделения изотопов Pd под действием сильных внутренних напряжений необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Следует отметить, что обнаруженные эффекты разделения изотопов могут быть выражены гораздо более отчетливо и на большей глубине для малых примесей в Pd [15]. Поскольку примеси имеют тенденцию к сегрегации исключительно в областях концентрации внутренних напряжений, описанные модели разделения изотопов наиболее применимы к диффундирующим примесным атомам в Pd-матрице.

Кроме того, полученные результаты (в частности, уменьшение скорости распыления Pd-матрицы в сильнодефектных образцах) указывают на то, что при использовании метода SIMS возможны значительные ошибки в определении концентраций и изотопных сдвигов атомов примесей. Последнее обстоятельство проливает свет на проблему так называемых „трансмутаций“ в электрохимических экспериментах по насыщению палладия тяжелыми изотопами водорода [18,19]. В рамках полученных результатов изотопные сдвиги и изменение концентрации большинства элементов могут быть удовлетворительно интерпретированы с помощью представлений о разделении изотопов в палладии под действием сильных внутренних напряжений, стимулированных его взаимодействием с водородом (дейтерием).

Следует также отметить, что ошибки в определении концентраций примесей и изотопных сдвигов возможны при использовании не только метода SIMS, но и нейтронно-активационного анализа. В рамках рассматриваемых представлений сечение взаимодействия тепловых нейтронов с ядрами, локализованными в зонах концентрации внутренних напряжений, как показано нами ранее, может быть на порядки величины выше [20]. Это повлечет за собой завышение концентрации того или иного изотопа, локализованного в данных точках.

## Список литературы

- [1] Hydrogen in Metals II. Topics in Applied Physics. V. 29 / Ed. G. Alefeld and Volkl. Springer-Verlag (1978).
- [2] L. Schlapbach, I. Anderson, J.P. Burger. In: Materials Science and Tech. V. 3B. Pt. II / Ed. K.H. Jurgen Buschow. Weinheim, N. Y. (1994). P. 287.
- [3] V.J. Heuser, J.S. King. J. Alloys. Comp. **261**, 225 (1997).
- [4] J.N. Han, J.W. Lee, M. Seo, S.I. Pyun. J. Electroanalytic. Chem. **506**, 1 (2001).
- [5] А.Г. Липсон, Б.Ф. Ляхов, Д.М. Саков, В.А. Кузнецов. ФТТ **39**, 12, 2113 (1997).
- [6] Y. Fukai, N. Okuma. Phys. Rev. Lett. **73**, 1640 (1995).
- [7] П.И. Полушин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. Физические основы пластической деформации. Металлургия, М. (1982).
- [8] H. Yamazaki. Nucl. Instr. Meth. В **134**, 121 (1998).
- [9] P.C. Zalm. Rep. Prog. Phys. **58**, 1321 (1995).
- [10] И.П. Чернов, Н.Н. Никитенков, М. Кренинг и др. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 11, 2181 (2000).
- [11] Л.Н. Пучкарева, И.П. Чернов, Н.Н. Никитенков. Изв. РАН. Сер. физ. **66**, 8, 1219 (2002).
- [12] А.Г. Липсон, И.И. Бардышев, В.А. Кузнецов, Б.Ф. Ляхов. ФТТ **40**, 2, 254 (1998).
- [13] А.Г. Липсон, Д.М. Саков, В.И. Савенко, Е.И. Саунин. Письма в ЖЭТФ **70**, 2, 128 (1999).
- [14] A. Benninghover, F.G. Rudenauer, H.W. Werner. Secondary Ion Mass Spectrometry. Basic Concepts, Instrumental Aspects, Application and Trends. J. Wiley, N. Y. (1987).
- [15] R.G. Wilson, F.A. Stevie, L.W. Magee. Secondary Ion Mass Spectrometry. A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis. J. Wiley, N. Y. (1989).
- [16] J. Kaplan. Nuclear Physics. Addison-Wesley. Cambridge. Mass (1955).
- [17] Y. Fukai, H. Sugimoto. Adv. Phys. **34**, 263 (1985).
- [18] Y. Iwamura, N. Gotoh, T. Itoh, I. Toyoda. Fusion Tech. **33**, 4, 476 (1998).
- [19] T. Mizuno et al. Electrochemistry **64**, 11, 1160 (1996).
- [20] А.Г. Липсон, Д.М. Саков, Е.И. Саунин. Письма в ЖЭТФ **62**, 10, 828 (1995).