Письма в ЖЭТФ, том 107, вып. 4, с. 215 – 219

Применение ускорительной методики ядерных реакций в режиме онлайн для исследования диффузии дейтерия в металлах

В. Б. Выходец[+1)], *О. А. Нефедова*[*], *С. И. Обухов*[+], *Т. Е. Куренных*[+], *С. Е. Данилов*[+], *Е. В. Выходец*[#]

[+]*Институт физики металлов УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия*

[*]*Институт машиноведения УрО РАН, 620049 Екатеринбург, Россия*

[#]*Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 8 ноября 2017 г.
После переработки 18 декабря 2017 г.

Для исследования диффузии дейтерия в металлах применена методика ядерных реакций в режиме онлайн. Выполнены исследования, которые обеспечили применение новой методики. Они включали разработку устройства для диффузионного отжига образцов в камере ускорительной установки и алгоритма для учета влияния радиационных дефектов на коэффициенты диффузии. Выполнены тестовые измерения коэффициентов диффузии дейтерия в никеле в интервале температур от 130 до $-60\,^{\circ}$C. Для отрицательных температур опытные данные по диффузии изотопа водорода для металла с помощью прямого метода получены впервые и показано, что методика ядерных реакций в режиме онлайн обеспечивает получение достоверных данных.

DOI: 10.7868/S0370274X1804001X

Введение. Исследованию диффузии водорода в металлах посвящено большое число работ, примерно четверть всех публикаций по диффузии в металлах [1]. Такое положение обусловлено, во-первых, потребностями практики. Водород участвует во многих технологических процессах, и результаты соответствующих исследований используются в водородной и атомной энергетике, катализе, при разработке материалов для термоядерных реакторов, электрохимических устройств и т.д. Во-вторых, публикации представляют большой интерес для теории, поскольку скорость диффузии атомов водорода является наибольшей среди всех элементов, и у водорода имеются три изотопа с сильно различающимися массами. Подавляющее число экспериментальных данных по диффузии водорода в металлах получено с помощью прямых методов измерения коэффициентов диффузии, т.е. основанных на использовании диффузионных уравнений Фика.

Для водорода в металлах актуальной является задача измерения коэффициентов диффузии при температурах ниже комнатной, в том числе при криогенных. Однако эта задача не была решена по следующим причинам. В тех случаях, когда в диффузионных экспериментах проводился отжиг образцов в водородосодержащей среде, корректные измерения коэффициентов диффузии D с помощью прямых методов при низких температурах нельзя было выполнить из-за низкой скорости поступления атомов водорода в образцы, поскольку в этих условиях кинетика массопереноса в основном определялась не скоростью диффузии атомов в образце, а скоростью поверхностных реакций. Если диффузионный источник создавался с помощью ионной имплантации, выполнение низкотемпературных измерений осложнялось из-за того, что температура диффузионного отжига при такой постановке эксперимента должна быть заметно выше, чем температура образца при имплантации. В противном случае преимущественное формирование концентрационного профиля атомов водорода будет происходить не при диффузионном отжиге образца, а во время имплантации.

Хотя использование непрямых методов измерения коэффициента D, например, ядерного магнитного резонанса [2] и квазистатического эффекта Горского [3], привело к улучшению ситуации, задача получения опытных данных при низких температурах с помощью прямых методов по-прежнему актуальна, поскольку до сих пор значения D для водорода в большинстве металлов при криогенных температурах не были определены.

В связи с этим, в настоящей работе разрабатывался подход к измерению коэффициента диффузии D водорода в металлах при криогенных температурах. Базой для него послужила методика ядерных реакций в режиме онлайн (nuclear reaction analysis

[1)]e-mail: vykhod@imp.uran.ru

online – NRAOL) [4]. При использовании NRAOL атомы дейтерия вводятся в образец с помощью ионной имплантации, и одновременно с этим в камере ускорительной установки происходит изотермический диффузионный отжиг образца и измерение в нем концентрационного профиля диффундирующих атомов $c(x,t)$. При такой технологии отсутствуют этапы, связанные с поверхностными реакциями при поступлении атомов дейтерия в образец, и профиль $c(x,t)$ формируется при той же температуре, при которой происходит имплантация, поэтому NRAOL может обеспечить измерение D для дейтерия в твердых телах при криогенных температурах. Однако применение NRAOL осложнено по двум причинам: (i) эта методика требует проведения диффузионного отжига непосредственно в вакуумной камере ускорительной установки, что является нетривиальной задачей, и (ii) результаты эксперимента могут быть искажены влиянием радиационных дефектов на коэффициенты диффузии. Задачами настоящего исследования были разработка устройства для отжига образцов в камере ускорительной установки и алгоритма для учета влияния радиационных дефектов. Тестовые экспериментальные исследования в работе проведены на никеле. Для него в литературе имеются надежные данные по коэффициентам диффузии изотопов водорода выше комнатной температуры, поэтому он был удобным объектом для апробации новой методики. С помощью новой методики измерения на никеле были выполнены как выше комнатной температуры, так и при отрицательных температурах.

Принципы и математическая модель методики NRAOL. При использовании NRAOL образец непрерывно облучается дейтронами, и в нем на глубине $x = x_0$ формируется возобновляемый внутренний источник диффузии. Характерное значение глубины x_0 составляет 3 мкм. Из внутреннего источника осуществляется диффузия атомов дейтерия в двух направлениях: к облучаемой и необлучаемой поверхности образца, и в нем формируются две диффузионные зоны, которые в случае толстого образа могут иметь существенно разную длину. Составной частью NRAOL является также измерение концентрационного профиля атомов дейтерия $c(x,t)$ одновременно с изотермическим отжигом образца при его непрерывном облучении дейтронами. Возможность реализации режима онлайн обусловлена протеканием ядерной реакции $^2\mathrm{H}(d,p)^3\mathrm{H}$.

Из этого описания следует, что при использовании NRAOL отсутствуют этапы, связанные с поверхностными реакциями при поступлении атомов дейтерия в образец, поэтому исследования с помощью NRAOL могут быть проведены в металлах, в которых дейтерий практически не растворим и при низких температурах, в том числе криогенных. В NRAOL также легко исключить влияние поверхностных реакций на кинетику массопереноса и при выходе атомов дейтерия из образца в вакуум. В случае необходимости это можно сделать, например, посредством нанесения тонкого слоя с диффузионно-барьерными свойствами на облучаемую и необлучаемую поверхности образца. Поскольку при применении NRAOL диффузионный отжиг проводится в вакууме, с ее помощью измерения D могут быть выполнены в металлах, которые разрушаются при отжиге в агрессивных средах. Кроме того, при использовании NRAOL может быть обеспечен широкий диапазон измеряемых значений D. Это связано с тем, что для прямых методов, основанных на измерении профилей $c(x,t)$, диапазон измеряемых значений D определяется длиной диффузионной зоны: использование коротких зон обусловливает возможность измерения низких значений D, и наоборот. Поскольку в NRAOL одновременно формируются две диффузионные зоны существенно разной длины, она может обеспечить измерение как низких, так и высоких значений коэффициентов диффузии. По оценкам диапазон значений D составит шесть порядков: от 10^{-12} до $10^{-17}\,\text{м}^2/\text{с}$.

Одномерная задача диффузии для методики NRAOL была решена в работе [4]. Образец рассматривался как система ограниченного и полуограниченного тел с постоянно действующим источником диффузии мощностью w, расположенным на глубине $x = x_0$. В работе [4] принималось, что диффузионные процессы в образце описываются с помощью одного значения D. Такой подход игнорировал возможное влияние радиационных дефектов на диффузионные процессы. В данной работе была разработана математическая модель, в которой принималось, что значения D в облучаемой и необлучаемой зонах образца отличаются друг от друга и каждое из них не зависит от координаты x. Приемлемость этого допущения будет оценена при обработке опытных данных. Обозначим концентрацию и коэффициент диффузии дейтерия в облучаемой области $0 < x < x_0$ через c_1 и D_1, а в необлучаемой области через c_2 и D_2. Система уравнений диффузии для этого случая имеет вид

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_1(x,t)}{\partial t} = D_1 \dfrac{\partial^2 c_1(x,t)}{\partial x^2}, \ t>0, \ 0<x<x_0, \\ \dfrac{\partial c_2(x,t)}{\partial t} = D_2 \dfrac{\partial^2 c_2(x,t)}{\partial x^2} + f(x,t), \\ \qquad\qquad\qquad\qquad t>0, \ x_0<x<\infty, \end{cases} \tag{1}$$

где функция $f(x,t) = w\delta(x(x_0+\varepsilon))$ характеризует работу источника; $w = I/(Sq_0)$ – поток дейтронов, падающих на образец; I – сила тока пучка дейтронов, падающих на образец; S – площадь поперечного сечения пучка дейтронов; q_0 – заряд дейтрона; $\delta(x-(x_0+\varepsilon))$ – дельта-функция Дирака; $\varepsilon > 0$ – бесконечно малая величина.

Решение системы (1) выполнялось при следующих краевых условиях:

$$c_1(x,0) = c_2(x,0) = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial c_1(0,t)}{\partial x} = 0,\ c_2(\infty,t) = 0,\ c_1(x_0,t) = c_2(x_0,t),$$
$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x}\bigg|_{x=x_0} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}\bigg|_{x=x_0}. \tag{3}$$

Решение системы уравнений (1)–(3) выполнялось с помощью метода интегрального преобразования Лапласа [5] при стремлении ε к нулю. Распределение концентрации дейтерия в образце было получено в виде двух аналитических выражений:

$$c_1 = \frac{w}{(\sqrt{D_1}+\sqrt{D_2})} \times$$
$$\times \sum_{n=0}^{\infty} h^n \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \left(\exp\left(-\frac{k_1^2}{4t}\right) + \exp\left(-\frac{k_2^2}{4t}\right)\right) - \right.$$
$$\left. - k_1 \mathrm{erfc}\left(\frac{k_1}{2\sqrt{t}}\right) - k_2 \mathrm{erfc}\left(\frac{k_2}{2\sqrt{t}}\right)\right], \tag{4}$$

$$c_2 = \frac{w}{(\sqrt{D_1}+\sqrt{D_2})} \times$$
$$\times \sum_{n=0}^{\infty} h^n \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \left(\exp\left(-\frac{k_3^2}{4t}\right) + \exp\left(-\frac{k_4^2}{4t}\right)\right) - \right.$$
$$\left. - k_3 \mathrm{erfc}\left(\frac{k_3}{2\sqrt{t}}\right) - k_4 \mathrm{erfc}\left(\frac{k_4}{2\sqrt{t}}\right)\right], \tag{5}$$

где $h = (\sqrt{D_1}-\sqrt{D_2})/(\sqrt{D_1}+\sqrt{D_2})$, $k_1 = (x_0(1+2n)-x)/\sqrt{D_1}$, $k_2 = (x_0(1+2n)+x)/\sqrt{D_1}$, $k_3 = (x-x_0)/\sqrt{D_2}+2x_0(1+n)/\sqrt{D_1}$, $k_4 = (x-x_0)/\sqrt{D_2}+2x_0 n/\sqrt{D_1}$. Для решения обратной задачи по определению D_1 и D_2 были разработаны вычислительный алгоритм и программа. В алгоритме решения использован метод наименьших квадратов.

Ускорительная установка, держатель образцов и образцы. Эксперименты проводили на 2 МВ ускорителе Ван де Граафа. Для измерений профиля $c(x,t)$ использовали реакцию $^2\mathrm{H}(d,p)^3\mathrm{H}$ при энергии дейтронов $E_0 = 650$ кэВ. Координату внутреннего источника диффузии x_0 определяли с помощью программы SRIM [6], для никеля $x_0 = 3.15$ мкм при $E_0 = 650$ кэВ. Поверхность образца была перпендикулярна оси первичного пучка, угол регистрации продуктов ядерных реакций с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора составил 160°, диаметр первичного пучка дейтронов – 2 мм. Силу тока пучка дейтронов варьировали от 30 до 300 нА и поддерживали постоянной с точностью 20 %. Для измерений силы тока использовали вторичный монитор. Статистическая погрешность в определении дозы облучения образцов была около 1 %. Математическая обработка первичных данных проводилась с помощью процедуры сравнения спектров от исследуемых образцов и эталонного образца дейтерида $\mathrm{ZrCr_2D_4}$ с постоянной по глубине концентрацией дейтерия. Более подробно условия экспериментов на ускорителе и методики обработки спектров изложены в работе [7].

Диффузионные исследования проводили при температурах от 130 до −60 °C. Температуру образца измеряли с помощью хромель-алюмелевых термопар и поддерживали постоянной с точностью ±2 °C, тем самым задача проведения диффузионного отжига образцов непосредственно в камере ускорительной установки была решена на уровне, приемлемом для диффузионных исследований. Это было достигнуто с помощью устройства, в котором для охлаждения и нагрева образцов использовался проточный жидкий азот и резистивный нагреватель; его сила тока была стабилизирована. Кроме того, в конструкции держателя образцов были предусмотрены тепловые развязки между отдельными деталями. Значения их теплопроводности специально подбирали, чтобы обеспечить необходимый режим диффузионного отжига образцов. При определении температуры в зоне облучения учитывали нагрев образца пучком дейтронов. Он зависел от силы тока пучка ускорителя и не превышал 10 °C.

Образцы приготовлены вакуумным дуговым переплавом пластин электролитического никеля марки Н-0. Полученный монокристалл разрезали на пластины, подвергали их электролитическому травлению и прокатывали при комнатной температуре до толщины 300 мкм. Степень деформации была 90 %, плотность дислокаций в прокатанных образцах составляла 10^8–10^9 см$^{-2}$. Данные образцы для рекристаллизации отжигали 20 мин, при 1000 °C в вакууме лучше, чем 10^{-6} Торр. После отжига средний размер зерна был 300 мкм, плотность дислокаций – 10^6 см$^{-2}$. Для оценки чистоты никеля измеряли отношение электросопротивлений образцов при комнатной температуре и температуре жидкого гелия. Оно для отожженных образцов было около 1000 у монокристалла и около 400 у прокатанного никеля. Такие значения соответствуют содержанию примесей в никеле не более 0.01 % [8]. Объектами диффузионных исследований были образцы никеля после прокатки и после отжига. Они отличались в основном плотностью дислокаций.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 проиллюстрирована высокая чувствительность NRAOL к

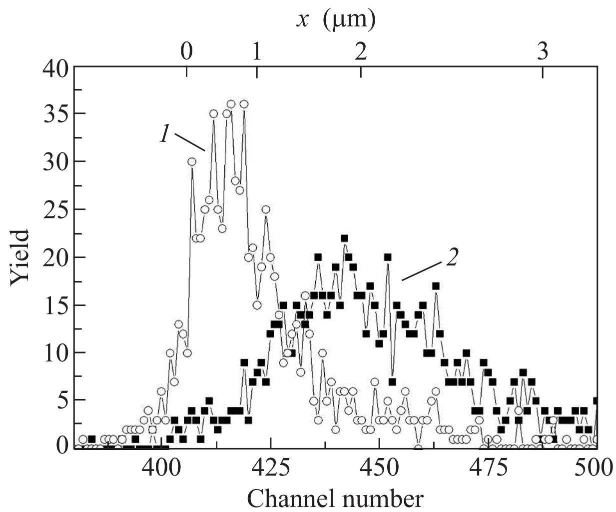

Рис. 1. Спектры продуктов реакции ^{2}H$(d,p)^3$H в методике NRAOL при исследовании диффузии дейтерия в никеле: *1*, *2* – температуры отжига 90 и 0 °C; времена отжига 9711 и 17425 с соответственно

значениям D. Видно, что в этой методике при температурах отжига 90 и 0 °C отличаются не только количественные характеристики, но даже форма спектров. Этот результат имеет простое объяснение. В нем учтены следующие обстоятельства: (i) в методике NRA высота спектра в каждой группе каналов пропорциональна концентрации c; (ii) при использовании реакции ^{2}H$(d,p)^3$H каналам с большими номерами соответствует большая глубина в образце; (iii) энергия дейтронов и сечение реакции ^{2}H$(d,p)^3$H уменьшаются при увеличении глубины в образце. На спектрах *1* и *2* (рис. 1) максимумы наблюдаются в каналах с сильно различающимися номерами, поскольку при 90 и 0 °C сильно различаются значения D и, как следствие, профили $c(x,t)$. При более высокой температуре отжига имеет место слабая зависимость $c(x)$, а при низкой температуре концентрация c дейтерия на больших глубинах x существенно выше, чем вблизи поверхности образца.

Значения D находили при математической обработке зависимостей $c(t)$ при различных координатах x в образце. При этом использовали различные граничные условия диффузионной задачи и было установлено, что аналитические решения наилучшим образом соответствовали опытным данным при нулевом потоке атомов дейтерия через поверхность образца. По этой причине при работе с никелем не возникло необходимости в нанесении слоя с диффузионно-барьерными свойствами на поверхности образца.

Выше отмечалось, что задачей работы была разработка алгоритма для учета в методике NRAOL влияния радиационных дефектов на коэффициенты диффузии дейтерия. При решении этой задачи приходилось считаться с тем, что в общем случае во время диффузионного отжига могла происходить эволюция дефектной структуры. С учетом этого акцент в работе был сделан на разработке алгоритма, для которого вообще не нужна информация о концентрациях и типах точечных дефектов. На рис. 2 для одно-

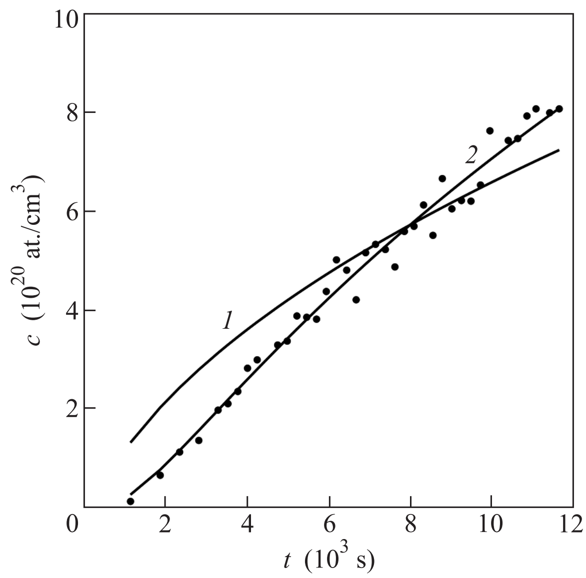

Рис. 2. Зависимость концентрации дейтерия c от времени диффузионного отжига t для никеля на глубине в образце $x = 0$: точки – экспериментальные данные; *1* и *2* – аппроксимации. Температура отжига 43 °C, $D_2/D_1 \approx 5$

го случая показаны два варианта обработки экспериментальных данных: в модели с одинаковым значением D в диффузионных зонах образца (кривая *1*) и с различающимися диффузионными константами D_1 и D_2 (кривая *2*) в облучаемой и необлучаемой зонах образца соответственно. Из рис. 2 следует, что удовлетворительное описание опытной зависимости $c(t)$ достигается в модели с двумя коэффициентами диффузии. При этом отклонения экспериментальных точек от аналитических зависимостей $c(t)$ не превышали среднеквадратическую погрешность измерения c. Это же имело место для других температур отжига. На этом основании было сделано заключение, что NRAOL позволяет получать значения коэффициента

D_2 для зоны образца, не содержащей радиационных дефектов.

Выход реакции ${}^2\mathrm{H}(d,p)^3\mathrm{H}$ был наибольшим при температурах, близких к комнатной, и для них получена наименьшая статистическая погрешность в определении D_1 и D_2, около 15 %. Для температур, близких к 100 °C, она была на уровне 20 %, а для отрицательных температур около 30 %. Во всех случаях значения D_1 были ниже, чем D_2, их отношение составляло от 5 до 20. В литературе вопрос о влиянии точечных дефектов на коэффициенты диффузии водорода в металлах практически не изучен.Нам известна только одна работа [9] по этому вопросу. В ней для интервала температур 5–60 °C было получено, что коэффициенты диффузии водорода в закаленных образцах золота в 5–6 раз ниже, чем в отожженных.

Из рис. 3 видно, что полученные в работе значения коэффициентов диффузии дейтерия D_2 для

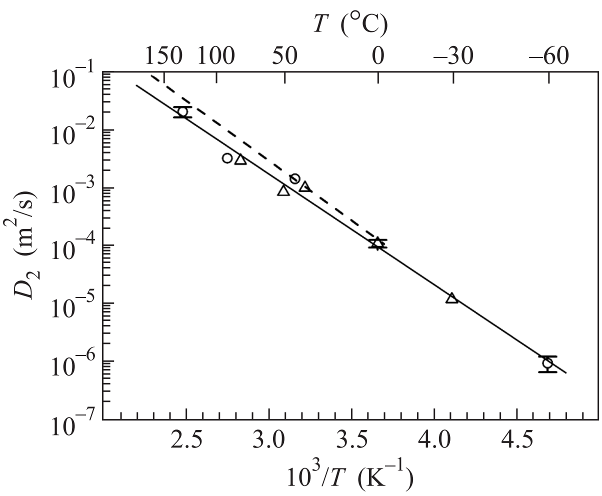

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии протия и дейтерия в никеле: точки и сплошная линия – данные настоящей работы; круглые точки и треугольники – прокатанный и отожженный образцы соответственно; пунктирная линия наилучшим образом представляет существующие экспериментальные данные [12]

необлучаемой зоны образцов удовлетворительно согласуются с литературными данными, которые наилучшим образом представляют результаты экспериментов по диффузии протия в никеле. Поскольку для никеля коэффициенты диффузии протия и дейтерия в исследованной области температур отличаются незначительно [10, 11], сопоставление на рис. 3 данных по протию и дейтерию было корректным. Значения коэффициентов диффузии для двух типов образцов достоверно не различались, т.е. влияния плотности дислокаций на коэффициенты диффузии дейтерия не обнаружено.

Заключение. В работе впервые прямым методом проведены измерения коэффициентов диффузии для изотопа водорода ниже комнатной температуры. Результаты исследования позволяют также предполагать, что с помощью методики NRAOL можно будет кардинально изменить ситуацию с экспериментальными данными по диффузии водорода в металлах. С ее помощью они могут быть получены для металлов, в которых водород практически не растворим, и которые разрушаются при отжигах в водородосодержащих средах, а также во всех металлах при криогенных температурах. Другие прямые методы не позволяли выполнять такие исследования.

Авторы благодарны В.Н. Рыбакову и А.В. Сучкову за помощь в экспериментах, эксплуатацию ускорителя и разработку оригинальной системы для проведения диффузионных отжигов образцов в вакуумной камере ускорительной установки. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАСО России (тема "Спин" # 01201463330) и частично поддержана РФФИ (проект # 17-03-00101).

1. G. V. Kidson, in *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, ed. by H. Mehrer, Springer-Verlag, Berlin (1990), p. 504.
2. R. Messer, A. Blessing, S. Dais, D. Hpfel, G. Majer, C. Schmidt, A. Seeger, and W. Zag, Z. Phys. Chem. Neue Fol., Suppl.-H. **2**, 61 (1986).
3. Zh. Qi, J. Völkl, R. Lasser, and H. Wenzl, J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 2053 (1983).
4. V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, O. A. Nefedova, V. P. Gorelov, A. Y. Stroeva, V. B. Balakireva, E. V. Vykhodets, and S. I. Obukhov, Solid State Ionics **263**, 152 (2014).
5. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1975).
6. The Stopping and Ranges of Ions in Matter – SRIM2013 (http://www.srim.org).
7. V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, V. P. Gorelov, V. B. Balakireva, E. V. Vykhodets, and E. V. Obukhov, JEPT Lett. **97**, 624 (2013).
8. P. G. Lukasson and R. M. Walker, Phys. Rev. **127**, 485 (1962).
9. T. Ishikawa and R. B. McLellan, Phys. Chem. Solids **46**, 1393 (1985).
10. V. B. Vykhodets, V. B. Demin, and P. V. Geld, Phys. Stat. Sol. (a) **34**, 787 (1976).
11. E. Wimmer, W. Wolf, J. Sticht, P. Saxe, and C. B. Geller, Phys. Rev. B **77**, 134305 (2008).
12. J. Völkl and G. Alefeld, in *Hydrogen in Metals*, ed. by G. Alefeld and J. Völkl, Springer, N.Y. (1978), p. 321.