УДК 539.219.1

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ВОДОРОДА С ДЕФЕКТАМИ ПО ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫМ ИЗМЕРЕНИЯМ С РАЗЛИЧНЫМИ СКОРОСТЯМИ НАГРЕВА

М.С. Зибров, А.С. Шубина, Ю.М. Гаспарян, А.А. Писарев

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Одним из ключевых вопросов при выборе обращённых к плазме материалов для термоядерных установок является удержание в них изотопов водорода. Для исследования характеристик удержания изотопов водорода в материале часто используется метод термодесорбционной спектроскопии. В данной работе проведён анализ возможности определения энергии выхода водорода из ловушек в материале по кривым термодесорбции, полученным с различной скоростью нагрева. Для этого проведены расчёты спектров термодесорбции водорода из вольфрама при различных скоростях нагрева. Проанализировано влияние параметров ловушек (энергии связи водорода с ловушками, концентрации ловушек и глубины их залегания), а также состояния поверхности (скорости рекомбинации на поверхности). Показано, что для вольфрама данный подход применим для чистой поверхности с высоким коэффициентом рекомбинации. Предложен критерий для оценки применимости данного метода, учитывающий характеристики, описывающие поведение водорода в объёме и на поверхности металла.

Ключевые слова: термодесорбционная спектроскопия, вольфрам, изотопы водорода.

ON THE POSSIBILITY OF DETERMINATION OF THE HYDROGEN BINDING ENERGIES WITH DEFECTS FROM THERMAL DESORPTION MEASUREMENTS WITH DIFFERENT HEATING RATES

M.S. Zibrov, A.S. Shubina, Yu.M. Gasparyan, A.A. Pisarev

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials is a concern for fusion reactors. Thermal desorption spectroscopy is widely used for determination of detrapping energies of hydrogen isotopes from materials. This work is devoted to investigation of the possibility of determination of hydrogen detrapping energies from materials in a series of experiments on programmed thermal desorption (PTD) from identical samples performed with different heating rates. For that purpose, numerical simulations of hydrogen PTD with different heating rates were performed for tungsten. Influence of trap parameters (detrapping energy and trap concentration profile) as well as surface conditions (recombination rate at the surface) was investigated. It has been shown that for hydrogen in tungsten this technique is valid only in the case of the clean surface with a high hydrogen recombination rate. A criterion of validity of this method involving parameters characterizing hydrogen behaviour on the surface and in the bulk of the material has been proposed.

Key words: thermal desorption spectroscopy, tungsten, hydrogen isotopes.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование поведения изотопов водорода в металлах представляет большой интерес в связи с разработкой термоядерных реакторов с магнитным удержанием плазмы. Накопление в обращённых к плазме материалах внедрённых изотопов водорода (в особенности радиоактивного трития), их обратное газовыделение в плазму и проникновение в систему охлаждения влияют как на радиационную обстановку, так и на параметры плазмы [1]. Для описания поведения водорода в металлах традиционно используются модели, основанные на одномерном описании диффузии атомов водорода в металле с учётом их возможности захвата и высвобождения из дефектов [2, 3]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \sum_{i=1}^p \frac{\partial C_T^i}{\partial t}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_T^i}{\partial t} = \frac{D}{\lambda^2} C \frac{(N_T^i - C_T^i)}{\rho} - \nu_{dt}^i C_T^i \exp\left(-\frac{E_{dt}^i}{kT}\right), \quad (2)$$

где $C(x, t)$ — концентрация растворённого (свободного) водорода в металле; $C_T^i(x, t)$ — концентрация захваченного водорода в ловушке типа i ; $N_T^i(x, t)$ — концентрация ловушек типа i ; ρ — концентрация

атомов металла; $D = D_0 \exp(-E_D/kT)$ — коэффициент диффузии водорода в металле; E_D — энергия активации для диффузии; λ — период кристаллической решётки металла; E_{dt}^i — энергия выхода водорода из ловушки типа i ; v_{dt}^i — частота попыток выхода атома водорода из ловушки типа i ; k — постоянная Больцмана. В качестве граничных условий обычно выступает равенство диффузионного потока из объёма к поверхности десорбционному потоку с поверхности для передней и задней поверхностей образца (в других направлениях образец считается бесконечным):

$$K_r C^2 = D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}; \quad K_r C^2 = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=d}, \quad (3)$$

где K_r — коэффициент рекомбинации; d — толщина образца.

Аналитические решения системы уравнений (1)–(3) имеются лишь для ограниченного количества случаев, поэтому чаще всего используют специализированные компьютерные коды для численного решения данной системы уравнений.

Накопление водорода в объёме материала и десорбция водорода из него (особенно для металлов с положительной теплотой растворения) в значительной степени зависят от параметров ловушек для водорода. Для определения этих параметров часто используют метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Энергия связи водорода с ловушками и концентрация ловушек чаще всего определяются путём подгонки расчётных термодесорбционных спектров к экспериментальным [4–7]. В этом случае нахождение параметров ловушек по измеренным спектрам термодесорбции представляет собой обратную задачу, и единственность набора полученных таким способом параметров не гарантируется. Для того чтобы минимизировать количество свободных параметров в модели, обычно используют экспериментальные данные для коэффициента диффузии атомов водорода в металле и коэффициента рекомбинации атомов водорода на поверхности. В качестве профиля концентрации дефектов часто используют экспериментально измеренные профили распределения водорода по глубине. Кроме того, для уменьшения количества свободных параметров и доказательства справедливости модели стараются моделировать серию термодесорбционных спектров с использованием единого набора параметров ловушек.

В случае высокой скорости рекомбинации на поверхности выход водорода из металла лимитируется процессами в объёме металла, и поскольку энергия активации выхода из дефектов больше энергии активации для диффузии, то в ряде случаев выход из металла лимитируется выходом водорода из ловушек. Можно ожидать, что энергия активации выхода водорода из металла в этом случае равна энергии активации его выхода из ловушек. В этом случае можно предположить, что поток газовой выделения из материала J будет зависеть от суммарного количества захваченного в нём водорода X и иметь Аррениусовскую зависимость от температуры материала (аналогично второму члену в уравнении (2))¹:

$$J = -\frac{dX}{dt} = AX \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации выхода водорода из металла, которая (в рамках сделанных предположений) считается равной энергии активации выхода из ловушки. Уравнение (4) называется в литературе уравнением Поляни—Вигнера, или уравнением Киссинджера, или же уравнением десорбции первого порядка². Температуру $T_{\text{макс}}$, при которой поток десорбции максимален (т.е. положение пика термодесорбции), можно получить, дифференцируя (4) и приравнявая производную к нулю:

$$\frac{E_a}{kT_{\text{макс}}^2} = A \frac{dT}{dt} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_{\text{макс}}}\right). \quad (5)$$

¹ Здесь предполагается, что в материале имеются лишь ловушки одного типа. Однако данная модель может быть применена и при наличии нескольких типов ловушек — для каждого индивидуального пика на ТДС-спектре в случае, если пики хорошо разрешены.

² Такое название обусловлено тем, что данное уравнение описывает поток десорбции (адсорбированных) атомов одноатомных газов с поверхности металла.

Если нагрев образца производится по линейному закону $T(t) = T_0 + \beta t$, где T_0 — начальная температура образца, β — постоянная скорость нагрева, то уравнение (5) можно прологарифмировать и записать в виде

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{\text{макс}}^2} \right) = \ln \frac{kA}{E_a} - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T_{\text{макс}}} . \quad (6)$$

Из этого выражения видно, что, проведя серию термодесорбционных измерений идентичных образцов с различными скоростями нагрева, можно определить энергию выхода водорода из ловушки по наклону графика зависимости $\beta/T_{\text{макс}}^2$ от $1/T_{\text{макс}}$, построенному в полулогарифмическом масштабе, и при этом не нужно знать никаких дополнительных параметров [8].

Такой метод традиционно используется для определения энергии активации десорбции адсорбированных на поверхности металла атомов [9]. Для определения энергии выхода водорода из дефектов этот подход был впервые использован применительно к железу [10], а в недавней работе [11] он был использован и для вольфрама. Ранее в работах [12, 13] исследовались границы применимости формулы (6) для определения энергии выхода водорода из железа, однако использовалось допущение о бесконечно большой скорости рекомбинации. Данная работа посвящена изучению границ применимости формулы (6) для определения энергии выхода водорода из дефектов на примере вольфрама с учётом конечной скорости рекомбинации на поверхности металла.

ПАРАМЕТРЫ РАСЧЁТНОЙ МОДЕЛИ

Для моделирования спектров термодесорбции водорода из вольфрама использовался код ТМАР7 [14]. Моделировался образец толщиной 1 мм. Задавался один тип ловушек с прямоугольным или гауссовым профилем распределения концентрации по глубине. Характерная глубина залегания ловушек варьировалась в диапазоне 1—500 мкм, концентрации — в диапазоне 10^{-5} — 10^{-2} ат. дол. Энергия связи водорода с ними варьировалась в диапазоне 0,8—2,0 эВ. Начальное заполнение ловушек водородом изменялось в диапазоне 0,1—100%. В расчётах использовалось экспериментальное значение коэффициента диффузии, полученное Фрауэнфельдером [15]:

$$D(T) = 4,1 \cdot 10^{-7} \exp \left(-\frac{0,39}{kT} \right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Для анализа возможных эффектов, связанных с различным состоянием поверхности, использовались два выражения для коэффициента рекомбинации. Было использовано теоретическое значение для чистой поверхности на основе модели Пика и Сонненберга [16, 17], в котором теплота растворения была взята равной 1,04 эВ [15] и энергия активации для хемосорбции считалась равной нулю (далее коэффициент рекомбинации Пика—Сонненберга):

$$K_r^{\text{PS}} = 3 \cdot 10^{-25} T^{-1/2} \exp \left(\frac{2,08}{kT} \right) \text{ м}^4/\text{с}.$$

Также использовалось экспериментальное выражение для коэффициента рекомбинации, полученное Андерлом в экспериментах по проницаемости дейтерия через вольфрамовые фольги при ионном внедрении, которое на много порядков меньше, чем теоретическое значение, и имеет противоположную температурную зависимость [18] (далее коэффициент рекомбинации Андерла):

$$K_r^{\text{A}} = 3,2 \cdot 10^{-15} \exp \left(-\frac{1,16}{kT} \right) \text{ м}^4/\text{с}.$$

Данные значения наиболее часто используются при моделировании поведения водорода в вольфраме.

Для различных комбинаций параметров ловушек проводился расчёт ТДС-спектров с различными скоростями нагрева (в диапазоне 0,1—50 К/с), для каждой скорости нагрева β определялась температура максимума

потока десорбции $T_{\text{макс}}$ и строился график зависимости $\beta/T_{\text{макс}}^2$ от $1/T_{\text{макс}}$ в полулогарифмическом масштабе. Полученная зависимость аппроксимировалась прямой линией, по наклону которой определялась энергия активации выхода водорода из вольфрама (далее называемая в тексте эффективной энергией выхода водорода из металла), которая сравнивалась с реальным значением энергии выхода из ловушек, задаваемым в TMAP7.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛОВУШЕК И КОЭФФИЦИЕНТА РЕКОМБИНАЦИИ НА ПОЛОЖЕНИЕ МАКСИМУМА ДЕСОРБЦИИ

Температура максимума газовой выделения в расчётах увеличивается при увеличении энергии выхода из ловушки, увеличении концентрации ловушек, уменьшении степени их заполнения и увеличении глубины залегания захваченного водорода. Последние три закономерности могут быть связаны как с влиянием диффузии, от которой зависит время перемещения к поверхности, так и с перезахватом в дефекты, который увеличивает время жизни атомов водорода в дефектах. Смещение пика в область высоких температур может происходить также при существенном уменьшении коэффициента рекомбинации [19]. На рис. 1 показано несколько кривых газовой выделения, полученных при различных скоростях нагрева. Одна серия получена с использованием коэффициента рекомбинации Пика—Сонненберга, вторая — с использованием коэффициента рекомбинации Андерла. Можно видеть, что коэффициент рекомбинации оказывает влияние как на форму, так и на положение пика. Если скорость рекомбинации высока (Пик и Сонненберг), форма пика похожа на форму пика, описываемого уравнением (4): возрастание газовой выделения до максимума происходит медленно, а спад после максимума происходит очень быстро [20]. Это может свидетельствовать о том, что выход из дефектов является лимитирующим фактором. При использовании коэффициента рекомбинации Андерла пик имеет более короткую возрастающую ветвь и длинный хвост, что может свидетельствовать о влиянии других процессов, в том числе рекомбинации. Можно также видеть, что температура максимума в первом случае меньше, чем во втором. Это также свидетельствует о задержке десорбции в результате более медленной рекомбинации. Задержка десорбции после выхода водорода из дефектов может приводить к диффузии в глубь материала, что также может приводить к удлинению высокотемпературного хвоста пика.

Рис. 1. ТДС спектры для различных скоростей нагрева, рассчитанные с использованием коэффициента рекомбинации Пика—Сонненберга (а) и Андерла (б). Расчёты проводились для ловушек с $E_{dt} = 0,8$ эВ, равномерно распределённых в слое толщиной 1 мкм, $N_t = 10^{-2}$ ат. дол. и $M = 0,001$: $\square, \square$ — 0,01; $\circ, \circ$ — 0,1; $\triangle, \triangle$ — 1; $\diamond, \diamond$ — 10; $\star, \star$ — 50 K/c

ПРИМЕНИМОСТЬ ФОРМУЛЫ ПОЛЯНИ—ВИГНЕРА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛОЖЕНИЯ МАКСИМУМА ДЕСОРБЦИИ ОТ СКОРОСТИ НАГРЕВА

Во всех случаях при использовании коэффициента рекомбинации Пика—Сонненберга для чистой поверхности энергия активации выхода из металла, которая вычислялась по наклону графика, построенного согласно (6), хорошо совпадала с энергией активации выхода из ловушек, которая задавалась в расчётной модели. В приложении 1 приведено аналитическое доказательство применимости формулы Поляни—Вигнера для описания зависимости положения пика термодесорбции (но не формы всего спектра!) от скорости нагрева в случае бесконечно большой скорости рекомбинации. При использовании экспериментального значения коэффициента рекомбинации Андерла, который имеет противоположную

температурную зависимость и меньшие абсолютные значения, получаемая энергия выхода совпадала с задаваемой в коде только при определённых параметрах ловушек.

Рассмотрим подробно влияние параметров ловушек на применимость формулы Поляни—Вигнера для описания зависимости положения максимума десорбции от скорости нагрева в случае использования коэффициента рекомбинации Андерла.

Влияние параметров ловушек. С увеличением энергии выхода из ловушек и глубины их залегания отклонение эффективной энергии активации, определяемой по формуле (6), от задаваемой в коде энергии начинает уменьшаться (рис. 2). Если менять концентрацию ловушек N_T и степень их заполнения M , оставляя концентрацию водорода в ловушках постоянной $C_T = N_T M = \text{const}$, то с увеличением концентрации ловушек, а также энергии выхода из них, отклонение эффективной энергии активации выхода от задаваемой в коде энергии также начинает уменьшаться (рис. 3).

Рис. 2. Относительное отклонение энергии выхода из ловушек, определяемой по формуле (6), от значения, задаваемого в модели ТМАР7, в зависимости от энергии выхода из ловушек и глубины их залегания (в случае прямоугольного профиля). Расчёты проводились для $N_T = 10^{-2}$ ат. дол. и $M = 0,1$ с использованием коэффициента рекомбинации Андерла, отклонение: ● — > 5%; ■ — < 5%

Рис. 3. Относительное отклонение энергии выхода из ловушек, определяемой по формуле (6), от значения, задаваемого в модели ТМАР7, в зависимости от энергии выхода из ловушек и их концентрации при постоянном значении начального количества водорода в ловушках ($C_T = 10^{-5}$ ат. дол.). Ловушки считались равномерно распределёнными в слое толщиной 10 мкм. В расчётах использовался коэффициент рекомбинации Андерла, отклонение: ● — > 5%; ■ — < 5%

Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены тем, что при увеличении энергии выхода из ловушек, глубины их залегания, а также их концентрации, максимум десорбции смещается в область высоких температур. При этом значение коэффициента рекомбинации Андерла возрастает, и скорость десорбции с поверхности может перестать быть лимитирующим процессом. Поэтому положение пика десорбции может оказаться зависящим исключительно от параметров ловушек.

Критерий применимости формулы Поляни—Вигнера. При описании транспорта водорода в металлах при постоянной температуре в работах [21, 22] был введён транспортный параметр W :

$$W = \frac{K_r C_*^2}{D \frac{C_*}{l}} = \frac{K_r C_* l}{D}, \quad (7)$$

равный отношению потока рекомбинации к диффузионному потоку, где C_* — концентрация растворённого водорода в подповерхностном слое металла; l — характерный размер области у поверхности, в которой имеется градиент концентрации водорода. Этот параметр характеризует режим транспорта водорода: если $W \gg 1$, то скорость рекомбинации гораздо выше скорости диффузии, и такой режим называют диффузионно-лимитированным (diffusion-limited regime — DLR), если же $W \ll 1$, то такой режим называется поверхностно-лимитированным (surface-limited regime — SLR).

Данный параметр используется для описания транспорта водорода от поверхности материала в объём. Для описания обратной ситуации (транспорт из объёма к поверхности), имеющей место в процессе термодесорбции, можно ввести аналогичный параметр u :

$$u = \frac{K_r(T_{\text{макс}})C(T_{\text{макс}})l}{D(T_{\text{макс}})}, \quad (8)$$

где в качестве l следует понимать характерную глубину залегания ловушек, заполненных (частично или полностью) водородом, под $C(T_{\text{макс}})$ подразумевается концентрация растворённого водорода при температуре максимума десорбции $T_{\text{макс}}$, оценка которой может быть сделана исходя из предположения о локальном равновесии между захваченным и растворённым водородом при данной температуре [2]:

$$C(T_{\text{макс}}) = \frac{\rho C_T}{N_T - C_T} \exp\left(-\frac{E_{dt} - E_D}{kT_{\text{макс}}}\right). \quad (9)$$

В силу того, что при температуре максимума десорбции значительная часть ловушек должна быть свободна, слагаемым C_T в знаменателе можно пренебречь. Тогда получим

$$C(T_{\text{макс}}) = \rho \frac{C_T}{N_T} \exp\left(-\frac{E_{dt} - E_D}{kT_{\text{макс}}}\right), \quad (10)$$

$= M_s$

где M_s — степень заполнения ловушек при $T = T_{\text{макс}}$. Степень заполнения нельзя определить на опыте или оценить из теоретических соображений, однако в качестве оценки сверху можно взять половину от исходной степени заполнения ловушек водородом M (до начала проведения термодесорбции). Тогда формула (8) примет окончательный вид (с учётом температурной зависимости коэффициента диффузии):

$$u = \frac{\rho M l}{2D_0} K_r(T_{\text{макс}}) \exp\left(-\frac{E_{dt} - 2E_D}{kT_{\text{макс}}}\right). \quad (11)$$

В качестве примера на рис. 4 показан график зависимости $\beta/T_{\text{макс}}^2$ от $1/T_{\text{макс}}$ в полулогарифмическом масштабе для двух значений коэффициента рекомбинации (при одинаковых параметрах ловушек), причём у каждой точки на графике указано значение параметра u . Как можно видеть, в случае рекомбинации по Пика и Сонненбергу параметр u всегда много больше единицы и эффективная энергия активации выхода из металла близка к энергии активации выхода из дефектов (штриховая линия). В случае коэффициента рекомбинации Андерла параметр u много больше единицы для точек, лежащих на прямую, соответствующую энергии активации, заданной в модели (рис. 5). На основании этого можно сделать вывод, что для применимости формулы (6) для определения энергии выхода водорода из дефектов, ис-

Рис. 4. Зависимость $\beta/T_{\text{макс}}^2$ от $1/T_{\text{макс}}$, полученные из расчётных ТДС для ловушек с $E_{dt} = 0,8$ эВ (— — —), равномерно распределённых в слое толщиной 1 мкм, с $N_t = 10^{-2}$ ат. дол. и $M = 0,001$. Приведены данные, полученные с использованием коэффициентов рекомбинации Пика—Сонненберга (■) и Андерла (●). У каждой точки на графике указано соответствующее ей значение параметра u . Пунктирная линия имеет наклон, соответствующий энергии выхода из ловушек, задаваемой в модели TMAP7

Рис. 5. Зависимость $\beta/T_{\text{макс}}^2$ от $1/T_{\text{макс}}$, полученная из расчётных ТДС для ловушек с $E_{dt} = 0,8$ эВ (— — —), равномерно распределённых в слое толщиной 10 мкм, с $N_t = 10^{-2}$ ат. дол. и $M = 0,001$ с использованием коэффициента рекомбинации Андерла (●). У каждой точки на графике указано соответствующее ей значение параметра u . Пунктирная линия имеет наклон, соответствующий энергии выхода из ловушек, задаваемой в модели TMAP7

ходя из десорбционных измерений с разными скоростями нагрева, необходимо, чтобы введенный параметр u был много больше единицы.

Таким образом, состояние поверхности является критически важным для определения энергии активации выхода водорода из дефектов. Коэффициент рекомбинации зависит от состояния поверхности, и только в сверхвысоком вакууме он имеет большое значение и почти не влияет на десорбцию водорода. Поэтому ТДС эксперименты желательно проводить без переноса по атмосфере между облучением и анализом образца, а также тщательно контролировать условия проведения эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена применимость формулы Поляни—Вигнера для анализа десорбции с поверхности, для определения энергии выхода водорода из ловушек в объеме материала по результатам серии ТДС с различной скоростью нагрева на примере вольфрама. Показано, что применимость такого подхода в значительной степени зависит от состояния поверхности материала и его использование возможно только для случая высокой скорости рекомбинации водорода на поверхности.

Предложен транспортный параметр, учитывающий свойства объема и поверхности материала, который был вычислен для большой серии расчетов. Показано, что при высокой скорости рекомбинации (коэффициент рекомбинации Пика—Сонненберга) этот параметр всегда много больше единицы. Однако в случае пониженной скорости рекомбинации на поверхности (коэффициент рекомбинации Андерла) предложенный параметр становится меньше единицы в широком диапазоне параметров ловушек, что совпадает с наблюдаемыми отклонениями в определении энергии выхода из ловушек. Таким образом, состояние поверхности является критически важным для определения энергии активации выхода водорода из дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (контракт № 14.Y26.31.0008).

REFERENCES

1. **Causey R.A.** Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components. — J. of Nuclear Materials, 2002, vol. 300, № 2—3, pp. 91—117.
2. **Federici G., Skinner C.H., Brooks J.N., Coad J.P., Grisolia C., Haasz A.A., Hassanein A., Philipps V., Pitcher C.S., Roth J., Wampler W.R., Whyte D.G.** Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors. — Nuclear Fusion, 2001, vol. 41, № 12, p. 1967.
3. **Langley R.A., Bohdansky J., Eckstein W., Mioduszewski P., Roth J., Taglauer E., Thomas E.W., Verbeek H., Wilson K.L.** Data compendium for plasma-surface interactions. — Nuclear Fusion, 1984, vol. 24, № S1, p. S9.
4. **Pisarev A.A., Voskresensky I.D., Porfirev S.I.** Computer modeling of ion implanted deuterium release from tungsten. — J. of Nuclear Materials, 2003, vol. 313—316, pp. 604—608.
5. **Ogorodnikova O.V., Roth J., Mayer M.** Ion-driven deuterium retention in tungsten. — J. Applied Physics, 2008, vol. 103, № 3, p. 034902.
6. **Poon M., Haasz A.A., Davis J.W.** Modelling deuterium release during thermal desorption of D⁺-irradiated tungsten. — J. of Nuclear Materials, 2008, vol. 374, № 3, pp. 390—402.
7. **Schmid K., Rieger V., Manhard A.** Comparison of hydrogen retention in W and W/Ta alloys. — J. of Nuclear Materials, 2012, vol. 426, № 1—3, pp. 247—253.
8. **Falconer J.L., Madix R.J.** Flash desorption activation energies: DCOOH decomposition and CO desorption from Ni (110). — Surface Science, 1975, vol. 48, № 2, pp. 393—405.
9. **De Jong A.M., Niemantsverdriet J.W.** Thermal desorption analysis: comparative test of ten commonly applied procedures. — Surface Science, 1990, vol. 233, № 3, pp. 355—365.
10. **Choo W.Y., Lee J.** Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. — Metallurgical Transactions A, 1982, vol. 13, № 1, pp. 135—140.

11. **Manhard A.** Deuterium inventory in tungsten after plasma exposure: a microstructural survey. PhD Thesis. Universität Augsburg, 2011, <http://opus.bibliothek.uni-augsburg.de/opus4/frontdoor/index/index/docId/1981>.
12. **Wei F.-G., Enomoto M., Tsuzaki K.** Applicability of the Kissinger's formula and comparison with the McNabb—Foster model in simulation of thermal desorption spectrum. — *Computational Materials Science*, 2012, vol. 51, № 1, pp. 322—330.
13. **Cheng L., Enomoto M., Wei F.-G.** Further assessment of the Kissinger formula in simulation of thermal desorption spectrum of hydrogen. — *ISI International*, 2013, vol. 53, № 2, pp. 250—256.
14. **TMAP7 user manual.** Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, INEEL/EXT-04-02352 Rev. 2, 2008.
15. **Frauenfelder R.** Solution and diffusion of hydrogen in tungsten. — *J. of Vacuum Science and Technology*, 1969, vol. 6, № 3, pp. 388—397.
16. **Pick M.A., Sonnenberg K.A.** Model for atomic hydrogen-metal interactions — application to recycling, recombination and permeation. — *J. of Nuclear Materials*, 1985, vol. 131, № 2—3, pp. 208—220.
17. **Ogorodnikova O.V.** Comparison of hydrogen gas-, atom- and ion-metal interactions. — *J. of Nuclear Materials*, 2000, vol. 277, № 2—3, p. 130—142.
18. **Anderl R.A., Holland D.F., Longhurst G.R., Pawelko P.J., Trybus C.L., Sellers C.H.** Deuterium transport and trapping in polycrystalline tungsten. — *Fusion Technology*, 1992, vol. 21, pp. 745—752.
19. **Yarko S.S., Tsvetkov I.V., Pisarev A.A.** Computational study of thermal desorption of ion-implanted hydrogen in tungsten. — *VANT. Ser. Teoreticheskaya i prikladnaya fizika (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Theoretical and Applied Physics)*, 2009, № 1, pp. 39—48 (in Russian).
20. **Pisarev A.A.** The capture of gas ions and their liberation. — *Encyclopedia of low-temperature plasma*. Vol. 3. Edited by Fortov V.E. — M.: Nauka (Science), 2000 (in Russian).
21. **Ali-Khan I., Dietz K.J., Waelbroeck F.G., Wienhold P.** The rate of hydrogen release out of clean metallic surfaces. — *J. of Nuclear Materials*, 1978, vol. 76—77, pp. 337—343.
22. **Waelbroeck F., Wienhold P., Winter J.** Thermally activated processes in hydrogen recycling. — *J. of Nuclear Materials*, 1982, vol. 111—112, pp. 185—198.
23. **Oriani R.A.** The diffusion and trapping of hydrogen in steel. — *Acta Metallurgica*, 1970, vol. 18, № 1, pp. 147—157.
24. **Farrell G., Carter G.** Diffusive processes in a solid during tempering. — *Vacuum*, 1967, vol. 17, № 1, pp. 15—19.
25. **Tikhonov A.N., Samarskiy A.A.** Equations of mathematical physics. — M.: Pub.house of MSU, 1999 (in Russian).
26. **Castro F.J., Sánchez A.D., Meyer G.** Bulk effects in thermal desorption spectroscopy. — *J. of Chemical Physics*, 1998, vol. 109, № 16, pp. 6940—6946.

Приложение 1

СПРАВЕДЛИВОСТЬ ФОРМУЛЫ ПОЛЯНИ—ВИГНЕРА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛОЖЕНИЯ ПИКА ДЕСОРБЦИИ ОТ СКОРОСТИ НАГРЕВА В СЛУЧАЕ БЕСКОНЕЧНО БОЛЬШОЙ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ

Рассмотрим процесс линейного нагрева образца со скоростью β и температуры, близкие к температуре максимума десорбции. В этом случае можно считать степень заполнения ловушек водородом малой. Воспользуемся также предположением о локальном равновесии между захваченным и растворённым водородом. Тогда связь между концентрациями захваченного и растворённого водорода будет выражаться формулой (10). Выразим C_T через C и подставим его в выражение (1). Тогда получим

$$\left(1 + \frac{N_T}{\rho} \exp\left(\frac{E_{dt} - E_D}{kT}\right)\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (12)$$

Если ввести обозначение

$$D_{\text{эф}}(T) = D(T) \left[1 + \frac{N_T}{\rho} \exp\left(\frac{E_{dt} - E_D}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (13)$$

то мы придём к обыкновенному уравнению диффузии. Введённый параметр $D_{\text{эф}}$ в литературе называют эффективным коэффициентом диффузии в поле дефектов [23]. Таким образом, уравнение диффузии в поле дефектов переписано в виде обычного уравнения диффузии, в котором вместо нормального коэффициента диффузии растворённых атомов по межузлиям стоит эффективный коэффициент диффузии, который меньше обычного коэффициента D за счёт захвата атомов в ловушки в процессе переноса атомов. Если влияние ловушек не очень мало, то единицей в знаменателе можно пренебречь, поэтому полученное нами выражение для эффективного коэффициента можно переписать в виде

$$D_{\text{эф}}(T) = D_0 \frac{\rho}{N_T} \exp\left(-\frac{E_{dt}}{kT}\right). \quad (14)$$

Как можно видеть, роль энергии активации для диффузии в нём играет энергия высвобождения водорода из ловушек. Рассмотрим простейший случай плоского профиля распределения ловушек по глубине $N_T = \text{const}$. Если перейти от производной по времени к производной по температуре ($dT/dt = \beta$) и ввести новую переменную

$$z(T) = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_{dt}}{k\tau}\right) d\tau, \quad (15)$$

то мы придём к уравнению диффузии с постоянными коэффициентами [24]

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \left(\frac{D_0 \rho}{\beta N_T} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (16)$$

Если считать скорость десорбции водорода с поверхности бесконечно большой ($K_r \rightarrow \infty$), то для того чтобы поток десорбции $J = K_r C^2$ оставался конечной величиной, необходимо потребовать, чтобы концентрация растворённого водорода на обеих поверхностях обращалась в нуль: $C(0, t) = 0$; $C(d, t) = 0$. Поставленная таким образом задача может быть аналитически решена с помощью метода разделения переменных [25]:

$$C(x, z) = \sum_{h=1}^{\infty} A_h \exp\left(-\left(\frac{\pi h}{d}\right)^2 \left(\frac{D_0 \rho}{\beta N_T}\right) z\right) \sin \frac{\pi h}{d} x, \quad (17)$$

где постоянные коэффициенты разложения A_h определяются выражением

$$A_h = \frac{2}{d} \int_0^d C_0(\xi) \sin \frac{\pi h}{d} \xi d\xi, \quad (18)$$

где $C_0(x)$ — начальное распределение растворённого водорода по глубине. Поток десорбции из образца будет равен сумме абсолютных значений потоков десорбции с обеих поверхностей образца и определяться из закона Фика

$$J(T) = D_{\text{эф}} \left| \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} + D_{\text{эф}} \left| \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=d} = \frac{2\pi}{d} D_0 \frac{\rho}{N_T} \exp\left(-\frac{E_{dt}}{kT}\right) \sum_{h=1}^{\infty} A_h h \exp\left(-\left(\frac{\pi h}{d}\right)^2 \left(\frac{D_0 \rho}{\beta N_T}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_{dt}}{k\tau}\right) d\tau\right). \quad (19)$$

Условие максимума десорбции частиц можно получить, дифференцируя (19) и приравнявая производную нулю при $T = T_{\text{макс}}$:

$$\frac{2\pi}{d} D_0 \frac{\rho}{N_T} \exp\left(-\frac{E_{dt}}{kT_{\text{макс}}}\right) \sum_{h=1}^{\infty} A_h h \exp\left(-\left(\frac{\pi h}{d}\right)^2 \left(\frac{D_0 \rho}{\beta N_T}\right) \int_{T_0}^{T_{\text{макс}}} \exp\left(-\frac{E_{dt}}{k\tau}\right) d\tau\right) \left\{ \frac{E_{dt}}{kT_{\text{макс}}^2} - \left(\frac{\pi h}{d}\right)^2 \left(\frac{D_0 \rho}{\beta N_T}\right) \exp\left(-\frac{E_{dt}}{kT_{\text{макс}}}\right) \right\} = 0. \quad (20)$$

Исходя из того, что экспоненциальные члены в нуль обращаться не могут, а согласно (18) все коэффициенты A_h являются неотрицательными (с учётом очевидного условия, что распределение начальной концентрации частиц по глубине является неотрицательной функцией), то для того чтобы выражение (20) было справедливо, необходимо, чтобы выражение в фигурных скобках обращалось в нуль. Благодаря наличию h^2 в экспоненте уже второй член ряда будет гораздо меньше первого. Поэтому, чтобы получить приближенное решение, нам достаточно потребовать обращение в нуль первого члена ряда [26]:

$$\frac{\beta}{T_{\text{макс}}^2} = \frac{\pi^2 k D_0 \rho}{d^2 N_T E_{dt}} \exp\left(-\frac{E_{dt}}{kT_{\text{макс}}}\right), \quad (21)$$

т.е. мы приходим к выражению, аналогичному (5).

AUTHORS

Zibrov M.S. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)
Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia; mzibrov@gmail.com.

Shubina A.S. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)
Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia;

Gasparyan Yu.M. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)
Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia; YMGasparian@mephi.ru.

Pisarev A.A. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)
Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia; pisarev@plasma.mephi.ru.

Received 22 October 2014

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2015, vol. 38, issue 1, pp. 32—41.