

# POVRŠINSKA DIFUZIJA ATOMARNEGA VODIKA

Miha Kveder, Miran Mozetič, France Breclj in Matija Drobnič\*,  
 Institut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana,  
 \*Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61000 Ljubljana

## SURFACE DIFFUSION OF ATOMIC HYDROGEN

### Abstract

The use of hydrogen for discharge cleaning of metal surfaces has one important disadvantage. This is adsorption of atomic hydrogen on surfaces and subsequent surface diffusion, which causes a contamination of already clean surfaces. Adsorbed hydrogen changes electric and magnetic properties of some metals. That is why we have decided to take a closer look at the surface diffusion of adsorbed hydrogen atoms. For the evaluation of the diffusion rate we used a simple model. An infinite metal surface is divided into two parts. The first one is completely clean of atomic hydrogen, on the other there is known uniform initial concentration of adsorbed hydrogen atoms. Our simple model calculations expressed strong dependence of the diffusion rate on the temperature of the surface. The results for atomic hydrogen on copper surface showed that the rate of diffusion at the temperature 600 K is about 500 times larger than that at the temperature 300 K.

### Povzetek

V zadnjih letih se v svetu vse bolj uveljavlja metoda obdelave kovinskih površin z vodikovo plazmo. Z atomarnim vodikom namreč uspešno odstranjujemo s površin kovin razne nečistoče, predvsem kovinske okside. Vendar po takšni obdelavi ostane na površini plast adsorbiranega vodika, ki se lahko difuzijsko prenese na prej čiste dele površin. Prav zato smo se odločili za študij hitrosti površinske difuzije adsorbiranih atomov vodika. Za izračun smo uporabili naslednji model: kovinska površina je neskončna in razdeljena na dve polravnini, od katerih je ena na začetku povsem čista, na drugi pa je neka znana začetna koncentracija adsorbiranih atomov. Izračun je pokazal, da je hitrost površinske difuzije najbolj odvisna od temperature površine. Rezultati za difuzijo adsorbiranega atomarnega vodika na bakreni površini kažejo, da je difuzija pri temperaturi 600 K približno tisočkrat hitrejša od tiste pri temperaturi 300 K.

## 1 Uvod

Adsorpcija vodika na kovinski površini je pomemben pojav v celi vrsti tehnoloških procesov. Adsorbirani vodik igra odločilno vlogo v mnogih katalitskih procesih, v metalurgiji je poznan kot povzročitelj krhkosti jekla (embrittlement of steel), v fuzijski tehnologiji pa povzroča probleme adsorbiran na notranjih površinah v tokamakih. Prav tako površinsko adsorbirani vodik spremeni električne in magnetne lastnosti kovin, npr. PdH je superprevodnik, medtem ko čisti paladij ni.

Prav zaradi teh neprijetnosti so naredili že vrsto študij o adsorbiranem vodik na kovinskih površinah. Dobro so teoretično in eksperimentalno obdelana področja vezi kovina-vodik, nihajna stanja adsorbiranega vodika, rekonstrukcija površine zaradi adsorpcije, statistična mehanika različnih površinskih faz, akomodacija in desorpcija vodika na kovinski površini. V zadnjem času je bilo objavljenih tudi precej člankov in študij /1, 2, 3, 4, 5/ o površinski gibljivosti adsorbiranega vodika oz. o površinski difuziji. Le-ta pride do izraza na kovinskih površinah, ki mejijo na vakuum,

posebno, če so bile očiščene z atomarnim vodikom. Po obdelavi ostane na površini kovine tanka plast adsorbiranega vodika, ki se difuzijsko lahko prenese na povsem čiste dele kovinskih površin. To lahko povzroči že omenjene spremembe lastnosti kovin, v primeru bombardiranja površine z energijskimi delci pa tudi desorpcijo in povečanje tlaka v vakuumskem sistemu.

## 2 Difuzijski koeficient

Do adsorpcije molekul ali atomov na kovinski površini pride zaradi privlačnega interakcijskega potenciala med površino in delci plina. Ta je zaradi periodičnosti atomov v kristalni mreži podlage periodičen. Atomi plina, ki se na površini ujamejo v eno od jam tega potenciala, v njej niso stalno vezani. Lahko preskakujejo od ene do sosednje potencialne jame, oz. difundirajo po površini.

Vrednost difuzijskega koeficienta za površinsko difuzijo je /5/:

$$D = k \frac{l^2}{4}, \quad (1)$$

kjer je  $l$  razdalja med dvema sosednjima mestoma ve-

zave adsorbiranega atoma in  $k = \frac{g\omega_a}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_a^{ef}}{k_B T}\right)$

konstanta, ki določa število prehodov preko potencialne bariere na enoto časa. V izrazu za  $k$  je  $\omega_a$  nihajna frekvenca adsorbiranega atoma v vezanem stanju,  $g$  število izhodnih kanalov na danem mestu vezave (= 4 za fcc (100) mrežo),  $T$  temperatura površine,  $k_B$  Boltzmannova konstanta in  $E_a^{ef}$  efektivna aktivacijska energija, potrebna za prehod atoma z enega na sosednje mesto vezave. V tej efektivni aktivacijski energiji je že upoštevan efektivni kvantnomehanski periodični potencial, ki ga čuti difundirajoči atom.

Ko vstavimo izraz za  $k$  v enačbo (1), dobimo naslednji izraz za odvisnost difuzijskega koeficienta od temperature:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a^{ef}}{k_B T}}. \quad (2)$$

Na takšen način izračunani difuzijski koeficienti se dobro ujemajo z izmerjenimi za vodikove atome na bakreni površini (fcc mreža, (100) mrežna ravnina) /4, 5/. Zato smo te podatke uporabili tudi v našem izračunu hitrosti površinske difuzije vodika na bakru.

### 3 Izračun

Pri površinski difuziji nas zanima predvsem časovni potek tega procesa. Kako hitro se na površini kovine spreminja koncentracija adsorbiranih atomov ali kako daleč difundira znaten del adsorbiranih atomov v določenem času, izračunamo iz splošne difuzijske enačbe.

Ker nam gre za časovni potek površinske difuzije, uporabimo splošno difuzijsko enačbo na neskončni ravnini. Tako nam ni treba iskati robnih pogojev in je za točno rešitev potreben le ustrezen začetni pogoj. Da je slika dogajanja pri površinski difuziji jasna, privzamemo naslednji, idealizirani začetni pogoj oz. začetno porazdelitev adsorbiranih atomov: začetna koncentracija  $n_0$  je enaka in enakomerna po vsej polravnini  $x < 0$  ter enaka nič na polravnini  $x \geq 0$ . Tak začetni pogoj je ugoden tudi zato, ker postane difuzijska enačba enodimenzionalna, odvisna le od spremenljivke  $x$ :

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (3)$$

Tu je  $D$  koeficient površinske difuzije in  $n$  koncentracija adsorbiranih atomov.

Rešitve enačbe (3) nastavimo v obliki

$$n = \sum u_i(x) \exp(-k_i^2 Dt)$$

Ta nastavek vstavimo v enačbo (3) in dobimo:  $D \sum u_i''(x) \exp(-k_i^2 Dt) = -\sum u_i(x) D k_i^2 \exp(-k_i^2 Dt)$ . Po krajšanju in prenosu členov prek enačaja nam ostane amplitudna enačba  $u_i''(x) + k_i^2 u_i(x) = 0$ , katere splošna rešitev je  $u_i(x) = A_i \cos(k_i x) + B_i \sin(k_i x)$  /6/. Ker nimamo robnih pogojev, ki bi določili diskretne vrednosti konstante  $k_i$ , privzamemo, da se  $k$  zvezno spreminja od 0 do neskončno in vsota v nastavku za reševanje difuzijske enačbe preide v integral:

$$n(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} [A(k) \cos(kx) + B(k) \sin(kx)] e^{-k^2 Dt} dk \quad (4)$$

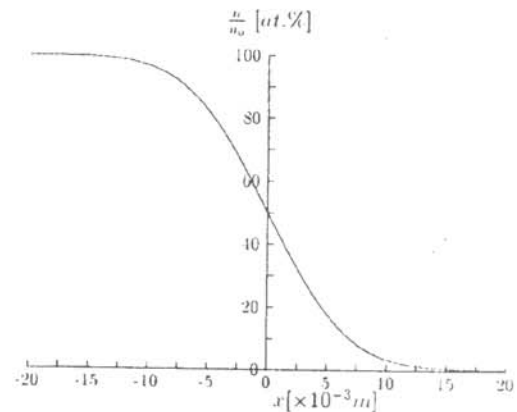
Za določitev konstant  $A(k)$ ,  $B(k)$  in  $k$  uporabimo prej opisani začetni pogoj, ki ga matematično opišemo z Heavyside-ovo funkcijo:

$$n(x,t=0) = n_0 [1 - H(x)] = n_0 f(x) \quad (5)$$

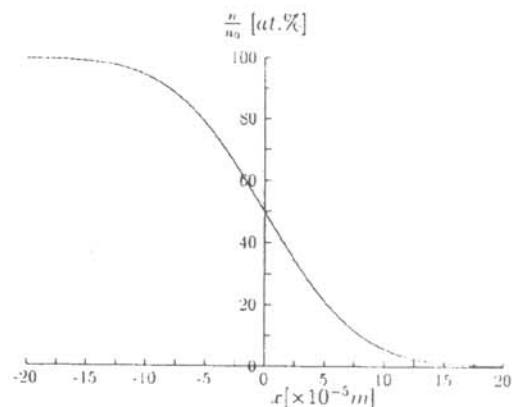
V tej enačbi je  $H(x)$  Heavyside-ova funkcija oz.  $f(x)$  funkcija, ki opisuje začetno porazdelitev. Od tu dalje iskanje končne rešitve zahteva mnogo integriranja in uvajanja novih spremenljivk. Zato tu zapišimo le končni rezultat:

$$\begin{aligned} n(x > 0, t) &= n_0 - n_0 \left[ \frac{1}{2} + \Phi\left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}}\right) \right] = \\ &= n_0 \left[ \frac{1}{2} - \Phi\left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}}\right) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Funkcija  $\Phi\left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}}\right)$  je znana "error function" in je tabelirana v več knjigah /6/. Tako lahko rešitve za dani difuzijski koeficient  $D$  na poljubnem kraju  $x > 0$  in času  $t$  poiščemo v tabelah. Ker nas zanima časovni potek površinske difuzije in ker ne poznamo začetne površinske gostote adsorbiranih atomov  $n_0$ , raje računamo z razmerjem trenutne gostote z začetno, ki nam lepo opiše večanje koncentracije atomarnega vodika pri  $x > 0$ .



Slika 1. Profil površinske koncentracije atomov vodika na fazni meji po času  $10^5$  sekund, temperatura 300 K, difuzijski koeficient  $1,95 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .



Slika 2. Profil površinske koncentracije atomov vodika na fazni meji po času  $10^5$  sekund, temperatura 600 K, difuzijski koeficient  $1,45 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

### 4 Numerični rezultati

Na slikah 1. in 2. so upodobljeni po enačbi (6) računalniško izračunani rezultati za potek površinske difuzije. Narisana je krajevna odvisnost površinske gostote vodikovih atomov po določenem času. Izračun za sliko 1 je bil narejen za difuzijski koeficient  $1,95 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  pri temperaturi 300 K /5/ in za razmerje trenutne proti začetni površinski gostoti  $n(x > 0, t) / n_0$ . Enak

izračun je bil opravljen za sliko 2, kjer smo uporabili difuzijski koeficient  $1,45 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  pri temperaturi 600 K/5/.

Rezultati kažejo, da je hitrost difuzije močno odvisna od temperature površine. Pri temperaturi 600 K je kar tisočkrat večja kot pri 300 K. Glede na preprostost uporabljenega modela in neupoštevanje odvisnosti difuzijskega koeficienta od površinske koncentracije adsorbiranega vodika lahko rečemo, da je površinska difuzija hitra in znatna.

Zaradi temperaturne odvisnosti koeficienta površinske difuzije (2) lahko napovemo še mnogo hitrejšo difuzijo pri močno povečanih temperaturah (nad 600 K). Pri

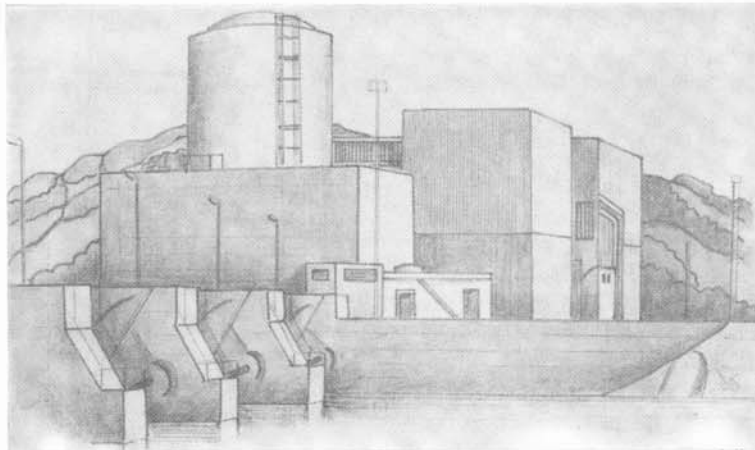
nižjih temperaturah (pod 300 K) koeficient D hitro pada, zato je onesnaževanje površine z adsorbiranimi atomi zelo počasno in skoraj zanemarljivo za čase do nekaj let.

## 5 Literatura

- /1/ J. C. Tully, G. H. Gilmer, M. Shugard, J. Chem. Phys. 71 (1979), 1630.
- /2/ G. Wahnstroem, J. Chem. Phys. 89 (1988), 6996.
- /3/ S. Efrima, H. Metiu, J. Chem. Phys. 69 (1978), 2286.
- /4/ J. G. Lauderdale, D. G. Truhlar, Surf. Sci. 164 (1985), 558.
- /5/ S. M. Valone, A. F. Voter, J. D. Doll, Surf. Sci. 155 (1985) 687.
- /6/ Ivan Vidav, Višja matematika II, DZS, 2. izdaja 1979.



nuklearna elektrarna krško, p. o.  
vrbina 12  
68270 krško  
slovenija  
telefon: 0608 21 621  
telex: 0608 21 528  
telegram: 35748 nuelkr si



Nuklearna elektrarna Krško je opremljena z Westinghousovim lahkovodnim tlačnim reaktorjem (PWR) toplotne moči 1880 MW. Njena projektirana moč na generatorju je 664 MW.

V desetih letih komercialnega obratovanja je elektrarna oddala v omrežje več kot 41 TWh električne energije.

Varno in zanesljivo obratovanje elektrarne ostaja temeljni cilj NE Krško.