

УДК 539.219.3

ВЫХОД ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ИЗ Pd ПРИ РАДИАЦИОННОМ, ДЖОУЛЕВОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2020 г. Ю. И. Тюрин^а, В. С. Сыпченко^{а, *}, Н. Н. Никитенков^а,
Чжан Хунжу^а, И. П. Чернов^а

^аТомский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: sypchenkov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

Исследован выход изотопов водорода (H, D) из Pd при линейном нагреве: а) пучком ускоренных электронов; б) джоулевым теплом переменного тока (50 Гц), пропускаемого через образцы; в) во внешних коаксиальных печах в металлической (нержавеющая сталь) и г) кварцевой вакуумной ячейках. Использовалось катодное насыщение образцов Pd водородом и дейтерием. Исследования выполнены на высоковакуумной установке регистрации газов, вышедших из материалов, с помощью масс-спектрометрии. Максимальное смещение положения максимумов термогазовыделения водорода и дейтерия из палладия в низкотемпературную область наблюдается при нагреве образцов электрическим током и нагреве в кварцевой вакуумной ячейке. Рассмотрены механизмы выхода изотопов водорода из металлов за счет аккумуляции энергии пучка электронов и электромагнитного поля водородной подсистемой кристаллов.

Ключевые слова: водород, поверхность, неравновесные процессы, диффузия, атомная миграция, адсорбция и рекомбинация, стимулированная десорбция.

DOI: 10.31857/S1028096020100179

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проведен ряд экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению стимуляции миграции изотопов водорода в металлах и неметаллах ускоренными электронами, электрическим полем (электромиграция), рентгеновским и инфракрасным излучением.

Эти исследования показали, что переход в неравновесное состояние в системах “водород–конденсированное вещество” при внешнем воздействии сопровождается следующими эффектами [1–6]:

а) увеличивается подвижность адсорбированного и поглощенного водорода и ускоряется выход атомарного водорода из объема на поверхность [3];

б) увеличиваются скорости рекомбинации атомов водорода на поверхности и десорбции молекул H₂, D₂ [4];

в) происходит выход водорода из металлов в атомной и ионной формах под действием ионизирующего излучения [5];

д) отмечено гигантское увеличение подвижности водорода в рутиле под действием ИК-излучения [6].

В работе изучено влияния ускоренных электронов и динамических составляющих электромагнитных полей на активацию выделения водорода из Pd.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования проводились в высоковакуумной установке с безмасляной откачкой (остаточный вакуум: $P < 10^{-6}$ Торр). Газы, выделяющиеся из Pd, регистрировались масс-спектрометром. Использовался линейный нагрев образцов внешней кварцевой коаксиальной печью. Печь выполнена в виде соленоида, намотанного (10 см⁻¹) на кварцевой трубке (10 см). Образцы помещались в вакуумируемые кварцевые или металлические (из нержавеющей стали) ячейки. Интервал линейного нагрева образцов составлял от 20 до 1000°C, скорость нагрева 1 град/с.

Для радиационно-стимулированного нагрева образцов использовался пучок ускоренных электронов. Энергия электронов составляла 35 кэВ, ток пучка на поверхности образца – 75 мА/см², диаметр пятна электронного пучка на образце – 20 мм.

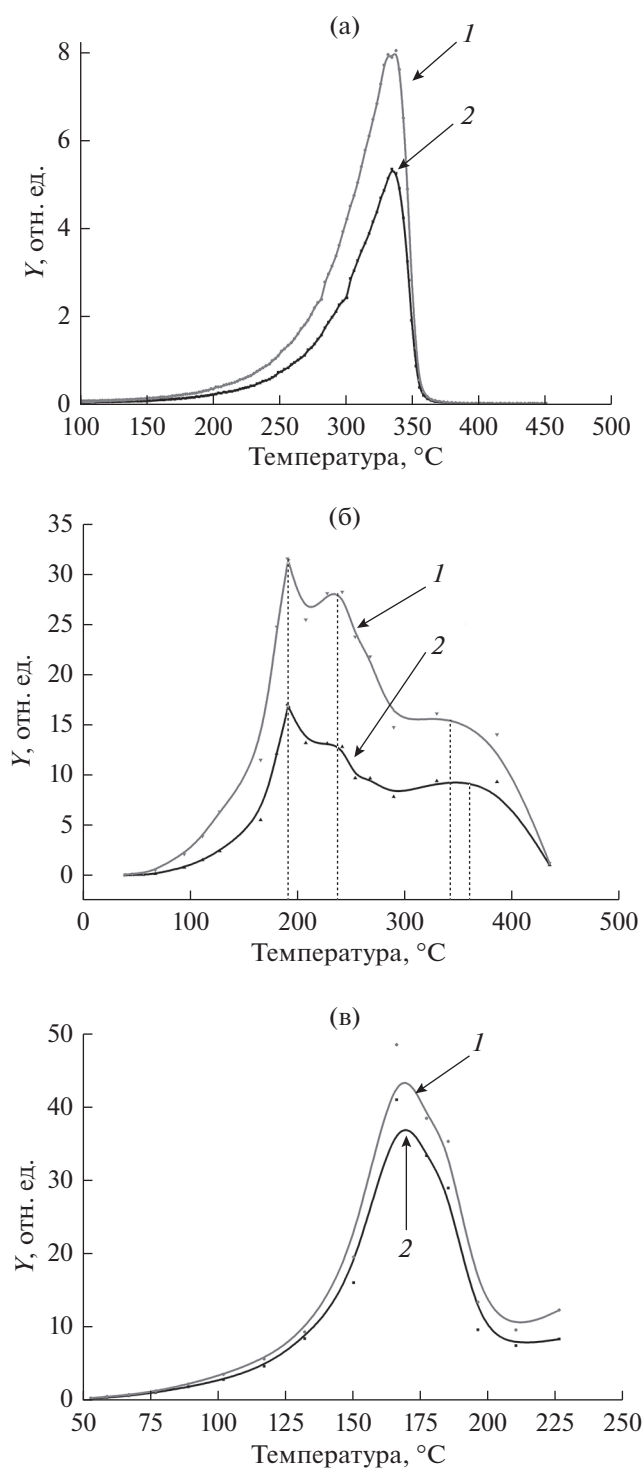


Рис. 1. Выход изотопов водорода (1 – H_2 , 2 – D_2) из Pd в режиме линейного нагрева: а – нагрев в вакуумной ячейке из нержавеющей стали: $T_{\max}(H_2) = 350^\circ C$, $T_{\max}(D_2) = 345^\circ C$; б – нагрев в кварцевой вакуумной ячейке: $T_{\max 1}(H_2) = 190^\circ C$, $T_{\max 2}(H_2) = 240^\circ C$, $T_{\max 3}(H_2) = 345^\circ C$, $T_{\max 1}(D_2) = 190^\circ C$, $T_{\max 2}(D_2) = 245^\circ C$, $T_{\max 3}(D_2) = 355^\circ C$; в – нагрев переменным электрическим током – джоулево тепло: $T_{\max}(H_2) = 160^\circ C$, $T_{\max}(D_2) = 165^\circ C$.

Использовался линейный нагрев, при пропускании электрического тока (переменный ток 50 Гц) через образец (джоулево тепло).

Геометрия образцов была выбрана в виде плоскопараллельных пластинок Pd размером $0.05 \times 3 \times 25$ мм и кольцевых замкнутых образцов той же длины. Образцы иных размеров, ($0.2 \times 10 \times 10$ мм) могли использоваться в случае нагрева пучком электронов, что обсуждается дополнительно. Скорость термического и джоулево нагрева составляла 1 град/с, радиационного достигала 15 град/с.

Для насыщения образцов Pd водородом и дейтерием использовалось электролитическое (катодное) насыщение в 1-М растворе $H_2SO_4 + H_2O$ или $D_2SO_4 + D_2O$ в течение 30 мин при плотности тока $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ при нормальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1а–в приведены зависимости интенсивности выхода водорода и дейтерия в режиме линейного нагрева палладия. Время электролитического насыщения составляло 30 мин, ток насыщения $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Смещение положения температурных максимумов плотности потока выхода изотопов водорода при термическом нагреве в металлической из нержавеющей стали и нагреве переменным электрическим током (50 Гц) составляет для палладия $\Delta T = 190 \pm 5^\circ C$. Сдвиг в положении максимумов при нагреве электрическим током и нагреве в кварцевой ячейке внешней коаксиальной печи составляет для первого максимума $\Delta T_{\max 1} = 25 \pm 5^\circ C$. Положение низкотемпературного пика $190 \pm 5^\circ C$ термогазовыделения водорода и дейтерия при нагреве палладия в кварцевой ячейке (рис. 1б) коррелирует с положением пика $165 \pm 5^\circ C$ (рис. 1в) при нагреве палладия джоулевым теплом, а высокотемпературный пик $350 \pm 5^\circ C$ (рис. 1б) коррелирует с пиком $355 \pm 5^\circ C$ при нагреве палладия коаксиальной печью в металлической ячейке. Эта корреляция служит проявлением воздействия электромагнитных полей на диффузионные процессы в металлах, где водород не закреплен сильной химической связью, а находится в междоузльях в близких к ионным состояниям H^+ , D^+ .

Сразу три пика наблюдаются в эксперименте с замкнутым кольцевым образцом Pd–D, H, нагреваемом коаксиальной кварцевой печью в кварцевой ячейке (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности выхода водорода из сплава палладия с серебром ($Pd_{0.6}Ag_{0.4}$) в режиме радиационного нагрева ускоренным пучком электронов (РСГВ).

Максимум термодесорбции (рис. 1а) приходится на температуру $355 \pm 5^\circ C$, максимум РСГВ

соответствует температура $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Смещение в положении максимумов термодесорбции и РСГВ составляет $\Delta T = 315 \pm 5^\circ\text{C}$, высокотемпературный пик в области 275°C соответствует серебру.

МОДЕЛЬ УСКОРЕННОЙ МИГРАЦИИ ВОДОРОДА

Рассмотрим возможность стимуляции движения легкой водородной подсистемы в металле при воздействии электромагнитного поля. Предполагаем, что водород занимает в металле связанные упорядоченные состояния с глубиной потенциальной ямы порядка энергии активации диффузии протонов в металле. В Pd это 0.23 эВ , при этом водород находится в ионизированном состоянии H^+ с эффективным зарядом Z^*e ($0 < Z^* < 1$).

Частоту колебаний ω протонов и дейтронов в металле оценим из условия сохранения подводимой заряженными частицами или электромагнитным полем энергии в объем V . Подводимая при внешней стимуляции энергия вызывает флуктуации заряда и появление электромагнитного поля в объеме V , содержащим изотопы водорода с концентрацией n_p [3]). Эти флуктуации сопровождаются коллективными колебаниями протонов в объеме V :

$$2 \frac{E^2 \epsilon_0 V}{2} = 2 \left(\frac{n_p e^*}{\epsilon_0} A \right)^2 \frac{\epsilon_0 V}{2} = \frac{n_p m_p (\omega A)^2 V}{2}, \quad (1)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2(e^*)^2 n_p}{\epsilon_0 m_p}}$$

Величина ω соответствует “плазменной” частоте изоэнергетических колебаний протонов в решетке металла. При $n_p \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$ (один протон на один атом Pd) $\hbar\omega \approx 0.2 \text{ эВ}$, что близко к экспериментальным значениям энергии эффективной миграции водорода в Pd при облучении электронами [3]. Формула (1) – одно из модельных предположений, которое позволяет количественно описать процессы миграции H, D в условиях воздействия пучка электронов. Вместе с тем есть и первопринципные расчеты неравновесного выхода водорода из металлов под действием электронного пучка [2, 7–9]. Но в нашем случае были выбраны иные условия эксперимента (температура образца, подводимая плотность энергии, концентрации введенного водорода). Рассматривались коллективные (плазменные) колебания изотопов водорода в поликристаллическом палладии.

В условиях внешней стимуляции локальные частоты неравновесных колебаний H-, D-состояний в металлах лежат вне фононного спектра кристаллов и определяют эффективную температуру водородной подсистемы:

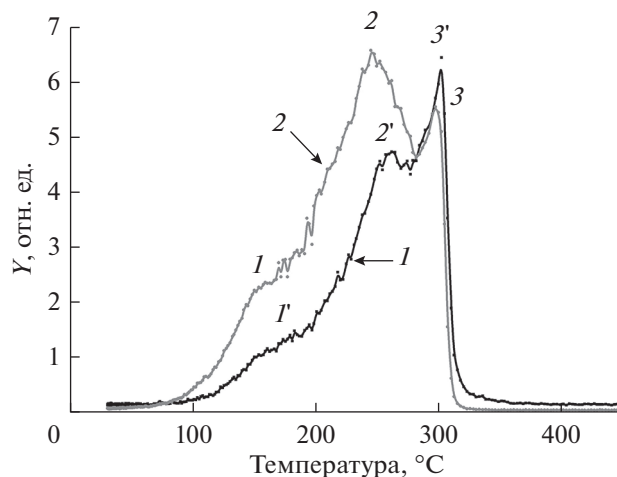


Рис. 2. Выход изотопов водорода ($I - \text{D}_2$, $2 - \text{H}_2$) из замкнутого кольцевого Pd в режиме линейного нагрева в кварцевой вакуумной ячейке: пики I, I' – вклад индуцируемого электрического тока: $T_{\text{max}1}(\text{D}_2)$, $T_{\text{max}1'}(\text{H}_2) = 160^\circ\text{C}$. Пики $2, 2'$ – вклад электромагнитного поля: $T_{\text{max}2}(\text{D}_2) = 246^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}2'}(\text{H}_2) = 262^\circ\text{C}$; пики $3, 3'$ – вклад термической стимуляции $T_{\text{max}3}(\text{D}_2)$, $T_{\text{max}3'}(\text{H}_2) = 300^\circ\text{C}$.

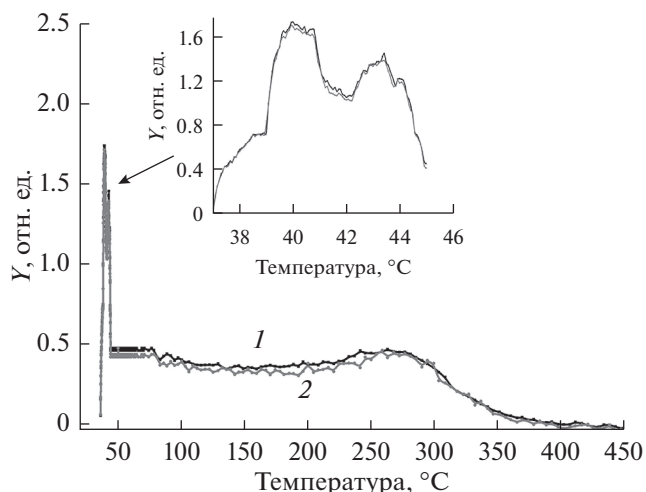


Рис. 3. Интенсивность выделения изотопов водорода ($I - \text{D}_2$, $2 - \text{H}_2$) из сплава $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$ при нагреве пучком ускоренных (35 кэВ) электронов. На врезке показана развертка начального участка ($36-46^\circ\text{C}$) интенсивности выхода изотопов водорода из $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$.

$$T_{\text{эф}}(t) = T_0 + \beta t + \frac{\hbar\omega}{k} + \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{2n_p(x,t)(e^*)^2}{m_p \epsilon_0}}. \quad (2)$$

Неравновесное состояние внутренней водородной атмосферы создает благоприятные условия для колебательно-поступательного обмена ($V-T$ -обмена), неравновесного перераспределения и выхода водорода из твердого тела. Обладая

колебательными квантами с энергией, достигающей $\sim 0.1-0.2$ эВ, Н-, D-содержащие связи в процессе релаксации вынуждены генерировать сразу три-пять фононов, что затрудняет их быструю релаксацию. Поэтому даже в металлах с быстрой релаксацией в электронной подсистеме ($\tau \leq 10^{-13}-10^{-14}$ с) наличие атомов Н, D создает условия для аккумуляции, подводимой извне энергии и проявляется в смещении положения температурного максимума термогазовыделения изотопов водорода в низкотемпературную область (рис. 1-3).

Для оценки эффективности генерации колебательно-возбужденных Н-, D-состояний в слое толщиной L_{ex} (L – sign of the lattice) рассмотрим кинетический механизм процесса:

$e + (H + L) \xrightarrow{\sigma_{j_{\text{ex}}} K L_{\text{ex}}} K(H - L)^{\text{v}}$ – возбуждение водородной подсистемы электронным пучком в объеме металла;

$(H + L)^{\text{v}} \xrightarrow{\Gamma} (H - L)$ – релаксация возбужденных водородных связей;

$(H + L)^{\text{v}} + (H - L) \xrightarrow{\left(1 - \frac{n^{\text{v}}}{n_0}\right) \Gamma_{\text{ex}}} (H - L)^{\text{v}-1} + (H - L)^{\text{v}1}$ – обмен колебательными квантами в объеме;

$(H + L)^{\text{v}} \xrightarrow{\nu_D / L_{\text{ex}}} (H - S)^{\text{v}}$ – неравновесный диффузионный выход атомов Н на поверхность S металла из слоя толщиной L_{ex} ;

$S_e + (H + L) \xrightarrow{\sigma_{j_{\text{ex}}}} K(H - S)^{\text{v}}$ – возбуждение водородной подсистемы потоком электромагнитного поля на поверхности металла;

$(H + S)^{\text{v}} \xrightarrow{\Gamma_s} (H - S)$ – релаксация возбужденных Н-связей на поверхности металла;

$(H + S)^{\text{v}} + (H - S) \xrightarrow{\left(1 - \frac{n_s^{\text{v}}}{n_{0s}}\right) \Gamma_{\text{ex}}} (H - S)^{\text{v}-1} + (H - S)^{\text{v}1}$ – обмен колебательными квантами на поверхности; над стрелками указаны скорости процессов, с^{-1} .

Введем обозначения для объемных и поверхностных концентраций в момент времени t :

$$(H - L) \rightarrow n(t), \quad (H - L)^{\text{v}} \rightarrow n^{\text{v}}(t),$$

$$(H - S) \rightarrow n_s(t), \quad (H - S)^{\text{v}} \rightarrow n_s^{\text{v}}(t),$$

$$S L_{\text{ex}} \frac{dn^{\text{v}}}{dt} = (n_0 - n^{\text{v}}) \sigma_{j_{\text{ex}}} K L_{\text{ex}} S + \frac{(n_0 - n^{\text{v}})}{n_0} n^{\text{v}} \Gamma_{\text{ex}} L_{\text{ex}} S - S \nu_D^{\text{v}} n^{\text{v}} - n^{\text{v}} \Gamma L_{\text{ex}} S,$$

$$\frac{dn_s^{\text{v}}}{dt} = (n_{0s} - n_s^{\text{v}}) \sigma_{j_{\text{ex}}} K + \frac{(n_{0s} - n_s^{\text{v}})}{n_0} n_s^{\text{v}} \Gamma_{\text{ex}} +$$

$$+ j_D^{\text{v}} \sigma (n_{0s} - n_s^{\text{v}}) - \Gamma_s n_s^{\text{v}},$$

$$\frac{dn_s}{dt} = \Gamma_s n_s^{\text{v}} - \frac{1}{\tau} n_s.$$

Эффективность генерации возбужденных состояний в приповерхностной области и на поверхности:

$$\eta = \frac{n^{\text{v}}}{n} \approx \left[1 + \frac{\nu_D^{\text{v}} + (\Gamma - \Gamma_{\text{ex}}) L_{\text{ex}}}{\sigma_{j_{\text{ex}}} K L_{\text{ex}}} \right]^{-1},$$

$$\eta_s^{\text{v}} = \frac{n_s^{\text{v}}}{n_{0s}} \approx \left[1 + \frac{(\Gamma - \Gamma_{\text{ex}})}{\sigma_{j_{\text{ex}}} K + j_D^{\text{v}} \sigma n_{0s}} \right]^{-1}.$$

При больших коэффициентах размножения K , увеличении сечения рассеяния электронов за счет вклада T_{eff} в a^2 и эффективном резонансном обмене энергией в водородной подсистеме кристалла Γ , $\Gamma_s \approx \Gamma_{\text{ex}} \approx 10^{10}-10^{13} \text{ с}^{-1}$ возможно достижение высоких уровней стимуляции $\eta^{\text{v}} \approx 10^{-2}-10^{-5}$ и выхода водорода при воздействии электронным пучком $\sigma_{j_{\text{ex}}} K \approx 10^1-10^2 \text{ с}^{-1}$. Это обеспечит выход водорода из приповерхностной области образца за время 200-300 с.

Концентрация возбужденных Н-связей в объеме металла, как правило, значительно меньше числа невозбужденных связей, $n^{\text{v}}(x, t) \ll n(x, t)$, поэтому задача определения $n(x, t)$ сводится к решению одного диффузионного уравнения с переменным по глубине эффективным коэффициентом диффузии [7]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{\text{eff}}(x) n(x, t) = 0. \quad (3)$$

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени t : $N_S \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_S \rightarrow N_2(t)$, $(H_2)_S^{\text{v}} \rightarrow N_2^{\text{v}}(t)$. Изменение концентраций адсорбата со временем описывается системой дифференциальных кинетических уравнений (учтены выходы атомов и десорбция молекул только с возбуждаемой стороны образца):

$$\frac{dN_1}{dt} = \nu_D^{\text{v}} n^{\text{v}}(0, t) + \nu_D n(0, t) - 2\nu N_1^2,$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \Gamma_3 N_2^{\text{v}} - (\Gamma_2 + \nu_3') N_2, \quad (4)$$

$$\frac{dN_2^{\text{v}}}{dt} = \Gamma_2 N_2 + \nu N_1^2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) N_2^{\text{v}}.$$

Данная система позволяет определить концентрации адсорбированных молекул N_2 и N_2^{v} на поверхности и вычислить плотность потока десорбирующихся молекул водорода:

$$I = \Gamma_4 N_2^{\text{v}} + \nu_3' N_2. \quad (5)$$

Численные расчеты с использованием (3)-(5) позволяют достаточно корректно аппроксимировать полученные экспериментальные результаты (рис. 3).

Таблица 1. Диффузионные и адсорбционно-рекомбинационные параметры для описания ТСГВ с поверхности Pd

Pd			$n_0 = 8 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$
$D_0 = 1.7 \times 10^{-3}, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\sigma_1 = 10^{-17} \text{ см}^2$	$v_0 = 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$v_{-30} = 10^6 \text{ с}^{-1}$
$E_a = 0.23 \text{ эВ}$	$E_1 = 0.38 \text{ эВ}$	$E_v = 0.47 \text{ эВ}$	$E_{-3} = 0.25 \text{ эВ}$

Для палладия, (рис. 1–3) следует учесть момент отсутствия квазиравновесия между выходом водорода из объема металла на поверхность и десорбцией молекул H_2 с поверхности:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= v_D \sigma_1 N n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) + v_D n(0, t) - 2v N_1^2, \\ \frac{dN_2}{dt} &= v N_1^2 - v_{-3} N_2, \\ \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= v_D \sigma_1 N n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right), \quad J_{\text{H}_2} = v_{-3} N_2, \\ \sigma_{1,2} &= \sigma_{10,20} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \quad v = v_0 \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \\ v_{\text{dif}} &= \frac{D}{l_D} = \frac{l_D}{\tau}, \quad \frac{1}{\tau} = 10^{13} \text{ с}^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \\ \sigma_{10,20} &\approx 10^{-17} \text{ см}^2, \quad v_{-3} = v_{-30} \exp\left(-\frac{E_{-3}}{kT}\right). \end{aligned}$$

Величины минимально необходимого набора диффузионных и адсорбционно-рекомбинационных параметров приведены в табл. 1.

Для РСГВ D, H из сплава $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$ (толщина образца $d = 0.2$ мм) при нагреве электронным пучком (15 К/с) на начальном участке наблюдается два низкотемпературных максимума (36 и 46°С) и обычный высокотемпературный (275°С) (рис. 3). Параметры, определенные из экспериментальной кривой методом численного моделирования: коэффициент диффузии следующие: $D_0 = 2.9 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, энергия активации диффузии $E_0 = 0.32 \text{ эВ}$, концентрация водорода $9 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, энергия активации адсорбции $E_1 = 0.30 \text{ эВ}$, энергия активации ударной рекомбинации $E_2 = 0.27 \text{ эВ}$, энергия активации диффузионной рекомбинации $E_k = 0.37 \text{ эВ}$.

Локализация энергии в водородной подсистеме проявляется в активации каталитических реакций [10], возбуждении свечения твердых тел [11], испускании ионов и электронов с поверхности [12]. ускорении выхода изотопов водорода из твердых тел [10, 13] и диффузии примесей в твердых телах [14, 15].

На неметаллах это приводит к возможности возбуждения широкого спектра локализованных электронных и ионных состояний и проявляется в люминесцентных и электрофизических эффектах. На металлах из-за эквивалентности состояний введенного водорода при высоких концен-

трациях H-содержащих связей между ними будет происходить быстрый резонансный перенос энергии, стимулирующий процессы неравновесной миграции, выброса на поверхность, ускоренной рекомбинации и десорбция изотопов водорода и примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исучен выход водорода и дейтерия из Pd при линейном нагреве образцов (1–15 град/с), насыщенных изотопами водорода:

а) внешней кварцевой коаксиальной печью в металлической и кварцевой вакуумируемых ячейках;

б) джоулевым теплом переменного электрического тока, проходящего через металл (плотность тока через образец в режиме линейного нагрева (40–120) А · см⁻²);

в) ускоренными электронами (энергия > 10 кэВ, плотность тока электронного пучка 1–75 мкА · см⁻²);

Показано, что температура положения максимума скорости выхода водорода и дейтерия при сравнимых скоростях нагрева Pd падает в ряду: нагрев внешней электрической печью образцов в металлической ячейке, нагрев металлов внешней электрической печью в кварцевой ячейке, нагрев электрическим током, проходящим через образцы, нагрев пучком ускоренных электронов.

Рассмотрены механизмы неравновесного выхода изотопов водорода из металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sykes E.C.H., Fernandez-Torres L.C., Nanayakkara S.U., Mantooth B.A., Nevin R.M., Weiss P.S. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2005. V. 102. P. 17907. <https://doi.org/10.1073/pnas.0506657102>
2. Blanco-Rey M., Alducin M., Juaristi J.I., de Andres P.L. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 115902. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.115902>
3. Chernov I.P., Rusetsky A.S., Krasnov D.N., Larionov V.V., Sigfusson T.I., Tyurin Y.I. // J. Eng. Thermophys. 2011. V. 20. P. 360. <https://doi.org/10.1134/S1810232811040059>
4. Silkin V.M., Chernov I.P., Koroteev Y.M., Chulkov E.V. // Phys. Rev. B 2009. V. 80. P. 245114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245114>
5. Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sigfusson I.T., Hashhash A., Yaomin V., Dolgov A.S. // Vacuum 2016. V. 131. P. 73. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2016.06.001>

6. Spahr E.J., Wen L., Stavola M., Boatner L.A., Feldman L.C., Tolk N.H. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 205901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.205901>
7. Johanson A.D., Manynard K.J., Daley S.P., Yang Q.Y., Ceyer S.T. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 927.
8. Ladstädter F., de Pablos P.F., Hohenester U., Puschnig P., Ambrosch-Draxl C., de Andrés P.L. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 085107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085107>
9. Gao S., Persson M., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 4825.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.4825>
10. Menzel D. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 091702.
<https://doi.org/10.1063/1.4746799>
11. Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sigfusson T.I., Hashhash A., Van Y., Tolmacheva N.D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 12448.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.058>
12. Grankin D.V., Bazhin A.I., Grankin V.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. P. 159.
<https://doi.org/10.3103/S1062873818020132>
13. Ikeya M., Miki T., Touge M. // Nature. 1981. V. 292. P. 613.
<https://doi.org/10.1038/292613a>
14. Gorban A.N., Yanovsky A.S., Kolomoets S.V. // Phys. Low Dimensional Struct. // 1998. V. 9. P. 65.
15. Mitsui T., Fomin E., Ogletree D.F., Salmeron M., Nilekar A.U., Mavrikakis M. // Angew. Chemie. 2007. V. 119. P. 5859.
<https://doi.org/10.1002/ange.200604498>

The Hydrogen Isotopes Release from Pd under Radiation at Joule and Thermal Exposure

Yu. I. Tyurin¹, V. S. Sypchenko^{1, *}, N. N. Nikitenkov¹, Zhang Hongzhu¹, I. P. Chernov¹

¹Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: sypchenkov@mail.ru

The hydrogen isotopes (H, D) release from Pd was studied under linear heating at: a) an accelerated electron beam, b) AC joule heat (50 Hz) passed through the samples, c) in external metal (stainless steel) coaxial furnaces and d) in quartz vacuum cells. The cathodic saturation of Pd samples with hydrogen and deuterium was used. The studies were performed in a high-vacuum installation. The registration of gases leaving the materials was carried out by mass spectrometry. The maximum shift in the temperature maxima position in the thermogas hydrogen and deuterium release from palladium to the low-temperature region is observed when the samples are heated by electric current and heated in a quartz vacuum cell compared to heating in a metal vacuum cell. The mechanisms of the hydrogen isotopes release from metals due to the accumulation of electron beam energy and the electromagnetic field by the hydrogen subsystem of crystals are considered.

Keywords: hydrogen, surface, nonequilibrium processes, diffusion, atomic migration, adsorption and recombination, stimulated desorption.