

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ И АППАРАТУРЫ

УДК 533.924, 539.211, 539.216.2

СРАВНЕНИЕ УДЕРЖАНИЯ ДЕЙТЕРИЯ В ВОЛЬФРАМОВЫХ ПЛЕНКАХ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2024 г. С. А. Крат^а*, А. С. Пришвицын^а, И. А. Сорокин^а,
Е. А. Фефелова^а, Ю. М. Гаспарян^а, А. А. Писарев^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, 115409 Россия

*E-mail: Stepan.krat@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 08.08.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

Проведено сравнительное исследование содержания дейтерия в со-осажденных из плазмы магнетронного разряда на молибденовые подложки вольфрам-дейтериевых слоях толщиной 50, 250 и 750 нм. Измерения проводились методом *in vacuo* термодесорбционной спектроскопии без контакта с атмосферой. Проведено моделирование экспериментальных данных в коде TMAP7, получены концентрации и энергии ловушек, при которых достигается наилучшее согласие с экспериментом. Содержание дейтерия в пленках, осажденных при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$, составило 3–5 ат. %. Показано, что толщина пленок не оказывает существенного влияния на характеристики центров захвата удержания дейтерия, хотя вид спектров для наиболее толстых пленок несколько отличается.

Ключевые слова: дейтерий, со-осаждение, вольфрам, термодесорбционная спектроскопия, управляемый термоядерный синтез

DOI: 10.56304/S207956292303020X

1. ВВЕДЕНИЕ

Накопление изотопов водорода в термоядерных установках — важный вопрос как с точки зрения радиационной безопасности [1]. Со-осаждение частиц плазмы с распыленными частицами обращенных к плазме элементов — один из основных каналов накопления изотопов водорода в токамаках [2].

Скорость роста слоев в разных частях токамака и их толщина может отличаться во много раз [3]. С ростом толщины слоя его свойства могут меняться, в частности из-за накапливающихся в нем внутренних напряжений, что в итоге может приводить к образованию трещин и отшелушиванию слоев. Можно ожидать, что изменение свойств слоев при изменении толщины будет влиять и на удержание изотопов водорода в них. Таким образом, важным является вопрос о влиянии толщины со-осажденного слоя на количественные и качественные характеристики удержания изотопов водорода в нем. Также данный вопрос является крайне важным с точки зрения методики проведения экспериментальных исследований; так экстраполяция результатов на пленки с различной толщиной требует обоснования.

В данной работе проводилось сравнение содержания дейтерия в вольфрам-дейтериевых слоях трех различных толщин — 50, 250 и 750 нм. Анализ

проводился методом термодесорбционной спектроскопии *in-vacuo*, что обеспечивает высокую воспроизводимость экспериментальных данных.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Вольфрам-дейтериевые со-осажденные слои с толщинами 50, 250 и 750 нм были получены методом магнетронного распыления вольфрамовой (W 99.98% чистоты) мишени аргон-дейтериевой плазмой $\text{Ar} : \text{D}_2 = 1 : 1$ в установке МР-2 [4]. Рабочее давление составляло 5.6 Па, остаточное давление $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ Па. Осаждение осуществлялось на молибденовую поликристаллическую подложку толщиной 200 мкм, предварительно отожженную *in-vacuo* при температуре 1300 К в течение 7 часов при давлении $3 \cdot 10^{-6}$ Па. Скорость осаждения контролировалась при помощи кварцевых микровесов и составляла $\sim 1 \text{ \AA}/\text{с}$. Чувствительность весов составляет 0.04 $\text{\AA}$. Для калибровки кварцевых микровесов использовался метод микроанализа электронным зондом (electron probe micro-analysis) [5, 6], при помощи которого *post-mortem* были сравнены толщины со-осажденных слоев на кварцевом кристалле микровесов и на подложке, оказавшиеся идентичными. Температура подложки во время осаждения измерялась при помощи термопарного датчика К-типа (хромель-алю-

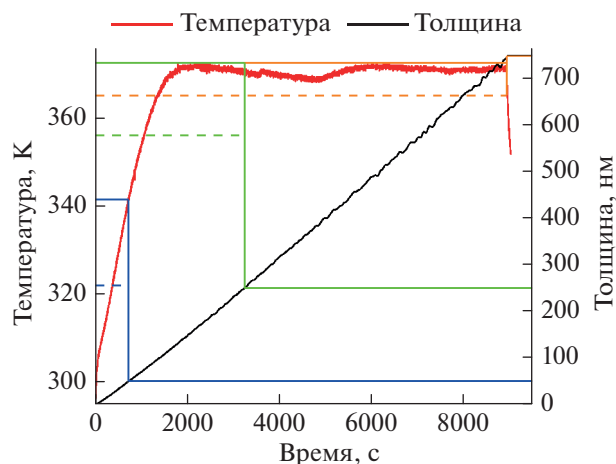


Рис. 1. Зависимость температуры подложки (красная кривая, левая вертикальная ось) и толщины осаденного слоя (черная кривая, правая ось) от времени, считая с начала осаждения. Синие прямые отмечают данные для слоя толщиной 50 нм, зеленые — для слоя толщиной 250 нм, оранжевые — для слоя толщиной 750 нм. Пунктирные прямые отмечают средние температуры слоев во время осаждения.

мель), приваренного к тыловой стороне подложки. В ходе со-осаждения подложка нагревалась за счет потока тепла из плазмы (рис. 1).

Типичная зависимость температуры подложки от времени с начала со-осаждения представлена на рис. 1. Средняя температура для тонких со-осажденных слоев толщиной 50 нм (~320 К) была существенно ниже, чем для слоев толщиной 250 нм (~355 К) и 750 нм (~365 К). Максимальные температуры, до которых нагревался слой в процессе со-осаждения также различались (~341 К для 50 нм и ~370 К для 250 и 750 нм). Для исключения температуры подложки во время осаждения из числа факторов, потенциально влияющих на удержание дейтерия в со-осажденном слое был проведен дополнительный эксперимент, в котором слой толщиной 50 нм были осажден при температуре подложки 375 К. После осаждения все слои выдерживались в протоке дейтерия до момента, пока их температура не понижалась до 30°C.

Анализ содержания дейтерия в со-осажденных слоях проводился при помощи термодесорбционной спектроскопии (ТДС) *in-vacuo*. Максимальная температура нагрева образца составляла 1300 К, скорость нагрева составляла 2 К/с. Чувствительность квадрупольного масс-спектрометра по отношению H_2 (2 а.е.м.) и дейтерию D_2 (4 а.е.м.) калибровалась согласно процедуре, описанной в [4]. Калибровка осуществлялась путем напуска в камеру ТДС анализа через калибровочную камеру известного объема газа, для которого проводилась калибровка до достижения определенного уровня сигнала квадрупольного масс-спектрометра в еди-

ницах тока, изоляции калибровочной камеры от системы откачки без изменения потока газа и измерения скорости увеличения в ней датчиком абсолютного давления. Измеренный таким образом поток газа сопоставлялся с полученным ранее сигналом квадрупольного масс-спектрометра. Калибровка проводилась для ряда потоков во все характерном для ТДС-анализа диапазоне величин. Чувствительность по дейтериду против HD (3 а.е.м) принималась равной среднеквадратичной чувствительности по дейтерию и противю. Чувствительность по парам воды H_2O (18 а.е.м), HDO (19 а.е.м), D_2O (20 а.е.м) принималась равной чувствительности по дейтерию. После проведения ТДС проводился повторный нагрев пленки для контроля фона, при этом зависимость мощности излучения нагревателя от времени $W(t)$ была той же, что и при проведении ТДС. Для каждого эксперимента использовалась новая подложка.

Относительная погрешность полученных данных о содержании дейтерия в пленке D/W с учетом погрешности позиционирования подложки относительно диафрагмы во время напыления, погрешности калибровки квадрупольного масс-спектрометра, а также случайных факторов, таких как колебания температуры в помещении, была оценена как 20%.

Полученные спектры термодесорбции дейтерия были промоделированы при помощи кода TMAP7 [7]. При моделировании считалось, что диффузия в подложку отсутствует, коэффициент диффузии дейтерия в пленке принимался равным коэффициенту диффузии дейтерия в поликристаллическом вольфраме $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$, где $D_0 = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_d = 0.28 \pm 0.06 \text{ эВ}$ [8]. Использование такого коэффициента диффузии позволило в дальнейшем сравнить полученные данные с данными для экспериментов с поликристаллическим вольфрамом. Скорость десорбции с поверхности задавалась коэффициентом рекомбинации $K_r = K_0 / \sqrt{T[K]} \exp(E_r/kT)$, где $K_0 = 3 \cdot 10^{-25}$, $E_r = 2.06 \text{ эВ}$ [9]. Фактически такая скорость рекомбинации была эквивалентна модели с бесконечной скоростью рекомбинации. От варьирования коэффициента рекомбинации было решено отказаться для уменьшения количества свободных переменных. Критерием качества совпадения экспериментального и расчетного спектров десорбции считалась сумма квадратов разностей экспериментальной и расчетной потоков десорбции на всем временном диапазоне. Оптимизация параметров энергии связи дейтерия с центрами захвата (ловушками) E_i [эВ] и концентраций ловушек Z_i [ат. %] проводилась по алгоритму Хука–Дживса [10]. Представленные в статье результаты соответствуют минимальной раз-

ности между экспериментальным и расчетным спектром десорбции.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Зависимость десорбции дейтерия от толщины слоев, осажденных на молибденовую подложку

Спектры десорбции дейтерия (с учетом сигналов 3 а.е.м. и 4 а.е.м.) для слоев различной толщины представлены на рис. 2. Спектры нормированы на количество атомов вольфрама в слое. Количественные данные по содержанию дейтерия в слоях представлены в табл. 1.

Для всех осажденных слоев основным каналом десорбции являлся молекулярный дейтерий (сигнал 4 а.е.м.), а количество дейтерия, десорбировавшегося в виде молекул тяжелой воды было сравнительно мало, причем доля дейтерия, десорбировавшегося в таком виде падает с ростом толщины слоя, что говорит о преимущественно фоновом характере такой десорбции, вероятно связанном с взаимодействием паров воды с поверхностью слоя.

Можно видеть, что для слоя толщиной 50 нм, осажденного без дополнительного подогрева подложки, спектр десорбции дейтерия существенно отличается от остальных спектров. Наблюдается дополнительный пик десорбции при температуре ~430 К, являющийся для спектра доминирующим, а сам спектр смещен в область низких температур.

Пики при 500 и 650 К, являющиеся основными для спектров более толстых пленок, присутствуют и в пленке 50 нм, но пик при 650 К выражен слабо. Суммарное содержание дейтерия в пленке 50 нм, осажденной при 300–340 К, существенно выше, чем в пленке, толщиной 250 нм, осажденной при 370 К и близко к содержанию дейтерия в слое, толщиной 750 нм, осажденной при 370 К.

Для слоя толщиной 50 нм, осажденной при температуре подложки ~370 К, спектр десорбции дейтерия очень близок к таковому для 250 нм слоя, как качественно, по расположению и соотношению величин пиков десорбции, так и количественно, по общему содержанию дейтерия. Интересно отметить, что пик десорбции при ~650 К для 50 нм пленки, осажденной при температуре подложки ~375 К, более выражен, чем для 50 нм пленки, осажденной без дополнительного подогрева подложки. Это говорит о том, что концен-

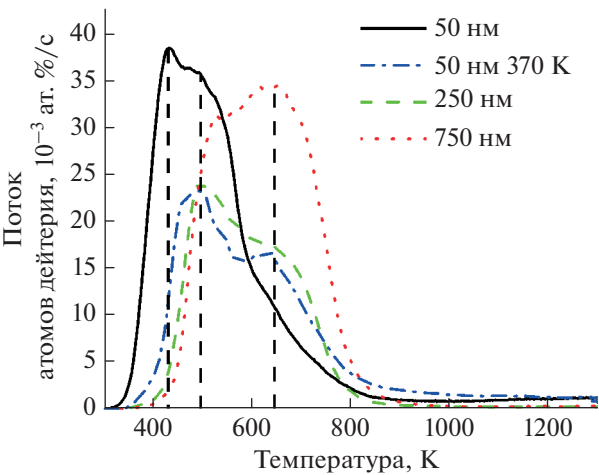


Рис. 2. ТДС спектры десорбции атомов дейтерия (сумма сигналов 3 и 4 а.е.м.), нормированные на количество атомов вольфрама в соосажденном слое. Черная сплошная кривая – 50 нм слой, осажденный без дополнительного подогрева подложки, синяя штрих-пунктирная кривая – 50 нм слой, осажденный при температуре подложки ~370 К, зеленая пунктирная кривая – 250 нм слой, красная точечная кривая – 750 нм слой. Вертикальные черные пунктирные линии – положения пиков десорбции.

трации соответствующих данному пику десорбции центров захвата, формирующиеся в пленках, осаждаемых при данных температурах, отличаются друг от друга. Таким образом изменение температуры осаждения всего на ~50 К может существенно влиять на структуру слоя, то есть температура подложки во время осаждения является критическим параметром, определяющим свойства слоя и содержание водорода в нем.

Низкотемпературный фронт десорбции дейтерия из слоя толщиной 750 нм полностью совпадает со спектром слоя толщиной 250 нм. В спектре слоя толщиной 750 нм можно выделить два основных пика – при ~550 К и при ~650 К. Пик десорбции при 650 К является основным. Тот же пик виден и на спектрах слоев толщинами 50 нм (для слоя, осажденного при ~370 К) и для слоя толщиной 250 нм. Пик десорбции на спектре слоя толщиной 750 нм при температуре ~550 К близок по расположению к пику при температуре ~500 К, наблюдавшемуся для более тонких слоев. Это смещение

Таблица 1. Содержание атомов дейтерия (в ат. %), десорбирующихся из полученных вольфрам-дейтериевых слоев через различные каналы десорбции

Канал десорбции, а.е.м.	50 нм без подогрева	50 нм, 370 К	250 нм	750 нм
4 (D ₂)	4.0	2.5	2.7	4.4
3 + 4 (HD + 2 D ₂)	4.6	3.5	3.0	4.8
3 + 4 + 19 + 20 (HD + 2D ₂ + HDO + 2D ₂ O)	5.1	4.1	3.3	5.0

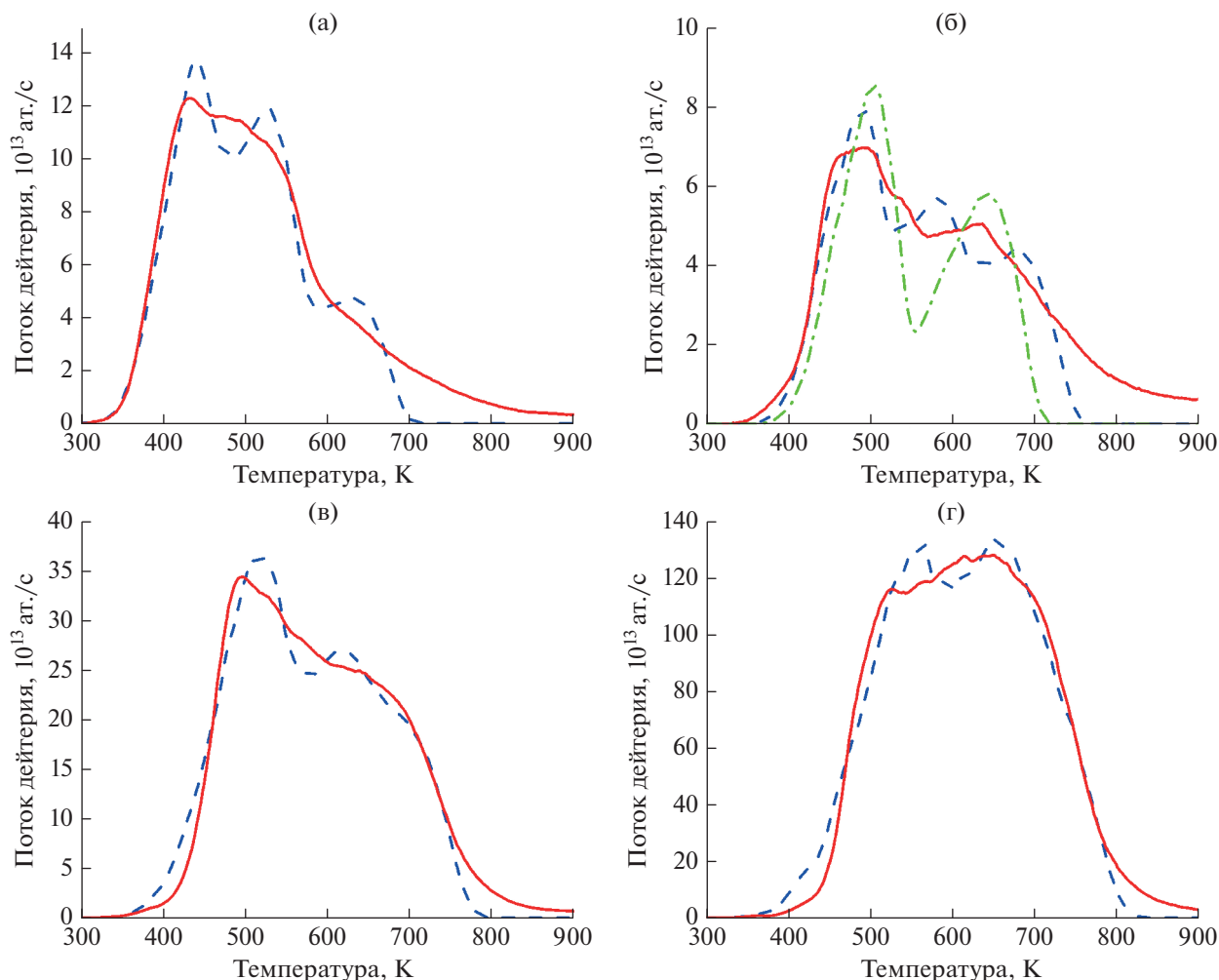


Рис. 3. Экспериментальные данные (красная сплошная линия) десорбции атомов дейтерия (согласно сумме сигналов 3 и 4 а.е.м.) и результаты моделирования десорбции TMAP7 с тремя типами ловушек (синяя пунктирная линия). Зеленая штрих-пунктирная кривая – результат моделирования с двумя типами ловушек в слое: (а) слой толщиной 50 нм, (б) 50 нм, осажденный при 375 К температуре подложки, (в) 250 нм, (г) 750 нм.

связано с большей толщиной пленки, как будет подробно показано в следующем разделе.

3.2. Моделирование спектров десорбции

Результаты моделирования термодесорбционных спектров при помощи кода TMAP7 представ-

лены на рис. 3. Параметры ловушек в слое, использованные для моделирования, представлены в табл. 2.

Совпадение между расчетными спектрами было гораздо лучше для слоев толщиной 250 и 750 нм, а для слоев толщиной 50 нм код TMAP7

Таблица 2. Энергии связи дейтерия с ловушками и концентрации доступных ловушек в слоях полученные на основе моделирования спектров десорбции при помощи TMAP7

Образец	E_1 , эВ	n_1 , ат. %	E_2 , эВ	n_2 , ат. %	E_3 , эВ	n_3 , ат. %
50 нм	1.08	1.60	1.30	1.65	1.61	0.74
50 нм, 375 К осаждение	1.22	1.13	1.47	0.90	1.75	0.83
50 нм, 375 К осаждение, 2 ловушки			1.26	1.15	1.63	1.05
250	1.14	1.12	1.39	0.81	1.61	0.62
750	1.10	1.68	1.33	1.91	1.53	0.86

не мог корректно описать высокотемпературный фронт спектра. В первую очередь это связано с тем, что TMAP7 позволяет использовать не более 3 различных типов ловушек в слое, а также, вероятно, с влиянием диффузии дейтерия в подложку и из нее, с неидеальной гладкостью подложки. Наиболее выражена проблема для спектра десорбции дейтерия из слоя толщиной 50 нм, осажденного при 375 К. Очевидно, что для корректного описания данного спектра необходимо по меньшей мере 5 типов ловушек, причем недостающие ловушки будут иметь энергии ~ 1.3 – 1.4 эВ и 1.5 – 1.6 эВ, то есть энергии, полученные при моделировании остальных слоев. При моделировании данного спектра с использованием всего двух типов ловушек, их характерные энергии оказываются близки к двум из трех типов ловушек, присутствующих в других слоях. Моделирование спектра двумя типами ловушек представляется более корректным в данном случае.

В целом слои всех толщин имеют схожий набор ловушек, а именно ловушки с энергиями связи 1.08 – 1.22 эВ, 1.26 – 1.39 эВ, 1.53 – 1.63 эВ. Вероятно, ловушки с энергией связи ~ 1.7 эВ также присутствуют в них, но не являются основными.

Несмотря на то, что на ТДС-спектре слоя толщиной 750 нм пик десорбции при температуре ~ 650 К преобладает над пиком десорбции при температуре ~ 550 К, концентрация доступных ловушек с максимальной энергией связи остается минимальной из всех ловушек в слое, идентично результатам, полученным для более тонких слоев.

Две из трех полученных энергий связи хорошо согласуются с результатами, полученными ранее на основе данных о полном содержании дейтерия в соосажденных слоях в зависимости от температуры осаждения [11]: 1.18 ± 0.12 эВ, и 1.56 ± 0.16 эВ.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Десорбция при температуре ~ 400 К, наблюдавшаяся на спектре 50 нм слоя, осажденного без дополнительного подогрева, наблюдалась и в работах по ионной имплантации дейтерия в металлургический вольфрам [12–15]. В этих работах она приписывалась захвату на границах зерен и на дислокациях [13, 14], а также адсорбции на поверхности слоя [15]. Так как процедура получения всех соосажденных слоев включала в себя остывание до комнатной температуры в атмосфере дейтерия, но на спектрах слоев, осажденных при повышенных температурах, данный пик отсутствует, можно говорить о том, что в случае экспериментов, описанных в данной работе, роль адсорбции на поверхности пренебрежимо мала.

Область десорбции в диапазоне от ~ 500 до ~ 650 К в ряде литературных источников обычно связывается с дейтерием, захваченным в монова-

кансии в вольфраме [15–17]. Таким образом, можно говорить, что для всех соосажденных слоев, вне зависимости от толщины основным типом ловушек являются именно вакансии. Высокотемпературная десорбция при $T \geq 650$ К, в ряде работ связывается с наличием вакансионных кластеров.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было рассмотрено влияние толщины соосажденного вольфрам-дейтериевого слоя на удержание дейтерия в нем.

Путем численного моделирования в коде TMAP установлено, что концентрации и характерные энергии связи дейтерия с центрами захвата в пленках всех толщин схожи. Характерные энергии связи дейтерия с центрами захвата лежат в диапазоне от ~ 1.1 до ~ 1.6 эВ. Содержание дейтерия в пленках, осажденных при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$, составило 3–5 ат. %.

Таким образом установлено, что толщина пленок в диапазоне от 50 до 750 нм не оказывает существенного влияния на характеристики центров захвата удержания дейтерия. При этом вид спектра десорбции дейтерия меняется с ростом толщины пленки до 750 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 21-72-10097.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Roth J. et al. // J. Nucl. Mater. V. 390-391. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.037>
2. Widdowson A. et al. // Phys. Scr. 2020. V. 2020 (T171). P. 014051. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab5350>
3. Schmid K. et al. // J. Nucl. Mater. V. 463. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.109>
4. Krat S.A. et al. // J. Instrum. 2020. V. 15 (1). P. P01011. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/15/01/P01011>
5. Krat, S. et al. // J. Nucl. Mater. 2023. V. 575. P. 154228. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154228>
6. Pazzaglia A. et al. // Mater. Charact. V. 153. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.04.030>
7. Longhurst G.R. TMAP7 Manual. INEEL/EXT-04-02352. 2006. Idaho Falls: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory. Bechtel BWXT Idaho, LLC.
8. Holzner G. et al. // Phys. Scr. 2020. V. 2020 (T171). P. 014034. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab4b42>
9. Ogorodnikova O.V. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.017>
10. Hooke R., Jeeves T.A. // J. ACM. 1961. V. 8 (2). P. 212. <https://doi.org/10.1145/321062.321069>
11. Krat S. et al. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.004>

12. Zibrov M. et al. // J. Nucl. Mater. 2016. V. 477. P. 292. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.052>
13. Ogorodnikova O.V., Roth J., Mayer M. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 034902. <https://doi.org/10.1063/1.2828139>
14. Rusinov A et al. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 415. P. S645. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.069>
15. Eleveld H., van Veen A. // J. Nucl. Mater. 1992. V. 191. P. 433. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(09\)80082-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(09)80082-2)
16. Zibrov M. et al. // Phys. Procedia. 2015. V. 71. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.318>
17. Pisarev A.A., Varava A.V., Zhdanov S.K. // J. Nucl. Mater. 1995. V. 220. P. 926. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00613-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00613-X)

Comparison of Deuterium Retention in Tungsten Films of Various Thickness

S. A. Krat^{1,*}, A. S. Prishvitsyn¹, I. A. Sorokin¹, E. A. Fefelova¹, Yu. M. Gasparyan¹, and A. A. Pisarev¹

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: Stepan.krat@gmail.com

Received May 11, 2023; revised August 8, 2023; accepted August 14, 2023

Abstract—A comparative study of the deuterium content in tungsten-deuterium layers 50, 250, and 750 nm thick co-deposited from a magnetron discharge plasma on molybdenum substrates has been carried out. The measurements were carried out by in vacuo thermal desorption spectroscopy without contact with the atmosphere. Simulation of experimental data in the TMAP7 code has been carried out; concentrations and energies of traps have been obtained at which the best agreement with experiment is achieved. The content of deuterium in the films deposited at a temperature of $\sim 100^\circ\text{C}$ was 3–5 at %. It has been shown that the film thickness does not significantly affect the characteristics of deuterium retention trapping centers, although the shape of the spectra for the thickest films is slightly different.

Keywords: deuterium, co-precipitation, tungsten, thermal desorption spectroscopy, controlled thermonuclear fusion