
РАЗДЕЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПОВ.
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

УДК 533.924,536.331

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ НАКОПЛЕНИЯ
ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА**

© 2024 г. Н. Е. Ефимов^{а, б}, Д. Н. Синельников^а, М. В. Гришаев^а,
Ю. М. Гаспарян^{а, б}, В. С. Ефимов^{а, *}, С. А. Крат^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*E-mail: neefimov@mephi.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

В работе проведено сравнение сигналов лазерно-ассистированной масс-спектрометрии для двух длительностей лазерных импульсов (15 нс и 80 пс) на примере дейтерированных вольфрамовых пленок и образцов титан–ванадиевого сплава. Представлена методика подготовки насыщенных дейтерием образцов, обеспечивающая хорошо повторяющийся во времени выход дейтерия при нескольких последовательных выстрелах лазером, что может быть использовано для юстировки диагностической системы. Получена экспериментальная зависимость интегрального выхода дейтерия из исследуемых материалов от плотности энергии в импульсе. Продемонстрирована высокая чувствительность методики, а также слабая зависимость от длительности импульса лазерного излучения. Отмечено значительное изменение концентрации дейтерия в приповерхностном слое вольфрамовой пленки в ходе контакта с атмосферой.

Ключевые слова: управляемый термоядерный синтез, лазер, анализ состава поверхности, водород, пленки

DOI: 10.56304/S2079562923030120

ВВЕДЕНИЕ

Лазерно-ассистированные методы анализа поверхности являются перспективными для дистанционного мониторинга процессов эрозии и переосаждения материалов обращенных к плазме элементов (ОПЭ) в термоядерных установках (ТЯУ) [1]. Важной задачей является контроль содержания изотопов водорода в переосажденных слоях. Со-осаждение изотопов водорода и распыленного материала стенки является доминирующим процессом накопления топлива в большинстве ТЯУ [2], содержание которого должно строго контролироваться при использовании трития по соображениям безопасности. В то время как оптические диагностики, такие как лазерно-индуцированная эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) и абляционная спектроскопия (ЛИАС), крайне популярны для элементного анализа, масс-спектрометрические методы привлекательны при количественных измерениях потоков летучих соединений из твердого тела за счет более простого и надежного математического аппарата для интерпретации из-

мерений [1, 3]. Так, лазерно-ассистированная масс-спектрометрия (ЛА-МС) апробируется при *in vacuo* анализе поверхности в установках магнитного удержания высокотемпературной плазмы, в частности, стеллараторе Wendelstein 7-X [4] и токамаке Globus-M2 [5], а также в условиях лабораторных стендов для *post mortem* измерений [6].

Остается открытым вопрос об оптимальных параметрах лазерного облучения при ЛА-МС. С одной стороны, при анализе концентрации захваченных в ОПЭ компонентов рабочего газа ТЯУ отсутствует необходимость в плавлении или абляции образца, достаточным оказывается локальный нагрев для ускорения диффузии к поверхности и десорбции захваченного газа, подобно тому, как это делается в термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Такой подход подразумевает применение лазеров с большими длительностями импульсов в диапазоне единиц–десятков миллисекунд. Так, в работе [6] показано, что для 5 мс лазеров при ЛА-МС анализе тонких дейтерий содержащих бериллиевых пленок на поверхности

вольфрама возможна почти 100% десорбция дейтерия из области воздействия при минимальном повреждении поверхности, что говорит о большом потенциале такого режима анализа в установках наподобие ИТЭР.

С другой стороны, привлекательной кажется идея совмещения ЛА-МС с диагностиками, предназначенными преимущественно для компонентного анализа, такими как ЛИЭС и ЛИАС, которые также применяются в прототипах будущих ТЯУ [7–10]. В этих методах облучение производится с существенно меньшими временами для реализации режимов абляции поверхности и образования на ее парах плазмы. При этом большое внимание уделяется выбору оптимального времени лазерного воздействия и на данный момент рассматриваются нано- и пикосекундные лазеры [11]. В данной работе проведено сравнение лазерно-ассистированной масс-спектрометрии (ЛА-КМС) для данных групп лазеров на примере модельных титановых образцов, насыщенных дейтерием с высокой концентрацией и позволяющих получить высокую повторяемость сигнала от выстрела к выстрелу, а также тонких вольфрамовых пленок с дейтерием.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводились на установке “Большой масс-монохроматор “МИФИ” (БММ), предназначенной для исследования возможностей применения оптических и ионно-пучковых методов анализа поверхности [12, 13]. Схема установки представлена на рис. 1. Облучение осуществлялось попеременно с помощью двух систем: Nd:YAG лазера “LOTIS LS-2151” с активной синхронизацией мод, позволяющего получать импульсы длительностью 80 пс, а также Nd:YAG лазера “ИЛС-2М” с пассивной модуляцией добротности и шириной импульса на полувысоте 15 нс. В ходе работы оба лазера работали на основной длине волны 1064 нм, энергия в импульсе варьировалась в диапазоне от 1 до 90 мДж, что позволяло реализовывать как режимы лазерно-стимулированной десорбции, так и абляции поверхности с плазмoформированием. Использовалась частично совмещенная оптическая система лазеров, выбор типа пучка осуществлялся с помощью механической задвижки с диэлектрическим зеркалом, далее излучение направлялось через систему призм, вакуумного кварцевого окна и линзу. Изменение энергии наносекундного лазера осуществлялось путем отклонения части излучения поляризационным кубиком, пикосекундного – через изменение энергии накачки лампы усилительного каскада лазера. Определение зависимости энергии на облучаемую мишень от, соответственно, положения поляризатора и энергии

накачки усилителя пс лазера производилось с помощью пирозлектрического измерителя “Ophir StarBright 7Z01580” с детектором “PE50-C”.

Образцы для анализа были расположены в вакуумной камере с объемом 74 литра и предельным остаточным давлением порядка 10^{-5} Па. Измерение потоков летучих соединений с поверхности образцов осуществлялось с помощью дифференциально откачиваемого квадрупольного масс-спектрометра (КМС) Extorr XT-100M в режиме с вторично-электронным умножителем, калиброванного по второй и четвертой массе, для чего в камеру с мишенью напускался поток молекулярного протия или дейтерия, определенный в свою очередь по натеканию в малый вакуумный объем с емкостным датчиком абсолютного давления [14].

2. ОБЛУЧЕНИЕ ТИТАН–ВАНАДИЕВОГО СПЛАВА

В качестве первой группы образцов для сравнительного анализа были рассмотрены пластины титан-ванадиевого геттера с концентрацией титана 75.4% согласно энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). В сплавах с высоким относительным содержанием титана возможно достижение большой концентрации водорода за счет образования комплексных гидридов $Ti_{1-x}V_xH$, а также гидридов TiH_2 с температурой распада более 870 К [15], что позволяет регистрировать сигнал ЛА-КМС при относительно малых энергиях лазера, работая в переходных режимах между лазерно-индуцированной десорбцией и абляцией.

Насыщение образцов дейтерием производилось в отдельном вакуумном стенде, откачанном до давления порядка 10^{-5} Па и прогретым в течение 12 ч. при температуре около 600 К для его обезгаживания. Далее в вакуумную камеру напускался D_2 высокой чистоты до атмосферного давления, образцы выдерживались в течение 24 часов при температуре образца 500 К. По окончании процедуры образцы извлекались из стенда и переносились в установку БММ для ЛА-КМС. Помимо высокой предельной концентрации дейтерия титановые образцы оказались примечательны хорошей повторяемостью сигнала при последовательных выстрелах в одно место, что можно объяснить насыщением дейтерием на большую глубину с высокой степенью однородности. Так, на рис. 2 представлены типичные сигналы 2, 3, 4 а. е. м. на квадрупольном масс-спектрометре (КМС), ассоциируемые соответственно с H_2 , HD и D_2 , во времени в ходе шести последовательных импульсов пикосекундного лазерного излучения, направленных в одну область поверхности образца титан-вана-

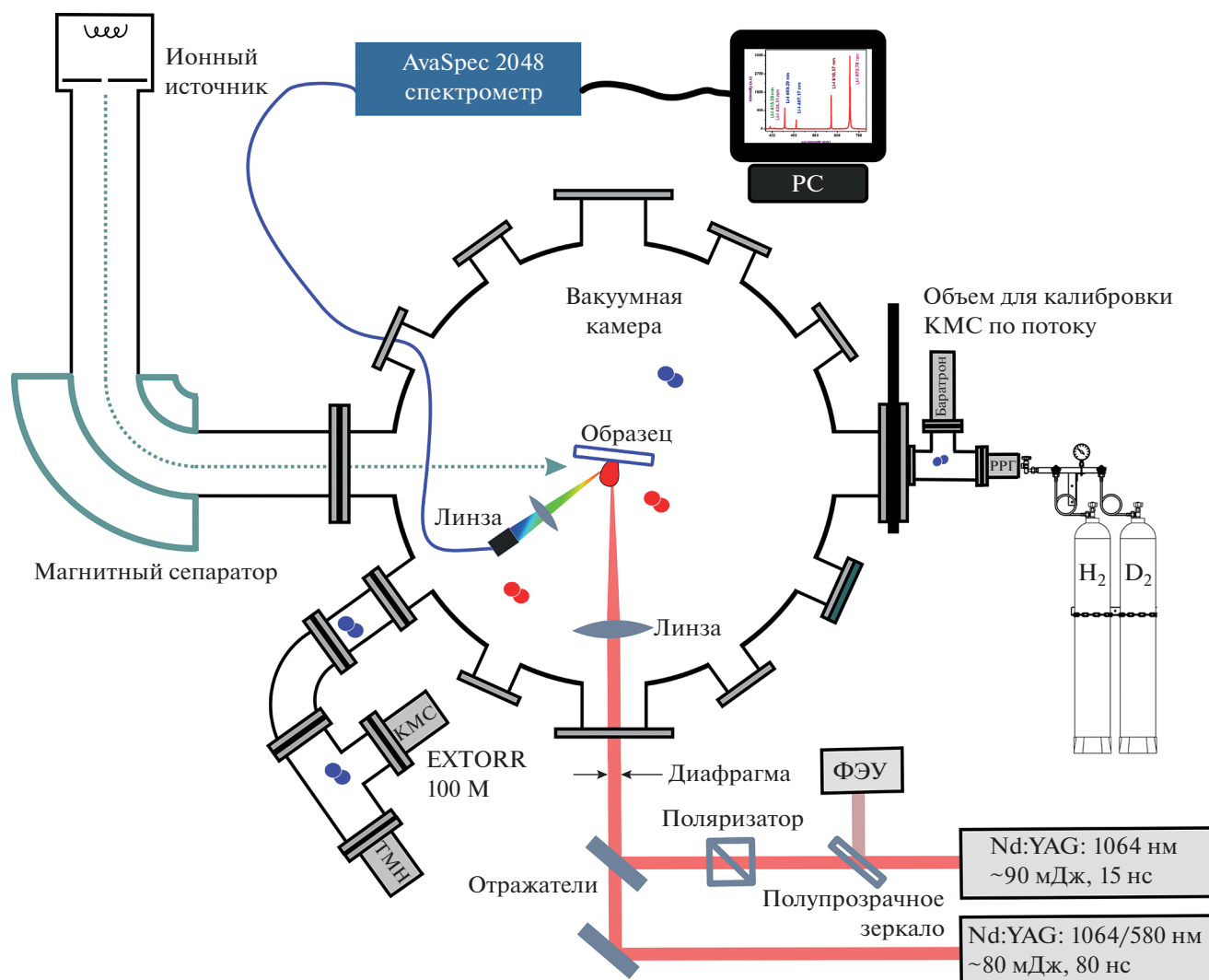


Рис. 1. Схема установки "Большой масс-монохроматор "МИФИ".

диевого геттера. Амплитуды сигналов в ходе всех шести выстрелов хорошо воспроизводятся. Наибольшее относительное отклонение наблюдается для четвертой массы, сигнал которой оказывается наименьшим, но даже оно не превышает для 6 выстрелов 10%, что сопоставимо с отклонением в энергии лазера между импульсами. Таким образом, образцы, изготовленные согласно описанной выше процедуре, могут быть полезны в юстировочных экспериментах для настройки оптической системы на наибольший сигнал на КМС при диагностике накопления водорода.

На рис. 3 представлена зависимость измеренной концентрации дейтерия как суммы сигналов третьей и удвоенной четвертой масс с учетом калибровки при облучении образцов титан-ванади-

евого геттера с различной энергией для нескольких точек на образце с различной степенью фокусировки пучка для наносекундных и пикосекундных лазеров. Точки, показанные черными квадратами, соответствуют облучению пс лазером без использования линзы. Как видно, имеет место монотонный рост сигнала с единицы площади при увеличении плотности энергии как для наносекундных, так и для пикосекундных лазеров. При этом для пикосекундного лазера можно выделить два участка с разным наклоном. Объяснить это можно различными механизмами выхода дейтерия. При малых плотностях энергии выход дейтерия ожидается преимущественно за счет нагрева поверхности лазерным излучением, модификация поверхности при этом не была заме-

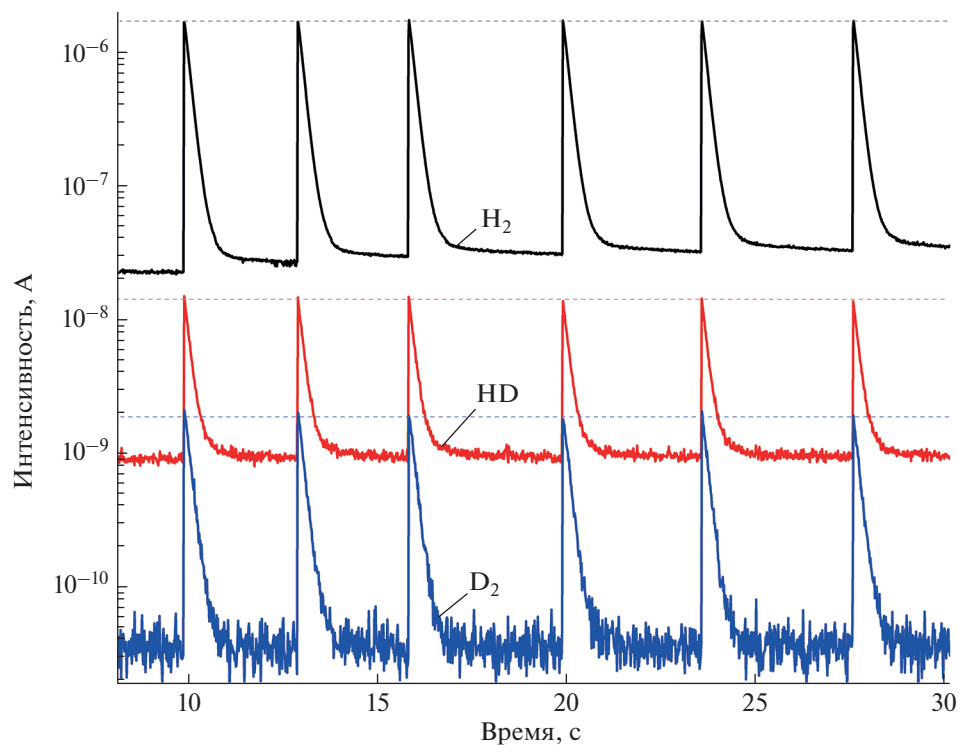


Рис. 2. Зависимость сигнала квадрупольного масс-спектрометра для 2, 3 и 4 а.е.м. от времени при многократном облучении пикосекундным лазером титан–ванадиевого геттера, насыщенного дейтерием.

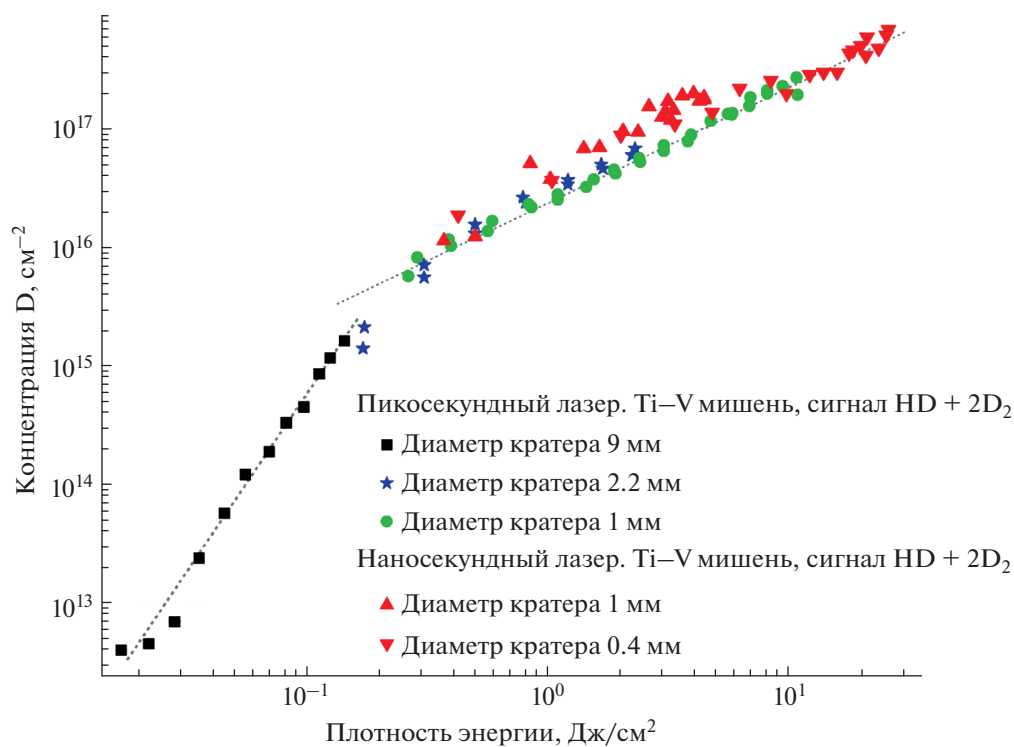


Рис. 3. Зависимость концентрации дейтерия от плотности энергии лазера для наносекундного и пикосекундного лазеров при различных диаметрах пятен для образца титан–ванадиевого геттера. Каждый размер пятна соответствует новой области воздействия на образец. Для размера 9 мм обстрел производился без фокусировки.

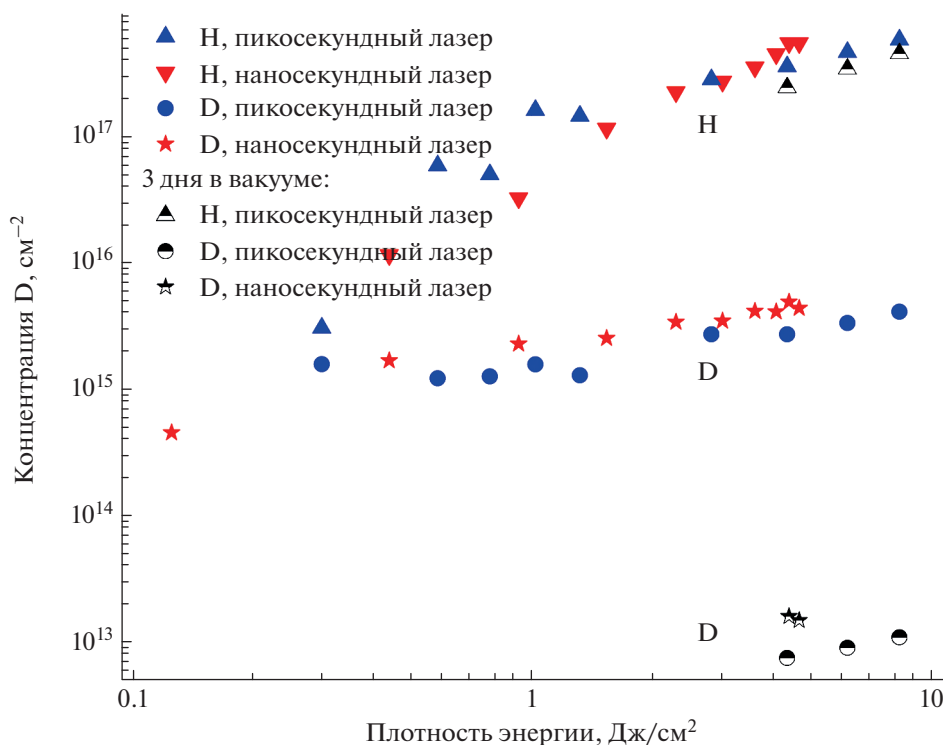


Рис. 4. Зависимость концентрации от плотности энергии лазера для наносекундного и пикосекундного лазеров для дейтерий содержащих вольфрамовых пленок. Каждая точка соответствует новой области воздействия на образец.

чена. В свою очередь, при больших значениях плотности энергии происходит плавление и абляция поверхности, сопровождающиеся формированием плазменного факела. Хотя на представленном графике оба режима продемонстрированы лишь для пикосекундного лазера, ранее в работе [5] подобное наблюдалось для титановых пленок и с наносекундным лазером, но с изломом при большей плотности энергии. Интересно, что абсолютные значения интегрального вышедшего количества дейтерия в области свыше 1 Дж/см² оказываются очень близкими для обоих лазеров, значение для наносекундного лазера в среднем оказывается выше в 1.3 раза.

3. ОБЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ ПЛЕНОК

Аналогичные измерения, но для одной настройки фокусирующей системы, были проведены для образцов тонких вольфрамовых пленок на молибденовой подложке. Образцы были получены методом магнетронного осаждения в смеси аргона и дейтерия в установке МР-2 [16] с предварительным отжигом подложки в течение 48 ч при 700 К в высоком вакууме и последующей чистке тлеющим разрядом для улучшения адгезии пленки. Согласно

post mortem ТДС анализу части напыленных в ходе кампании пленок, интегральное по толщине содержание дейтерия составило $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{16}$ атомов/см². Измерение производилось в отдельной вакуумной установке и сопровождалось выносом образцов на атмосферу на время порядка 100 мин. Результаты измерений ЛА-КМС на установке БММ представлены на рис. 4. Каждая точка на представленном рисунке соответствует новой области облучения образца при одинаковых параметрах фокусировки лазерного излучения, так как в отличие от описанных выше экспериментов с титаном, в данном случае сигнал сильно падает при повторном воздействии в одно и то же место. Как видно, зависимость количества вышедшего дейтерия от энергии в импульсе для наносекундных и пикосекундных лазеров оказывается схожей в диапазоне 0.3–5 Дж/см², при этом аналогично эксперименту с Ti–V образцами сигнал для наносекундного лазера оказывается несколько выше для всех точек.

Еще одна интересная закономерность, характерная для обоих типов образцов, заключается в существенном превышении сигнала второй массы, ассоциируемого с молекулярным протием, над сиг-

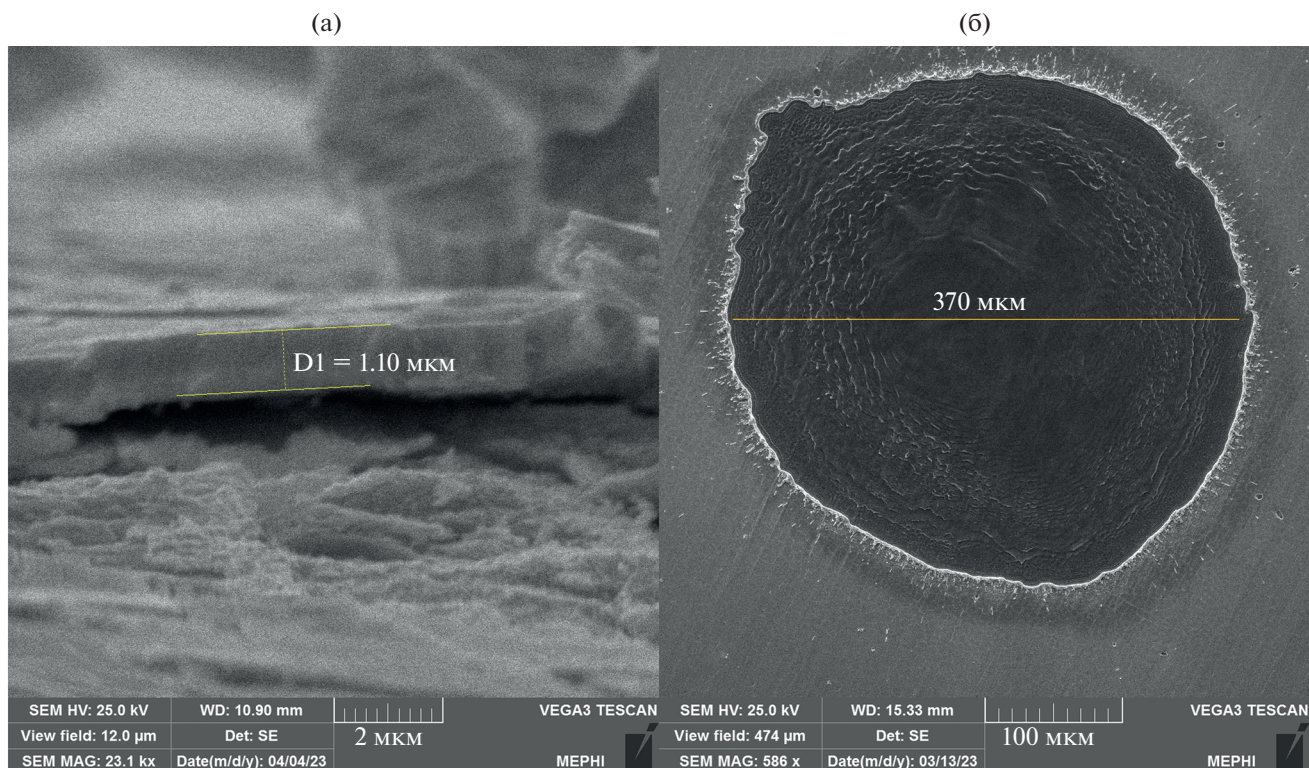


Рис. 5. Изображения торца W-D пленки (а) и типичной формы кратера (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3.

налом дейтерия. При этом, в отличие от сигналов для дейтерия, кривая для протия для наносекундного лазера не оказывается выше, чем, для пикосекундных импульсов. Предполагается, что появление сигнала второй массы связано с адсорбцией на поверхности образца молекул воды и отражает реальное содержание атомов протия в приповерхностной области образца, что объясняет схожесть сигналов для нс и пс лазера. Исходя из большой величины этого сигнала можно предположить, что атомы водорода находятся не только на поверхности, но и проникают в приповерхностную область. На рис. 4 также показаны зависимости для повторных измерений, проведенных после выдержки образцов в форвакууме при давлении порядка 100 Па в течение 3 сут и последующей откачки на высокий вакуум. Как видно, сигнал второй массы упал незначительно, в то время как сигнал для дейтерия упал на два порядка как для наносекундных, так и для пикосекундных импульсов, при этом отношение сигналов для нс лазера к пс лазеру почти не изменилось. Такое сильное падение сигнала может быть объяснено замещением изотопов водорода в приповерхностном слое в результате проникновения атомов протия. Аналогичный эффект наблюдался в работе [17]. В

данном случае обеднение образца дейтерием оказалось гораздо значительнее, что может быть связано с тем, что в работе [17] производилось интегральное измерение содержания дейтерия по всей глубине пленки с помощью ТДС, в то время как при ЛА-КМС анализ ограничен поверхностным слоем толщиной порядка сотни нм. Отметим, что аналогичные измерения для объемных титановых образцов не показали существенного падения сигнала дейтерия со временем даже при напуске атмосферы, что говорит о достоверности проводимых измерений.

По окончании измерений пленка была изучена на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 оценки толщины пленки и анализа области лазерного воздействия. Фотографии скола образца и типичного кратера представлены на рис. 5а и 5б соответственно. Толщина пленки составила около 1.1 мкм, что видно по сколу на рис. 5а. При этом адгезия пленки оказалось хорошей, наблюдаемое ранее для W-D пленок в работе [5] отслаивание в области кратера не происходило. Максимальная глубина кратеров была оценена с помощью энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) в комбинации с расчетом в Монте-Карло коде “Casino v2.48” на основе методики,

описанной в работах [18, 19]. Для кратера, полученного при средней плотности энергии пс лазера 2.8 Дж/см^2 (он представлен на рис. 5б), максимальная глубина составила $120 \pm 40 \text{ нм}$. Аналогично, для кратера, полученного с помощью наносекундного лазера при близкой средней плотности энергии 3 Дж/см^2 оценка глубины дала значение $340 \pm 100 \text{ нм}$.

На основе полученных данных в приближении однородного распределения дейтерия и цилиндрической формы кратеров средняя концентрация дейтерия в приповерхностном слое пленки до длительной выдержки образцов составляет: для пикосекундного лазера — $(2.3 \pm 0.6) \cdot 10^{20} \text{ ат./см}^3$, для наносекундного лазера — $(1.1 \pm 0.4) \cdot 10^{20} \text{ ат./см}^3$. Аналогичная концентрация, полученная из интегральных данных ТДС и толщины пленки, составляет $(1.4 \pm 0.5) \cdot 10^{20} \text{ ат./см}^3$. Точность полученных оценок весьма ограничена, учитывая неоднородное распределение интенсивности излучения по сечению и вероятное пониженное содержание дейтерия вблизи поверхности, однако можно видеть достаточно хорошее согласие с данными ТДС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение измерений методом лазерно-ассистированной масс-спектрометрии при использовании наносекундного и пикосекундного лазерного излучения на примере дейтерированных титан-ванадиевых сплавов и тонких вольфрамовых пленок.

Представлена процедура получения образцов на базе титан-ванадиевого геттера с высоким содержанием дейтерия, которая позволяет обеспечить высокую повторяемость интегрального выхода дейтерия за импульс при последовательных выстрелах в одну область поверхности. Это может быть использовано при юстировке оптических компонентов диагностики.

Получена экспериментальная зависимость интегрального выхода дейтерия из исследуемых материалов от плотности энергии в импульсе. В области одинаковых значений плотностей энергии ($0.3\text{--}10 \text{ Дж/см}^2$) различие в количестве вышедшего дейтерия для наносекундных и пикосекундных импульсов составило менее 30%.

Проведена оценка концентрации дейтерия в вольфрамовой пленке на основе данных ЛА-МС, полученные значения оказались в хорошем согласии с данными термодесорбционной спектроскопии.

Таким образом, ЛА-КМС диагностика может быть эффективно использована для контроля содержания изотопов водорода в перепыленных слоях. В то же время эксперименты показали, что *ex situ* измерения накопления водорода в кандидатные материалы ОПЭ ТЯР представляют сложность, так как получаемые данные сильно зависят от времени, в течение которого происходил перенос между установкой, где происходило осаждение и установкой для измерения. Это подтверждает необходимость развития дистанционных *in vacuo* методов измерения, таких как ЛИЭС, ЛИАС и ЛА-КМС.

БЛАГОДАРНОСТИ

Раздел 2 работы выполнен при поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор №0723–2020–0043).

Раздел 3 работы выполнен при поддержке гранта РНФ 22-12-00360 “Лазерная диагностика накопления изотопов водорода во взаимодействующих с плазмой материалах токамака”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Huber A. et al. // Fusion Eng. Des. 2011. V. 86. (6-8). P. 1336.
2. Widdowson A. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2017. V. 12. P. 499.
3. Marenkov E.D. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2021. V. 28. P. 101029.
4. Oelmann J. et al. // Spectrochim. Acta, Part B. 2018. V. 144. P. 38.
5. Gasparyan Y. et al. // Fusion Eng. Des. 2021. V. 172. P. 112882.
6. Zlobinski M. et al. // Phys. Scripta. 2020. V. 171.
7. Zlobinski M. et al. // Fusion Eng. Des. 2011. V. 86 (6-8). P. 1332.
8. Maddaluno G. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 18. P. 208.
9. Veis P. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2020. V. 25. P. 100809.
10. Xiao Q. et al. // Fusion Eng. Des. 2013. V. 88 (9-10). P. 1813.
11. Marin Roldan A. et al. // Fusion Eng. Des. 2021. V. 172. P. 112898.
12. Bulgadaryan D et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 748 (1). P. 012016.
13. Bulgadaryan D. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2019. V. 439. P. 54.
14. Rusinov A.A. et al. // Instrum. Exp. Tech. 2009. V. 52 (6). P. 871.
15. Аунг Ч.З. и др. // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 30.
16. Krat S.A. et al. // J. Instrum. 2020. V. 15 (1). P. P01011.
17. Krat S. et al. // J. Nucl. Mater. 2023. V. 575. P. 154228.
18. Sorokin I.A., Kolodko D.V. // Thin Solid Films. 2021. V. 737. P. 138937.
19. Giurlani W. et al. // Coatings. 2019. V. 9 (2). P. 79.

Analysis of Laser Surface Irradiation Regimes Influence in the Diagnostics of Hydrogen Isotope Retention

N. E. Efimov^{1, 2}, D. N. Sinelnikov¹, M. V. Grishaev¹,
Yu. M. Gasparyan^{1, 2}, V. S. Efimov^{1, *}, and S. A. Krat¹

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

²Saint Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: neefimov@mephi.ru

Received June 19, 2023; revised June 22, 2023; accepted June 26, 2023

Abstract—The work describes a comparison of the laser-assisted quadrupole mass spectrometry for two laser pulses: 15 ns and 80 ps for W–D films and Ti–V alloys with D. A technique is presented for samples production with high concentrations of the trapped deuterium, which allows to obtain a good signal repeatability on a quadrupole mass spectrometer for several laser shots, which can be used to align a diagnostic's laser system. An experimental dependence of the deuterium release from the materials on the energy density is obtained. A high sensitivity of the technique is demonstrated, as well as a weak dependence on the duration of the laser pulse. A significant change in the deuterium concentration in the near-surface layer of the tungsten film during contact with the atmosphere is noted.

Keywords: nuclear fusion, laser, surface analysis, hydrogen, films