

ОСОБЕННОСТИ ЗАХВАТА И УДЕРЖАНИЯ ДЕЙТЕРИЯ В ГРАФИТЕ И УГЛЕГРАФИТОВОМ КОМПОЗИТЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В ПЛАЗМЕ

*Л. Б. Беграмбеков, А. А. Айрапетов, С. В. Вергазов, А. А. Кузьмин,
П. А. Шигин*

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", г. Москва
lbb@plasma.mephi.ru

Методом ТДС изучен захват и удержание дейтерия в углеграфитовом композите CFC N11 и пиролитическом графите PG99 при облучении в плазме. Показано, в частности, что: 1) дейтерий захватывается, даже когда энергия облучающих ионов приближается к нулю и при облучении электронами; 2) при равных дозах захват зависит от длительности облучения; 3) влияние температуры на захват зависит от энергии ионов. Рассмотрены два механизма захвата дейтерия. Наблюдавшиеся закономерности объясняются особенностями их действия в различных условиях.

Введение

Захват и накопление изотопов водорода в контактирующих с плазмой элементах плазменной камеры, выполненных из углеграфитовых материалов, является важнейшей проблемой современных термоядерных установок. Это проблема принципиально важна и для создаваемого Международного Термоядерного Экспериментального Реактора (ITER), из-за опасности накопления трития в диверторных пластинах, выполненных из углеграфитового композита (CFC), и в перенапыленных углеродных слоях.

Захват и удержание изотопов водорода в графитах и CFC изучалось в большом количестве работ, выполненных на токамаках и в лабораторных ионно-пучковых и плазменных установках (например, [1–3]). Накоплен большой массив данных о величинах захвата в различных условиях облучения. Вместе с тем, основные закономерности и механизмы захвата водорода в углеграфитовые материалы, облучаемые в плазме, до сих пор изучены не достаточно. В результате оказывается невозможным выбор правильных конструктивных решений и оптимальных режимов эксплуатации углеграфитовых элементов плазменных камер термоядерных установок.

В работе представлены результаты измерения параметров и закономерностей захвата дейтерия в CFC и пиролитический графит при облучении в плазме. В частности, исследованы зависимости захвата от энергии ионов плазмы, плотности их потока, дозы облучения и длительности облучения при одинако-

вой дозе, температуры облучаемых образцов. Изучена возможность захвата дейтерия в материалы при облучении электронами. Обсуждаются механизмы захвата и удержания изотопов водорода в углеродистых материалах.

Методика экспериментов

Эксперименты выполнялись на установке, предназначенной для облучения образцов ионами и электронами газоразрядной плазмы и для изучения процессов захвата и удержания внедренных частиц методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Дейтериевый разряд зажигался в трех-электродной системе (катод, промежуточный анод и анод). Предварительные эксперименты показали, что плазма разряда состоит в основном из ионов D_2^+ (82–85 %). Остальную часть составляли ионы D_1^+ и D_3^+ . Поэтому, экспериментальные результаты анализировались в предположении облучения образцов только ионами D_2^+ .

Образцы размерами $10 \cdot 10 \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм изготавливались из трех-размерного CFC N11 и пиролитического графита PG99. Образцы обоих материалов после изготовления промывались в спирте в ультразвуковой ванне и отжигались в вакууме. Облучаемая поверхность PG99 ориентировалась параллельно его гексагональным плоскостям. Для облучения ионами на образец подавался отрицательный относительно плазмы потенциал от -20 до -2000 В , и, соответственно, энергия имплантируемых ионов менялась от 10 до $1000 \text{ эВ} \cdot D^{-1}$. Облучение проводилось потоками $2 \cdot 10^{19} D \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $1 \cdot 10^{20} D \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до доз $5 \cdot 10^{23} D \cdot \text{м}^{-2}$. При облучении электронами образец находился под потенциалом $+12 \text{ В}$. Электронный поток составлял $1 \cdot 10^{20} e^- \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, и доза облучения достигала $1 \cdot 10^{25} e^- \cdot \text{м}^{-2}$. Температура облучаемых образцов составляла $470 \pm 10 \text{ К}$ во всех экспериментах за исключением тех, в которых исследовалась температурная зависимость захвата дейтерия в CFC. Во время предварительного прогрева и ТДС анализа образцы прогревались до 1650 К излучением с накаливаемой вольфрамовой проволоки, установленной за обратной стороны образца. Температура образцов контролировалась W/W-Re термопарой, вставленной в отверстие в их торце.

При ТДС анализе образцы нагревались со скоростью $5 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. Монопольным масс-спектрометром типа МСХ-0,4 контролировалась скорость десорбции молекул D_2 и CD_4 , в составе которых десорбировалось основное количество дейтерия, удерживаемого в материале.

Для калибровки показаний масс-спектрометра поток газа, десорбированного из образца, моделировался потоком газа из калиброванного сосуда. Устанавливалась взаимосвязь между потоком газа (D_2 , CH_4) из калиброванного сосуда, давлением в плазменной камере и сигналом масс-спектрометра. Для оценки чувствительности масс-спектрометра по CD_4 использовались результаты калибровки по CH_4 с корректировкой на разность их масс.

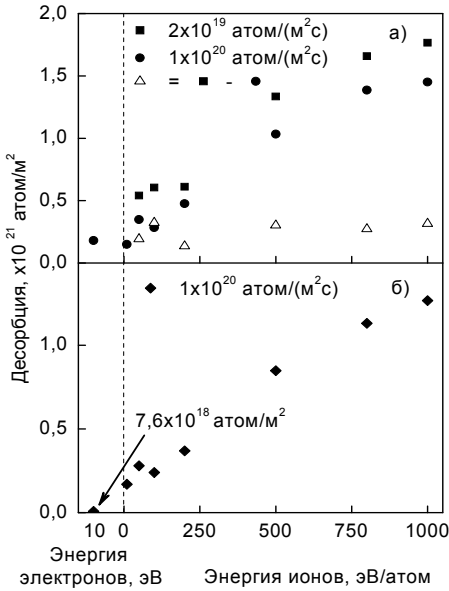


Рис. 1. Зависимость десорбции дейтерия, в составе молекул D₂ из CFC N11 (а) и PG99 (б) от энергии облучающих ионов и электронов. Показано, также, различие в удержании дейтерия в CFC N11, облученного потоками ионов $2 \cdot 10^{19}$ и $1 \cdot 10^{20}$ D · м⁻² · с⁻¹ (а)

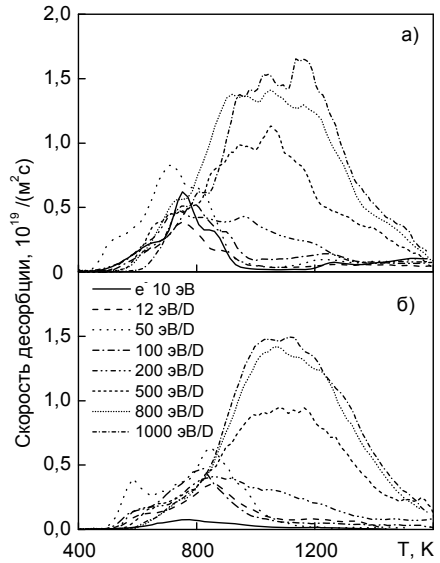


Рис. 2. Спектры термической десорбции дейтерия в составе молекул D₂ из CFC N11 (а) и PG99 (б), облученных ионами различных энергий и электронами. Плотность потока ионов $1 \cdot 10^{20}$ D · м⁻² · с⁻¹. Энергия ионов 12 эВ · D⁻¹ соответствует облучению под плавающим потенциалом плазмы

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Захват дейтерия при облучении ионами высоких энергий. Термин "ионы высоких энергий" в работе относится к ионам с энергиями ≥ 200 эВ · D⁻¹. Зависимости, представленные на рис. 1а и 1б, показывают, что удержание дейтерия в образцах, облученных ионами высоких энергий (ВЭО), увеличивается при увеличении энергии внедрения от 200 до 1000 эВ · D⁻¹. Можно отметить, что разница в количестве дейтерия, удерживаемого в CFC и PG образцах, не очень значительна. По-видимому, это объясняется развитием рельефа и нарушениями структуры поверхностного слоя пиролитического графита при сравнительно больших дозах облучения, использованных в этих экспериментах.

Основные пики на ТДС спектрах обоих материалов находятся в области 900–1050 К и 1050–1150 К с плечом между 1200–1300 К (рис. 2а и 2б). Авторы работы [4] на основании анализа литературных данных о формах спектров термодесорбции изотопов водорода из графитов пришли к выводу, что температуры ТДС пиков зависят от условий облучения и, в определенной степени,

отражают состояние приповерхностных слоев облучаемых материалов. В частности, они связывают пики в диапазоне 900–1050 К с десорбцией из ловушек, созданных за счет кинетической энергии быстрых ионов в поврежденных и модифицированных областях зоны торможения. Было также установлено, что пики и/или плечи при 1050–1150 К и 1200–1300 К появляются на ТДС спектрах при высвобождении дейтерия из неповрежденных слоев за пределами модифицированной области.

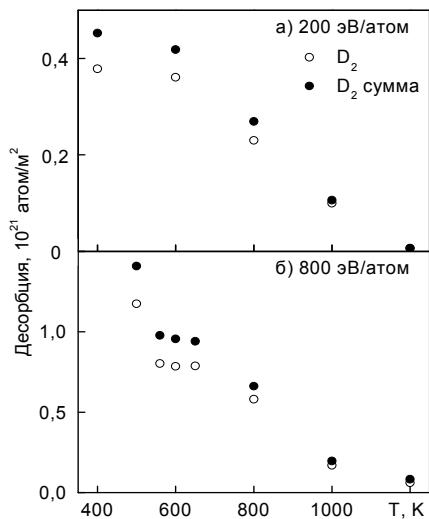


Рис. 3. Зависимость десорбции дейтерия из CFC N11, облученного ионами с энергией $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ (а) и $800 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ (б) от температуры облучения

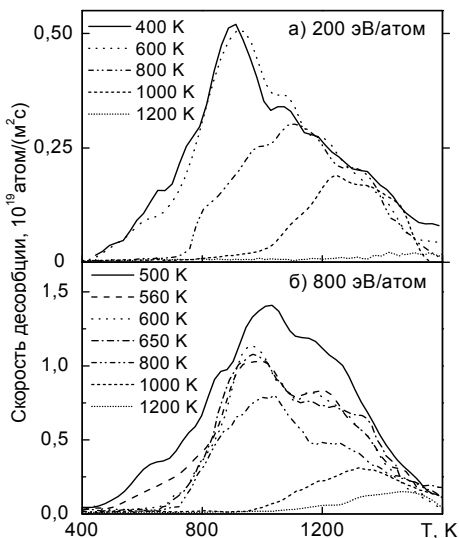


Рис. 4. Спектры термической десорбции дейтерия в составе молекул D₂ из CFC N11 облученного ионами с энергией $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ (а) и $800 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ (б), при различных температурах

Известно [5, 6], что ионная бомбардировка приводит к насыщению зоны торможения до концентраций, зависящих от температуры и при $T = 470 \pm 10$ К составляющих $D/C \approx 0,3$. При этом формируется аморфизированная структура [7] подобная структуре гидратированных углеродных слоев [8]. В работе [3] было показано, что при больших дозах облучения количество захваченных частиц намного превышает емкость зоны внедрения. Об этом также можно судить по количеству дейтерия, выделяющегося в области пика при 900–1050 К. Поэтому, можно полагать, что упомянутая выше структура и соответствующие ловушки для внедренных частиц формируются и за пределами зоны торможения.

Видно (рис. 2), что при увеличении энергии ионов растут обе рассмотренные части спектров. Это показывает, что в ВЭО энергия, выделяемая в зоне торможения, влияет также на проникновение и захват частиц в глубоких слоях за пределами модифицированной области. Такой захват может быть назван "кинетическим захватом".

2. Захват дейтерия при облучении электронами и ионами низких энергий. При уменьшении энергии ионов ниже энергии $\sim 200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ уменьшение захвата дейтерия замедляется (рис. 1а и 1б). Значительная десорбция дейтерия из образцов CFC и PG регистрируется даже при их экспозиции в плазме под плавающим потенциалом ($\sim -20 \text{ В}$) и после облучения электронами со средней энергией 10 эВ.

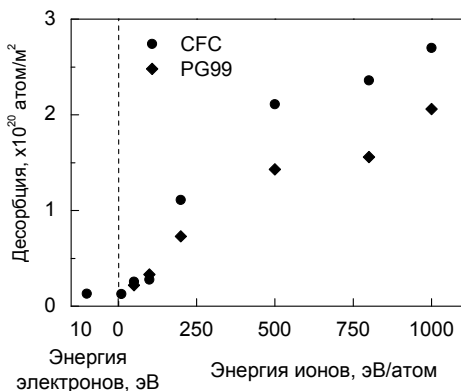


Рис. 5. Зависимость десорбции дейтерия, в составе молекул CD_4 из CFC N11 и PG99 от энергии облучающих ионов и электронов. Поток ионов $1 \cdot 10^{20} \text{ D} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

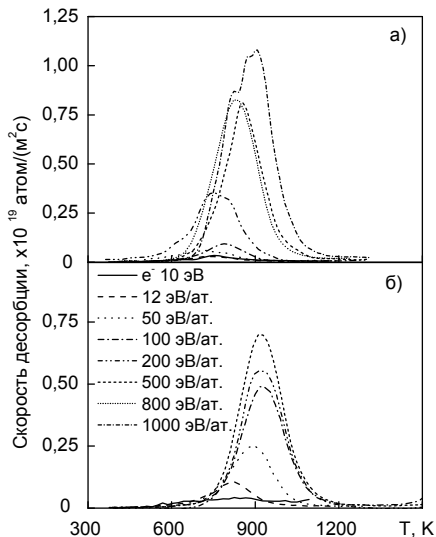


Рис. 6. Спектры термической десорбции дейтерия в составе молекул CD_4 из CFC N11 (а) и PG99 (б), облученных ионами различных энергий и электронами. Плотность потока ионов $1 \cdot 10^{20} \text{ D} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Спектры ТДС при этих режимах облучения имели главный максимум в диапазоне 700–850 К и высокотемпературный хвост, простирающийся до температур 1400–1600 К. Спектры такой же формы наблюдались при облучении графитов низкоэнергетическими ионами плазмы также в работах [3, 9–11]. В ряде случаев, например, при облучении мелкозернистого графита МПГ-8 ионами водорода с энергией $100 \text{ эВ} \cdot \text{H}^{-1}$, регистрировался заметный максимум в области температур 1100–1300 К. Положение основного пика (700–850 К) спектров термодесорбции образцов, облученных ионами низких энергий (НЭО) и электронами, совпадает (рис. 2) и значительно отличается от положения основных пиков в спектрах ВЭО. Можно заключить, что процессы, обеспечивающие захват дейтерия при облучении ионами низких энергий и электронами, а также природа дейтериевых ловушек одинаковы и отличаются от наблюдаемых при облучении быстрыми ионами.

Действительно, в этих случаях кинетический механизм захвата не может работать. Захват дейтерия может осуществляться за счет энергии неупругих взаимодействий электронов и ионов, в том числе отрицательных, с поверхностью. При таких взаимодействиях в приповерхностных слоях создаются ак-

тивные центры, способные обеспечить диссоциацию сорбированных молекул дейтерия, проникновение атомов дейтерия через поверхность и их захват. Проникающие через поверхность ионы низких энергий захватываются в те же ловушки. Такой механизм можно назвать "потенциальным захватом". Кривые на рис. 1 показывают, что при энергиях ионов $< 200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ потенциальный механизм обеспечивает большую часть захвата, и вероятность потенциального захвата слабо зависит от энергии ионов в исследованном диапазоне. При энергии $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ примерно половина дейтерия выделяется в области температур $T \geq 900 \text{ К}$. Поэтому, можно заключить, что оба вида захвата играют примерно равную роль.

Пик или плечо на ТДС спектрах в области $500\text{--}600 \text{ К}$ появляются также в результате распада ловушек, образованных по потенциальному механизму. Об этом свидетельствует тот факт, что в этой области энергий находится основной пик термодесорбции из графитов, захвативших водород на атмосфере за счет энергии взаимодействия с молекулами воды [12].

Наличие высокотемпературного хвоста в спектрах ТДС указывает на то, что атомы водорода, проникающие через поверхность по потенциальному механизму могут диффундировать в глубину и захватываться там в высокотемпературные ловушки.

3. Зависимость захвата дейтерия от времени облучения. При одинаковых дозах облучения захват дейтерия во всем исследованном энергетическом интервале оказывался большим, если плотность тока ионов была меньше, а время облучения, соответственно, больше (рис. 1а). Захват быстрых ионов зависит от дозы облучения и не зависит от длительности облучения, в то время как диссоциация молекул и проникновение атомов дейтерия в приповерхностный слой по потенциальному механизму растет со временем эксперимента. Поэтому, можно полагать, что зависимость захвата дейтерия, как в НЭО, так и ВЭО от времени облучения при фиксированной дозе объясняется потенциальным механизмом захвата.

Увеличение времени облучения приводит к росту всех частей ТДС спектров ВЭО, указывая на то, что атомы дейтерия, проникающие в СФС по потенциальному механизму, занимают ловушки, созданные быстрыми ионами в зоне торможения, а также захватываются в более глубоких слоях. Число ловушек, созданных быстрыми ионами, растет с ростом их энергии. Однако, увеличение захвата в ВЭО при увеличении длительности облучения, практически не зависит от энергии ионов (рис. 1а). Этот факт указывает на то, что при заполнении ловушек в зоне торможения атомами, проникающими в СФС по потенциальному механизму, лимитирующим фактором являются именно диссоциация молекул и проникновение атомов дейтерия через поверхность.

4. Зависимость захвата и десорбции дейтерия от температуры облучения. Результаты, представленные на рис. 3а и б, подтверждают отмечавшийся ранее факт уменьшения захвата дейтерия с увеличением температуры облучения [13–15]. Вместе с тем, следует обратить внимание на то, что характер этого уменьшения различен для образцов, облученных ионами 800 и $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$. Различны также температурные изменения ТДС спектров этих образцов (рис. 4а и 4б). Видно, в частности, что при росте температуры облу-

чения ВЭО до 600 К (рис. 3а и 3б) значительно уменьшается количество дейтерия, захваченного как в низкотемпературные приповерхностные ловушки, так и в ловушки в зоне торможения и за ней.

В разделе 2 было показано, что атомы дейтерия, проникающие в ВЭО по потенциальному механизму, захватываются в ловушки обоих этих типов. Поэтому наблюдаемое при этих температурах уменьшение захвата, связанное с изменениями обеих частей спектра, можно объяснить уменьшением активности потенциального механизма захвата за счет уменьшения поверхностной сорбции дейтерия в этом диапазоне температур.

Ионы с энергией $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ сами захватываются в поверхностные ловушки и, с другой стороны, создают мало ловушек в зоне торможения. Поэтому прекращение работы потенциального механизма захвата при повышении температуры до 600 К не оказывает значительного влияния на захват частиц и ТДС спектры НЭО.

Следующие этапы уменьшения десорбции связаны с уменьшением захвата внедряющихся ионов, как в низкоэнергетические поверхностные ловушки, так и в ловушки в зоне торможения и в более глубоких слоях. Однако, даже при 1200 К регистрируется заметный и увеличивающийся с ростом энергии захват дейтерия в глубоких слоях CFC.

5. Формирование и десорбция дейтерометана. Из образцов CFC и PG, облученных при температуре 400–500 К, в составе молекул CD_4 эмитировалось до 5 % всего удерживаемого дейтерия при энергии ионов $50 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$. При энергии $1000 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ выход дейтерия в составе CD_4 составлял примерно 16–20 % общей десорбции.

Облучение CFC электронами или под плавающим потенциалом приводило к значительной эмиссии CD_4 (рис. 5), в то время как скорость десорбции из образцов PG, облученных в тех же условия, была ниже чувствительности масс-спектрометра ($5 \cdot 10^{11} \text{ CD}_4 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Этот факт показывает, что молекулы CD_4 формируются в углеродных структурах с высоким уровнем дефектов, существовавших до (CFC) и/или созданных во время облучения (CFC, PG).

Позиция пиков на ТДС спектре CD_4 коррелирует с положением основного пика D_2 спектров и смещается в сторону больших температур, когда энергия ионов возрастает (рис. 2а и 2б). Видно, что CD_4 десорбируется, когда значительная часть удерживаемого дейтерия уже покинула образец. Можно предположить, что поры и микро каналы, образующиеся при удалении дейтерия, способствуют диффузии молекул CD_4 к поверхности.

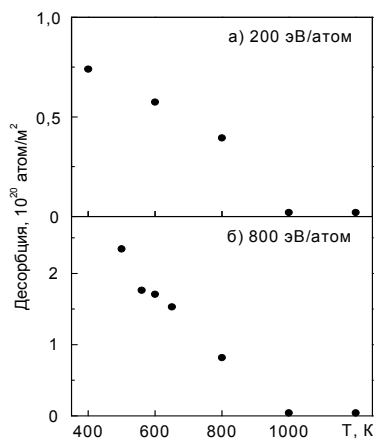


Рис. 7. Температурная зависимость десорбции дейтерия в составе CD_4 из CFC N11, облученного ионами с энергией $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ (а) и $800 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ (б)

Температурная зависимость термодесорбции дейтерометана в целом повторяет аналогичную зависимость для дейтерия (рис. 7). Обращает на себя внимание полное прекращение его образования при температурах, больших $T \approx 1000$ К.

Заключение

В работе методом термодесорбционной спектроскопии изучены захват и удержание дейтерия в трехразмерном композите CFC N11 и пиролитическом графите PG99 при облучении ионами и электронами дейтериевой плазмы.

Показано, что: 1) захват дейтерия в исследованные материалы имеет место, даже когда энергия имплантируемых ионов приближается к нулю; 2) дейтерий захватывается при облучении электронами плазмы; 3) при одинаковых дозах облучения удержание дейтерия больше, когда потоки ионов меньше, то есть захват дейтерия возрастает при увеличении времени облучения; 4) характер уменьшения захвата дейтерия с ростом температуры облучения различен для ионов с разными энергиями; 5) температура выхода молекул CD_4 коррелирует с температурой главного максимума термодесорбции дейтерия.

Ионы дейтерия с энергий ≥ 200 эВ/D захватываются в ловушки, созданные за счет их кинетической энергии. Такой захват может быть назван "кинетическим захватом".

Захват дейтерия может осуществляться за счет энергии неупругих взаимодействий электронов и ионов с поверхностью. При таких взаимодействиях в приповерхностных слоях создаются активные центры, способные обеспечить диссоциацию сорбированных на поверхности молекул дейтерия, проникновение атомов дейтерия через поверхность и их захват. Ионы низких энергий захватываются в те же ловушки. Такой механизм можно назвать "потенциальным захватом".

При энергиях ионов < 200 эВ/D потенциальный механизм обеспечивает большую часть захвата. Атомы, проникающие через поверхность по потенциальному механизму, могут захватываться в ловушки, созданные за счет кинетической энергии быстрых ионов в зоне торможения. При одинаковых дозах облучения захват по потенциальному механизму растет при увеличении времени облучения. Активность потенциального механизма снижается при росте температуры облучения до ≈ 600 К.

Количество дейтерия, захватываемого и удерживаемого в материале, зависит от особенностей действия механизмов захвата при соответствующей температуре облучения и энергии облучающих ионов.

Молекулы CD_4 формируются в углеродных структурах с высоким уровнем дефектов. Они десорбируются, когда значительная часть удерживаемого дейтерия уже покинула материал. Можно предположить, что поры и микроканалы, образующиеся при удалении дейтерия, способствуют диффузии молекул CD_4 к поверхности.

Список литературы

1. Takeishi T., et al. // *J. Nucl. Mater.*, 2006. Vol. 349. P. 327.
2. Alimov V., Roth J. // *Physica Scripta*, 2007. Т. 128. P. 6.
3. Begrambekov L., Buzhinsky O., et al. // *Physica Scripta*, 2004. Т. 108. P. 72.
4. Беграмбеков Л. Б., Айрапетов А. А. и др. // Научная сессия МИФИ-2007. Сборник научных трудов. – М., Т. 4: Физика плазмы. 2007. С. 94.
5. Moller W., Sherzer B. M. U. // *J. Appl. Phys.*, 1988. Vol. 64. P. 4860.
6. Doyle B. L., Wampler W. R., Brice D. K. // *J. Nucl. Mater.*, 1981. Vol. 103–104. P. 513.
7. Vietzke E. *Chemical Erosion in Physical Processes of the Interaction of Fusion Plasmas with Solids* / Vietzke E., Haasz A. A. – San Diego: Academic Press. Inc., 1996. P. 135.
8. Winter J., Esser H.G. et al. // *J. Nucl. Instr. Meth. B*, 1987. Vol. 23. P. 538.
9. Fernandez V., Bardon J., Palmari J. P. // *J. Nucl. Mater.*, 1990. Vol. 176–177. P. 1005.
10. Беграмбеков Л. Б. и др. // Научная сессия МИФИ-2004. Сборник научных трудов. – М., Т. 4: Физика плазмы. 2004. С. 95.
11. Русинов А. А. и др. – Научная сессия МИФИ-2007. Сборник научных трудов. – М., Т. 4: Физика плазмы. 2007. С. 123.
12. Begrambekov L., Brosset C. et al. // *J. Nucl. Mater.*, 2007. Vol. 363–365. P. 1148.
13. Haasz A. A., Davis J. W. // *J. Nucl. Mater.*, 1996. Vol. 232. P. 219.
14. Alimov V. Kh. et al. // *J. Nucl. Mater.*, 1992. Vol. 187. P. 191.
15. Yamauchi Y. et al. // *J. Nucl. Mater.*, 1997. Vol. 241–243. P. 1016.

RESEARCH OF MECHANISMS OF DEUTERIUM TRAPPING IN CARBON AND CARBON COMPOSITE UNDER PLASMA IRRADIATION

L. B. Begrambekov, A. A. Ayrapetov, A. A. Kuzmin, P. A. Shigin, S. V. Vergazov

Thermal desorption spectrometry is used for investigation of energy, flux and temperature dependence of deuterium retention in plasma irradiated CFC and pyrolytic graphite. In particular, it is shown 1) deuterium is trapped, when irradiation ion energy approaches zero, and under electron irradiation, 2) deuterium trapping is flux depended, 3) temperature dependence of trapping is influenced by ion irradiation energy. Two mechanisms of tapping are considered. Their interplay explains the peculiarities of deuterium trapping.