

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ДЕЙТЕРИЯ ИЗ ВОЛЬФРАМА**Ю. М. Гаспарян, С. О. Степанов, А. А. Русинов, Н. Н. Трифонов, А. А. Писарев**

Московский инженерно-физический институт

Методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) изучался захват дейтерия в фольгах поликристаллического вольфрама толщиной 20 мкм при облучении пучком ионов D_2^+ с энергией 10 кэВ при комнатной температуре. Газовыделение дейтерия в ходе ТДС происходит в составе молекул D_2 , HD, HDO, D_2O . Соотношение между потоками различных молекул зависит как от условий эксперимента, так и от количества захваченного дейтерия. Термодесорбционные спектры состоят из нескольких пиков с температурами $T_m = 400 \div 1050$ К. Обсуждаются особенности спектров и их зависимость от условий эксперимента и параметров облучения.

Введение

Использование вольфрама в ИТЭР должно, как ожидается, уменьшить накопление трития в обращенных к плазме элементах по сравнению с углеродными материалами. Рассматриваются также варианты полностью вольфрамового реактора [1].

Однако особенностью вольфрама является высокая концентрация дефектов с большой энергией связи с водородом, которые появляются уже при производстве материала, а также создаются в ходе облучения. В этих дефектах может удерживаться на порядки больше дейтерия, чем следует из значения растворимости.

Термодесорбционная спектроскопия является одной из самых простых и в то же время емких методик для изучения захвата водорода в материалах. ТДС позволяет получить информацию как о полном захваченном количестве водорода, так и об энергии связи с дефектами.

На данный момент существует довольно много работ по изучению захвата дейтерия с помощью ТДС, в том числе [2–16]. Изучается влияние на захват различных факторов, таких как предоблучение ионами углерода [13], гелия [11], используют облучение непосредственно из плазмы [9], сравниваются различные сплавы вольфрама [7]. Однако даже в простых экспериментах, при облучении чистого вольфрама пучком ионов при комнатной температуре, от автора к автору наблюдается заметное расхождение как в количестве захваченного дейтерия, так и в энергиях дефектов, полученных из спектров. С ростом температуры в разных работах даже при «одинаковых» условиях эксперимента наблюдается как монотонный спад в захваченном количестве водорода, так и зависимость, имеющая максимум [9, 10].

Такое расхождение в результатах может быть вызвано частично различиями в экспериментальных условиях (отжиг образцов, полировка, контакт с атмосферой и время задержки перед ТДС). Так, в работах [9, 15]

говорится, что более 20 % захваченного дейтерия может покидать образец при задержке между облучением и ТДС. В работе [11] отжиг образца перед облучением заметно снижает захваченное количество дейтерия.

В данной работе проводился анализ влияния на термодесорбционные спектры отжига образцов перед облучением, времени выдержки после облучения, контакта образца с атмосферой между облучением, вакуумных условий во время ТДС. Однако особое внимание было уделено измерению потока вторичных дейтерий содержащих молекул в ходе ТДС. Во многих работах эти массы либо не измеряются, либо измеряются, но с применением азотной ловушки, которая может значительно их занижать. Кроме того, благодаря хорошим вакуумным условиям удалось получить спектры до 1200 К.

Эксперимент

Облучение образцов ионами дейтерия проводилось на установке «Медион». Основные части установки показаны на рис. 1. Сепарирующий магнит 2 позволяет отбирать из пучка дуоплазматрона 1 ионы с одинаковым отношением импульса к заряду. Для обеспечения однородности облучения перед образцом располагается диафрагма 7 диаметром 3 мм. Для подавления вторичной электронной эмиссии образец 9 находится под потенциалом +60 В относительно земли. Максимальный ток ионов D_2^+ с энергией 10 кэВ на образец был ~1 мкА, что соответствует плотности потока 10^{14} D/cm²·с. Внутренняя камера 6 рассчитана на охлаждение водой или жидким азотом. Для откачки ионного источника используется турбомолекулярный насос ТМН-1500 10. Для обеспечения низкого фонового давления рабочего газа в области образца дополнительно используется дифференциальная откачка 3 с двумя ступенями, каждая из которых откачивается магниторазрядными насосами 11.

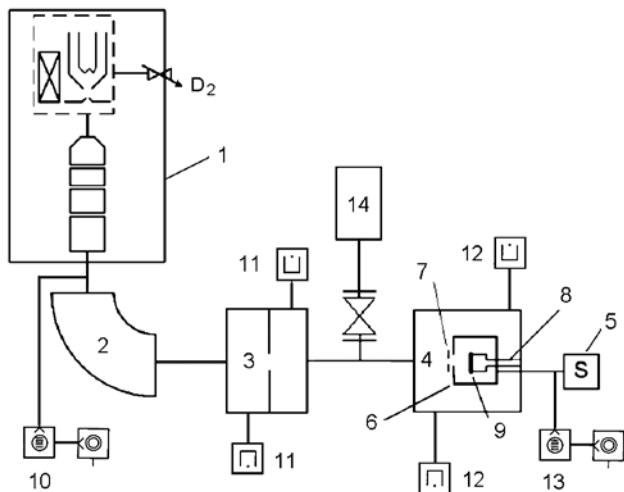


Рис. 1. Схема установки «Медион»: 1 – дуоплазatronный ионный источник и линзовая система; 2 – масс-сепарирующий магнит; 3 – ступень дифференциальной откачки; 4 – камера облучения; 5 – квадрупольный масс-спектрометр; 6 – внутренняя охлаждаемая камера; 7 – диафрагма; 8 – токовводы нагревателя; 9 – образец; 10 – турбомолекулярный насос со скоростью откачки 500 л/с; 11, 12 – магниторазрядные насосы; 13 – турбомолекулярный насос со скоростью откачки 70 л/с и с отдельной форвакуумной линией; 14 – шлюзовая камера для ввода и облучения образцов

Камера облучения откачивается двумя магниторазрядными насосами 12. Для откачки масс-спектрометра 5 и внутренней камеры используется турбомолекулярный насос 13 TМУ-071-Р с отдельной форвакуумной линией. Давление остаточного газа в камере облучения составляет 10^6 Па.

Между ступенью дифференциальной откачки и камерой облучения имеется шлюзовое устройство 14, позволяющее вводить дополнительные образцы для облучения без развакуумирования основной системы. Перед вводом образцов шлюзовое устройство откачивается турбомолекулярным насосом до давления $\sim 10^{-5}$ Па.

Измерение ТДС образцов, облученных в камере 6, проводилось в той же вакуумной камере через несколько минут после облучения. Измерение ТДС образцов, вводимых для облучения через шлюзовое устройство 14, проводилось на отдельном ТДС-стенде, куда образцы переносились по воздуху после облучения.

Образцы для исследования на ТДС-стенде вырезались в форме квадрата 10×10 мм от одного листа прокатанной вольфрамовой фольги чистотой 99,9 % и толщиной 20 мкм. Образцы полировались алмазной пастой, после чего промывались в бензине и ацетоне в ультразвуковой ванне. Использовались образцы как неотожженные, так и отожженные при температуре около 1650 К в течение 30 мин при давлении меньше 10^{-5} Па.

В ТДС-стенде нагрев образца осуществлялся за счет излучения с П-образной вольфрамовой ленты, окружающей образец. Образец подвешивался на приваренной к нему термопаре к вводу движения, который перемещал образец через шлюз из камеры загрузки в ка-

меру измерения. Камера измерения и нагреватель обезгаживались перед вводом образца.

Измерение ТДС непосредственно в камере облучения «Медион» проводилось с образцами, которые представляли собой полоски 70×15 мм толщиной 20 мкм, отрезанные от того же листа вольфрама.

Линейный нагрев всех образцов проводился со скоростью 2 К/с в обеих установках системой ПИД-регуляции. Максимальная температура образца составляла 1500–1600 К. Температура образца измерялась приваренной непосредственно к нему вольфрамовой термопарой.

Газовыделение измерялось квадрупольным масс-спектрометром QMS Pfeiffer Prisma 200. (Спектры HD, HDO, D_2O приведены с поправкой на природное содержание изотопов водорода и кислорода в атмосфере.)

Результаты и обсуждение

Во всех экспериментах основная часть захваченного дейтерия выделяется в составе молекул D_2 . Несмотря на сверхвысокий вакуум в камере ТДС, в некоторых экспериментах значительная часть дейтерия выделяется и в составе вторичных молекул (HD, HDO и D_2O), особенно в экспериментах с низкими дозами облучения. Отсутствие отжига образцов и перенос по атмосфере приводит к увеличению вклада вторичных молекул. В экспериментах с неотожженными образцами и низкими дозами облучения вклад вторичных молекул достигал 45 % (рис. 2). Из рис. 2 также видно, что вторичные молекулы дают основной вклад в высокотемпературной части спектра. Поэтому, учитывая только сигнал D_2 , полностью теряется информация о высокотемпературной части спектра.

Спектры на рис. 3 получены для того же образца и той же дозы облучения, но после отжига при температуре 1650 К в течение 30 мин. Полное количество захваченного дейтерия меньше. Количество дейтерия, выделившегося в составе вторичных молекул, снизилось до 35 %. Нужно отметить, что парциальное давление H_2O и H_2 в камере ТДС, которое обычно приводило к увеличению сигналов HD и HDO в ходе ТДС, было на порядок выше в эксперименте, показанном на рис. 3. Тем не менее вклад вторичных молекул был больше для рис. 2. Поэтому можно предположить, что наличие в образце ад- или абсорбированных атомов H и O играет значительную роль в образовании HD и HDO. В то же время нельзя пренебрегать и вторичными процессами на поверхности нагревателя.

Образование молекул HDO, D_2O и HD в ходе ТДС, видимо, связано с наличием атомов H и O, абсорбированных в объеме образца и адсорбированных на поверхности образцов, а также HO радикалов на поверхности. Их рекомбинация с атомами D на поверхности приводит к образованию HD, HDO, D_2O . Разложение H_2 и H_2O из остаточного вакуума на горячей поверхности образца также является источником H и HO на поверхности. Образование HD и HDO, D_2O возможно также на нагревателе с участием молекул, десорбированных

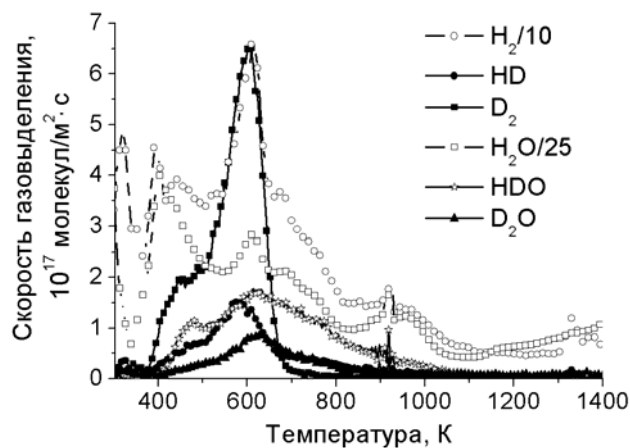


Рис. 2. ТДС неотожженного образца фольги толщиной 20 мкм, облученного ионами с энергией 5 кэВ/D⁺ и дозой 6·10²⁰ D/м². Измерение проводилось в ТДС-стенде, с переносом по атмосфере. (Поток молекул водорода и воды поделен на 10 и 25 соответственно)

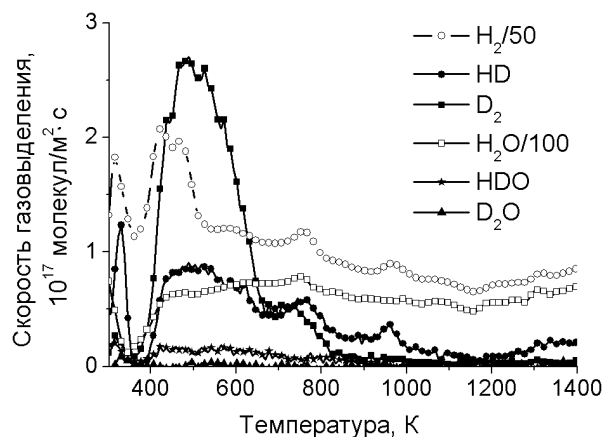


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но для отоженного образца

из мишени и адсорбированных из вакуума. Предыстория образца и вакуумные условия, видимо, играют основную роль в образовании вторичных молекул.

При больших дозах облучения отоженных образцов более 80 % дейтерия выделяется в составе молекул D₂.

Термодесорбционные спектры состоят из множества пиков. Основное количество захваченного дейтерия десорбируется до 800 К. Однако наблюдается газ-выделение дейтерия и при более высоких температурах, вплоть до 1200 К. На всех спектрах рост сигнала третьей массы в спектрах продолжается и после 1200 К, но, видимо, этот рост является фоном. Причина этого фона – активный рост парциального давления водорода в камере за счет нагрева стенок камеры. При давлении водорода, на порядки превышающем давление дейтерия, заметным становится фоновое давление водород-содержащих молекул (в том числе HD) за счет природного содержания дейтерия в воздухе (0,0147 %). Вклад в сигнал 3 массы может давать также и образование

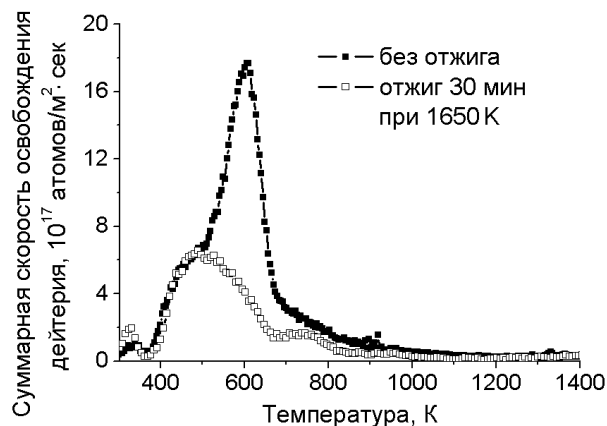


Рис. 4. ТДС для двух образцов (неотожженного и отоженного при 1650 К в течение 30 мин). Детали те же, что и на рис. 2

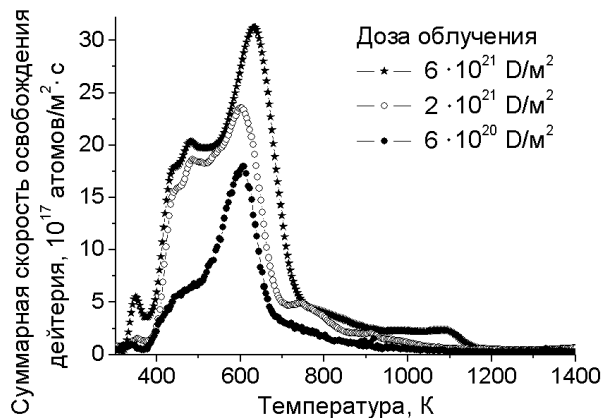


Рис. 5. Суммарный поток атомов дейтерия, десорбированный из неотожженного образца, с различными дозами облучения. ТДС был получен в ТДС-стенде после переноса по атмосфере

ионов H₃⁺ в квадруполье. Рост сигнала 3 массы был качественно продемонстрирован при напуске водорода в камеру через натекаль.

Наблюдаемые пики достаточно широки. Однако особенности пиков могут быть интерпретированы следующим образом: несколько узких пиков расположены близко друг к другу, а экспериментально наблюдаемый максимум является их суперпозицией. Если разложить широкие пики на составляющие, то оказывается, что пики D₂, HD и HDO, D₂O появляются при близких температурах.

Например, спектр D₂ на рис. 3, полученный для отоженного образца, состоит, на первый взгляд, из двух пиков с T_m ~ 550 К и T_m ~ 750 К, а также слабого пика с T_m = 900 ÷ 1000 К. Однако сравнивая его со спектром на рис. 2, можно сказать, что первый пик состоит из двух с T_m ~ 450 К и T_m ~ 600 К.

Спектры различных молекул, содержащих дейтерий, иные по форме, но положение пиков сходное. Такое

может быть в случае, если образование всех этих молекул происходит параллельно. Сравнение спектров различных молекул позволяет иногда более точно идентифицировать отдельные пики. Так, часто в спектре HD пики разделены лучше, чем на спектре D₂.

Существенное влияние на захват дейтерия оказывает отжиг образца. На рис. 4 показано для примера влияние отжига. Здесь и на последующих рисунках приведен суммарный поток газовой выделения дейтерия в составе всех молекул. Отжиг образца проводился при $T = 1650$ К в течение 30 мин перед облучением. Температура рекристаллизации вольфрама $T_{рек} \approx 1573$ К.

Видно, что положение пиков для обоих спектров остается прежним, однако форма спектра различна. Газовыделение основного количества дейтерия для отожженного образца происходит при меньших температурах.

На рис. 5 представлены спектры для неотожженного образца при разных дозах облучения. Во всех случаях форма спектра отличается от формы спектра на рис. 3 для отожженного образца. В спектре отожженного образца преобладает широкий пик с максимумом вблизи 550 К, который состоит из двух пиков $T_m \approx 450$ К и $T_m \approx 600$ К (как отмечалось при обсуждении выше). В спектре неотожженного образца преобладает второй пик с $T_m \approx 600$ К, который смещается с увеличением дозы облучения. При более детальном анализе можно видеть, что низкотемпературная часть спектра, которая ранее интерпретировалась как пик 450 К, на самом деле является суперпозицией трех узких пиков 440–450 К, 480–490 К, а также ~ 550 К. Эти три пика очень узкие, но, накладываясь друг на друга, они проявляются как один широкий пик D₂ при 500 К на рис. 2.

При низких дозах облучения регулярно наблюдается, что спектры в области температур более 700 К также состоят из серии очень плохо различимых пиков. При высоких дозах лучше видны высокотемпературные пики $T_m = 750 \div 800$ К, и $T_m = 1020 \div 1100$ К, которые отмечались ранее.

Объяснение различия спектров отожженного и неотожженного вольфрама состоит, видимо, в различии структуры, распределения и концентрации технологических дефектов и примесей в образце. Прокатка металла создает большое количество дефектов и привносит большое количество примесей в фольгу. Пик при $T_m \approx 600$ К, который был характерен для неотожженных образцов, сильно уменьшается при отжиге. Поэтому можно предположить, что основная часть технологических дефектов соответствует пику вблизи 600 К. Амплитуда всех остальных пиков также уменьшается при отжиге (см. рис. 4). Это объясняется тем, что технологические дефекты разнообразны и имеют широкий спектр энергий связи с водородом.

Спектры термодесорбции изменяются также при увеличении времени задержки между облучением и измерением ТДС. На рис. 6 приведен пример влияния выдержки в вакууме для отожженного образца. Спек-

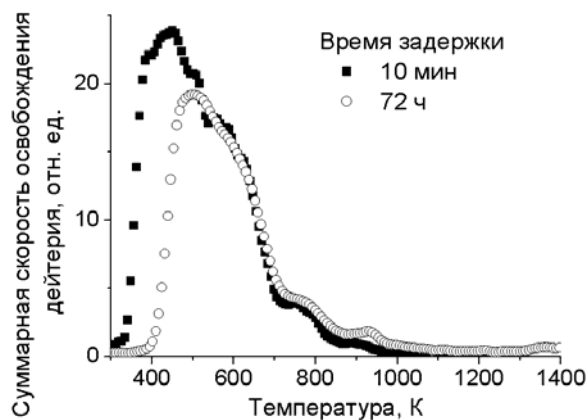


Рис. 6. Суммарный поток атомов дейтерия из отожженных образцов, измеренный в камере облучения без контакта с атмосферой. Время задержки между облучением и ТДС 10 мин и 72 ч. Доза 6×10^{20} D/m²

тры получены через 10 мин и 72 ч после облучения. Эти измерения были проведены без выноса образца на атмосферу в той же камере, в которой облучались. В случае задержки 10 мин рост сигнала D₂ начинается сразу после начала нагрева, и основной пик приходится на $T_m = 400$ К. Эта низкотемпературная часть спектра ($T < 400$ К) отсутствует в случае трехдневного интервала между облучением и измерением. Около 30 процентов от общего количества дейтерия, захваченного при облучении, покидает образец до начала измерений ТДС при трехдневной выдержке. Согласно работе [8], этого времени достаточно для того, чтобы большая часть растворенного дейтерия покинула образец. Таким образом, дейтерий является весьма подвижным в вольфраме при комнатной температуре, коэффициент рекомбинации также велик, что приводит к его частичной потере.

Подвижность дейтерия может также приводить и к перераспределению дейтерия между дефектами. Часть дейтерия, освободившаяся из «слабых» дефектов, может захватываться в более «сильные» дефекты. Возможно, небольшое увеличение высокотемпературных пиков на рис.6 связано именно с этим эффектом. Возможна также диффузия дейтерия вглубь образца в случае высокой подвижности, что приводит к выходу при более высоких температурах.

Можно отметить и другую особенность рис. 6: после трехдневной выдержки исчезает только низкотемпературная часть спектра до 400 К, тогда как выход дейтерия выше этой температуры остается практически неизменным. Это свидетельствует о том, что низкотемпературная часть спектра состоит из нескольких узких пиков. В противном случае эта часть спектра спадала бы пропорционально при всех температурах. Наблюдается же отсутствие только узкой низкотемпературной части спектра. Поэтому можно говорить о наличии низкотемпературного пика 380 К. Этот пик дает вклад при малом времени задержки (10 мин) и отсутствует при большом (3 дня). Растворимость водорода в вольфраме

очень мала, поэтому этот пик должен соответствовать выделению водорода из некоторых дефектов с малой энергией связи. Уменьшения количества дейтерия в высокотемпературной части спектра при выдержке в вакууме, в отличие от [15], не наблюдалось.

Заключение

Исследовалось газовыделение дейтерия из поликристаллического вольфрама после облучения ионами дейтерия с энергией 5 кэВ/D⁺ при комнатной температуре.

Показано, что газовыделение может происходить в виде молекул D₂, HD, HDO, D₂O. Спектры молекул, содержащих дейтерий, различны по форме, но положение пиков похожее. Это говорит о том, что образование всех дейтерийсодержащих молекул происходит параллельно. При низких дозах облучения десорбция в составе HD, HDO, D₂O может достигать 45 %. Вклад этих молекул возрастает, если образец не отожжен, а также если давление паров воды и водорода достаточно велико в ходе ТДС. Вклад этих молекул (особенно HD) важен высокотемпературной части спектра. Предполагается, что образование HDO, D₂O и HD связано с наличием атомов Н и О и НО радикалов в образце. Также разложение молекул Н₂ и Н₂О остаточного давления на горячей поверхности образца или нагревателя может приводить к образованию дейтерийсодержащих молекул. Предыстория образца и вакуумные условия играют основную роль в образовании вторичных молекул.

Термодесорбция происходит в широком интервале температур от 350 до 1200 К. Основное количество дейтерия выходит до 800 К. ТДС состоит из большого количества плохо разрешимых узких пиков. В области $T < 900$ К они собраны в три группы с максимумами при $T_m \approx 500, 600, 750$ К. Наблюдается также слабый широкий пик с максимумом 950–1050 К. Структура с множеством узких пиков наблюдается для всех дейтерийсодержащих молекул. Например, низкотемпературная часть, имеющая максимум при 450–500 К, на самом деле состоит из трех узких пиков 440–450 К, 480–490 К и ~ 550 К.

Отжиг образца перед облучением приводит к существенному изменению в захвате дейтерия. Полное количество захваченного дейтерия уменьшается при отжиге. Выход основной части дейтерия из отожженного образца происходит при меньших температурах. Пик $T_m \approx 600$ К преобладает для неотожженных образцов. Это, скорее всего, связано с изменениями в структуре, концентрации и распределении технологических дефектов и примесей.

Термодесорбционные спектры зависят также от времени задержки между облучением и ТДС. После трехдневной выдержки образца в вакууме при комнатной температуре, около 30% захваченного дейтерия

может выходить из образца. При этом исчезает низкотемпературная часть спектра ($T < 400$ К). Можно сделать вывод, что дейтерий в вольфраме достаточно подвижен даже при комнатной температуре, а коэффициент рекомбинации достаточно велик, что приводит к потере дейтерия.

Низкотемпературный пик спадает не равномерно при длительной выдержке: исчезает только узкая его часть. Это может служить доказательством того, что низкотемпературная часть спектра состоит из нескольких пиков, которые достаточно узкие, но тем не менее достаточно хорошо разрешены. Уменьшения количества дейтерия в высокотемпературной части спектра при выдержке в вакууме, в отличие от [15], не наблюдалось.

Список литературы

1. Roth J., 18th International conference on Plasma Surface Interaction, 2008, Toledo, Spain.
2. Eleveld H. and A. Van Veen // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 191–194. P. 433–438.
3. Eleveld H., A. Van Veen // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 212–215. P. 1421–142.
4. Haasz A. A., Davis J. W., Poon M., Macaulay-Newcombe R.G. // J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 258–263 P. 889.
5. Sakamoto R., Muroga T., Yoshida N. // J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 233–237. P. 776–780.
6. Nagata S., Takahiro K. // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 283–287. P. 1038–1042.
7. Anderl R. A., Pawelko R. J., Schuetz S. T., // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 290–293. P. 38–41.
8. Poon M., Macaulay-Newcombe R. G., Davis J. W., Haasz A. A. // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307–311. P. 723–728.
9. Causey R., Wilson K., Venhaus T., Wampler W. R. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 266–269. P. 467–471.
10. Ogorodnikova O. V., Roth J. and Mayer M. // J. of Appl. Phys. 2008. Vol. 103. 034902.
11. Ogorodnikova O. V., Roth J. and Mayer M. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 313–316. P. 469–477.
12. Lee H. T. et al. // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 363–365. P. 898–903.
13. Poon M., Davis J. W., Haasz A. A. // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 283–287. P. 1062–1067.
14. Poon M., Haasz A. A., Davis J. W., Macaulay-Newcombe R. G. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 313–316. P. 199–203.
15. Quastel A. D., Davis J. W., Haasz A. A., Macaulay-Newcombe R. G. // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 359. P. 8–16.
16. Franzen P., Garcia-Rozales C., Plank H., Alimov V. Kh. // J. Nucl. Mater. 1997. Vol. 241–243. P. 1082.

Статья поступила в редакцию 26.03.2009