

УДК 543.423.1:533.9.082.5

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ К АНАЛИЗУ ЗАХВАТА ДЕЙТЕРИЯ В ТИТАНОВЫЕ ПЛЕНКИ

© 2022 г. Н. Е. Ефимов¹ *, Д. Н. Синельников¹, Д. Г. Булгадарян¹,
Ю. М. Гаспарян¹, Е. Д. Вовченко¹, С. А. Крат¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: NEEfimov@mephi.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Проведено сравнение чувствительности методов лазерно-искровой оптической спектроскопии и квадрупольной масс-спектрометрии к анализу содержания дейтерия в титановых пленках при использовании наносекундного Nd:YAG лазерного излучения. Выполнены одновременные измерения двумя методами в диапазоне плотностей энергии 1–18 Дж · см⁻². Показана значительно более высокая чувствительность квадрупольной масс-спектрометрии, а также возможность неразрушающего анализа при малых плотностях энергии.

DOI: 10.31857/S0367676522050052

ВВЕДЕНИЕ

Исследования на современных термоядерных установках (ТЯУ) с магнитным удержанием демонстрируют высокое влияние взаимодействия плазмы с поверхностью как на ресурс первой стенки, так и на предельно достижимые параметры плазмы. Эрозия обращенных к плазме элементов (ОПЭ) ведет к увеличению потоков примесей тяжелых по сравнению с компонентами топлива элементов [1, 2]. Потоки эродированных элементов нежелательны, так как, во-первых, ведут к радиационному охлаждению плазмы, а во-вторых, способствуют захвату компонентов топлива в ОПЭ за счет процесса соосаждения с распыленными элементами стенки [3].

В качестве топлива в ТЯУ, в частности, на токамаках ИТЕР и JET будет использована смесь дейтерия и трития. При этом предельно допустимое количество радиоактивного трития в разрядной камере токамака ИТЕР ограничено одним килограммом нормами радиационной безопасности [4], в связи с чем разрабатываются методы *in vacuo* мониторинга накопления топлива в ОПЭ. На данный момент исследование процессов взаимодействия плазмы с поверхностью первой стенки ТЯУ проводятся преимущественно *post mortem* посредством таких методик как вторично-ионная масс-спектрометрия [5], метод ядерных реакций и спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния [6]. При этом для анализа зачастую применяются специ-

ально подготовленные образцы со слоями-маркерами [7]. Измерение количества захваченного водорода осуществляется, как правило, термодесорбционной спектроскопией [8].

Для *in vacuo* изучения процессов осаждения тонких пленок и накопления компонентов топлива в стенках ТЯУ возможно применение методик, основанных на облучении анализируемой области лазером с последующей оптической спектроскопией плазмы или масс-спектрометрией потока частиц, вылетающих с поверхности. Обзор основных лазерно-индуцированных методов в применении к *in vacuo* анализу ОПЭ термоядерных установок приведен в работе Филлипса [9]. Наибольший интерес вызывают лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) и лазерно-индуцированная квадрупольная масс-спектрометрия (ЛИ-КМС). Широкое применение в разнообразных отраслях [10] к элементному анализу делает ЛИЭС методику привлекательной с точки зрения надежности получаемых данных и распространенности оборудования на рынке, в то время как достоинства ЛИ-КМС заключаются в возможности получить высокую чувствительность к десорбции водорода, характерную для КМС. Значительное внимание уделяется исследованию возможности применения в этих методиках Nd:YAG лазеров с длительностью импульса порядка десятков наносекунд, так как они более распространены на рынке.

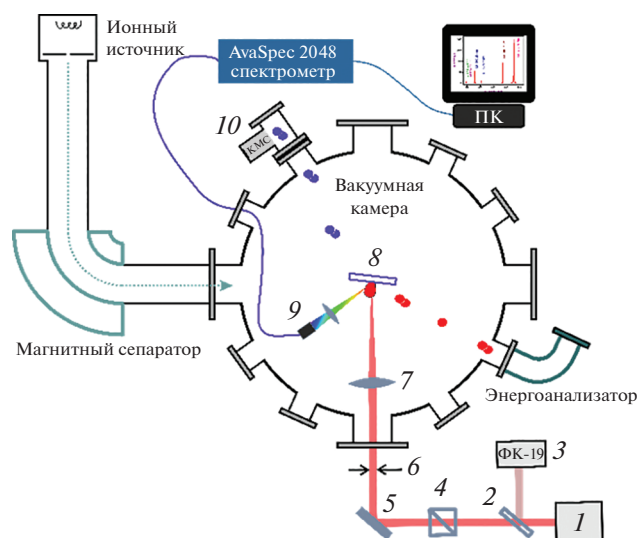


Рис. 1. Схема установки “Большой масс-монохроматор “МИФИ””: 1 – лазер, 2 – зеркало с 90% пропускания, 3 – фотоприемник ФК-19, 4 – поляризатор, 5 – призма для отклонения пучка, 6 – регулируемая круглая диафрагма, 7 – линза, 8 – образец на пьезоприводе, 9 – система сбора излучения, 10 – КМС.

Таким образом, целью данной работы является сравнение возможностей ЛИЭС и ЛИ-КМС к диагностике накопления изотопов водорода при применении Nd:YAG лазера с длительностью импульса 16 наносекунд на примере дейтерий-содержащих титановых пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Основная идея лазерно-индуцированных методов анализа поверхности заключается в воздействии сфокусированного луча лазера на интересующий образец с последующим изучением потоков частиц и излучений. В зависимости от плотности энергии и длительности лазерного импульса может быть реализовано несколько режимов: при малых значениях имеет место лишь нагрев поверхности без испарения, в этом случае возможен анализ десорбированных компонентов; при больших величинах мощности происходит абляция области воздействия, ведущая к образованию факельной плазмы. Такая плазма существует порядка 0.1–10 мкс при атмосферном давлении и 0.5–1 мкс в условиях вакуума. Она эмитирует возбужденные нейтральные и заряженные частицы в широком диапазоне энергий, набираемых за счет быстрого газодинамического расширения плазмы. Изучение потоков частиц из лазерно-индуцированной факельной плазмы позволяет осуществлять элементный анализ облучаемой поверхности. В задаче диагностики захваченных в ОПЭ ТЯУ изотопов водорода можно применить квадрупольную

масс-спектрометрию, позволяющую определять количество газа, покинувшего область кратера. Ввиду того, что в данном случае производится регистрация термализованных частиц (после столкновений со стенками вакуумной камеры), можно ожидать высокую чувствительность к десорбции газа. Также, определение элементного состава мишени можно осуществлять через идентификацию линий излучения из плазмы на оптических спектрах (ЛИЭС). В ряде случаев возможен и количественный ЛИЭС анализ без применения калибровочных образцов [11].

Исследование возможностей применения данных методов к диагностике материалов ТЯУ производится на ионно-пучковой установке “Большой масс-монохроматор “МИФИ” (БММ) [12, 13]. Схема установки представлена на рис. 1. Основная камера, содержащая анализируемый образец, имеет объем 74 л. Предельное остаточное давление составляет 10^{-4} Па и обеспечивается турбомолекулярным насосом со скоростью откачки $800 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Генерация лазерного излучения производится Nd:YAG лазером с длиной волны 1064 нм. Длительность лазерного импульса согласно измерениям коаксиальным фотоэлементом ФК-19 составляет 16 нс (ширина импульса на полувысоте), предельная энергия на анализируемый образец – 38 мДж согласно измерениям с помощью Ophir StarBright 7Z01580 с пирозлектрическим измерителем энергии PE50-C. Одной из отличительных особенностей реализованной оптической системы является применение линзы с фокусным расстоянием $F = 75 \text{ мм}$, расположенной внутри вакуумной камеры на подвижной платформе. Относительно малое F позволяет достичь лучшей фокусировки пучка и как следствие большей плотности мощности (до $3.4 \cdot 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при диаметре круглого кратера 300 мкм согласно измерениям на сканирующем электронном микроскопе). Также предусмотрено варьирование предельной энергии в диапазоне 1–38 мДж за счет поляризатора, расположенного на пути пучка.

Анализ оптического спектра излучений лазерно-индуцированного плазменного факела осуществляется с помощью спектрометра Avantes AvaSpec 2048 со схемой Черни–Тернера, работающего в диапазоне 200–1100 нм при разрешении порядка 1 нм, телесный угол регистрации составляет $5 \cdot 10^{-3} \text{ ср}$ ($\approx 70^\circ$ от нормали к поверхности). Для реализации ЛИ-КМС методики к камере подключен дифференциально откачиваемый квадрупольный масс-спектрометр Extorr 100M с вторично-электронным умножителем в качестве детектора. Таким образом, на базе БММ возможен одновременный анализ образцов посредством ЛИЭС и ЛИ-КМС, что позволяет провести сравнение их применимости к проблеме *in vacuo* диагностики содержания водорода в металлах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве образцов для проведения сравнительного ЛИЭС и ЛИ-КМС анализа были выбраны дейтерий-содержащие титановые пленки на молибденовой подложке. Подготовка образцов осуществлялась в установке МР-2 [14], позволяющей наносить тонкие покрытия посредством магнетронного осаждения в газовой смеси аргона и дейтерия (аргон используется как добавка для лучшего распыления катода, материал которого переосаждается на подложку). При этом толщина осажденной пленки контролируется посредством кварцевого измерителя толщины, а концентрация захваченного в результате соосаждения дейтерия в пленке может быть определена *in vacuo* посредством термодесорбционной спектроскопии [14]. Согласно измерениям, атомарная доля дейтерия в титановых пленках составляет около 200% при толщине пленки более 5 мкм.

Подготовленные образцы закреплялись в основной камере БММ на пьезоэлектрическом приводе, позволяющем осуществлять смещение образца с шагом 1 мкм в плоскости, перпендикулярной оси пучка лазера. Это избавляло от необходимости повторной юстировки оптических систем при смене области облучения, необходимой как для картирования поверхности, так и для измерений зависимости сигналов на диагностиках от мощности излучения.

Типичные оптические спектры на атмосфере и в вакууме при ЛИЭС анализе Ti–D пленок и плотности энергии на образец 18 Дж · см⁻² представлены на рис. 2. Можно отметить, что интегральная интенсивность спектра в вакууме ниже, что ожидаемо: классический ЛИЭС анализ реализуется в атмосфере, что дает наилучшее соотношение сигнал-шум, в то время как в вакууме разлет плазмы происходит быстрее, что приводит к ускоренному снижению плотности. В релевантных ТЯУ вакуумных условиях наблюдаются, в основном, линии ионизованного титана и возбужденного водорода, при этом соотношение сигнал/шум для водорода порядка 2, что сравнимо со значениями, полученными с помощью ЛИЭС для дейтерия в титановых образцах в работе [15]. Высокое значение шума в оптических спектрах лазерно-индуцированной плазмы обусловлено наличием непрерывного фона от тормозного излучения ускоренных электронов, а также излучения при рекомбинации свободных электронов с ионами [16].

Типичный вид сигнала КМС при открытой откатке основной камеры представлен на рис. 3а для серии выстрелов по образцу титана с различной энергией лазера. В ходе выстрела происходит резкий скачок парциального давления дейтерия. Скорость спада сигнала определяется скоростью откатки. Полное вышедшее количество дейтерия

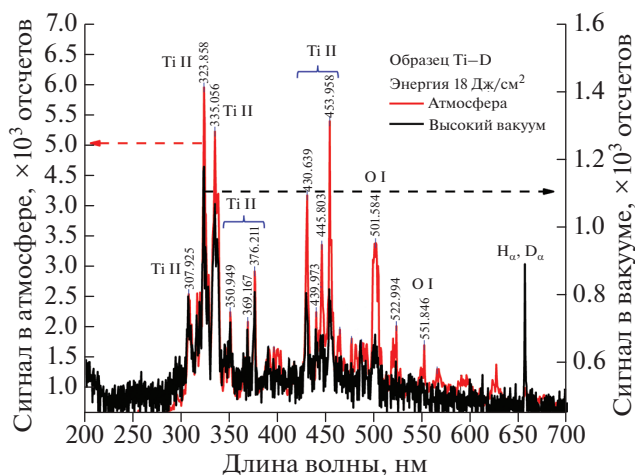


Рис. 2. ЛИЭС спектры при абляции Ti–D пленки лазерным импульсом с плотностью энергии 18 Дж · см⁻² на атмосфере и в вакууме.

может быть определено из амплитуды пика. При этом анализировать необходимо не только сигнал 4 а.е.м. (D₂), но и другие массы, соответствующие дейтерий-содержащим молекулам. В нашем случае значительная часть вышедшего дейтерия регистрировалась на сигнале 3 а.е.м. (HD) (рис. 3б). Частично большой сигнал молекул HD может быть связан с тем, что при высокой энергии поток атомов и ионов дейтерия из лазерно-индуцированной плазмы выше, чем молекулярный, однако перед детектированием в КМС частицы испытывают многократные столкновения со стенками, в результате чего может образовываться молекула HD. При снижении плотности энергии отношение сигналов третьей и четвертой масс имеет тенденцию к снижению.

Наконец, был проведен одновременный анализ образцов титана с помощью ЛИЭС и ЛИ-КМС при разной плотности энергии на образец. Сравнение сигналов представлено на рис. 4. В целом, сигналы ЛИЭС и КМС монотонно растут с увеличением плотности энергии лазерного излучения, их соотношение в диапазоне 10–18 Дж · см⁻² практически одинаковое. При этом соотношение сигнал/шум для КМС оказывается значительно выше (порядка 10³) во всем диапазоне плотностей энергии, что говорит о значительно большей чувствительности к содержанию водорода в образце при данных условиях.

При максимальных исследованных значениях плотности энергии наблюдается тенденция к замедлению роста сигнала ЛИЭС. Это можно объяснить следующим образом: при достижении определенной плотности мощности горячее ядро плазмы экранирует лазерное излучение (энергия лазера практически полностью идет на нагрев плазмы),

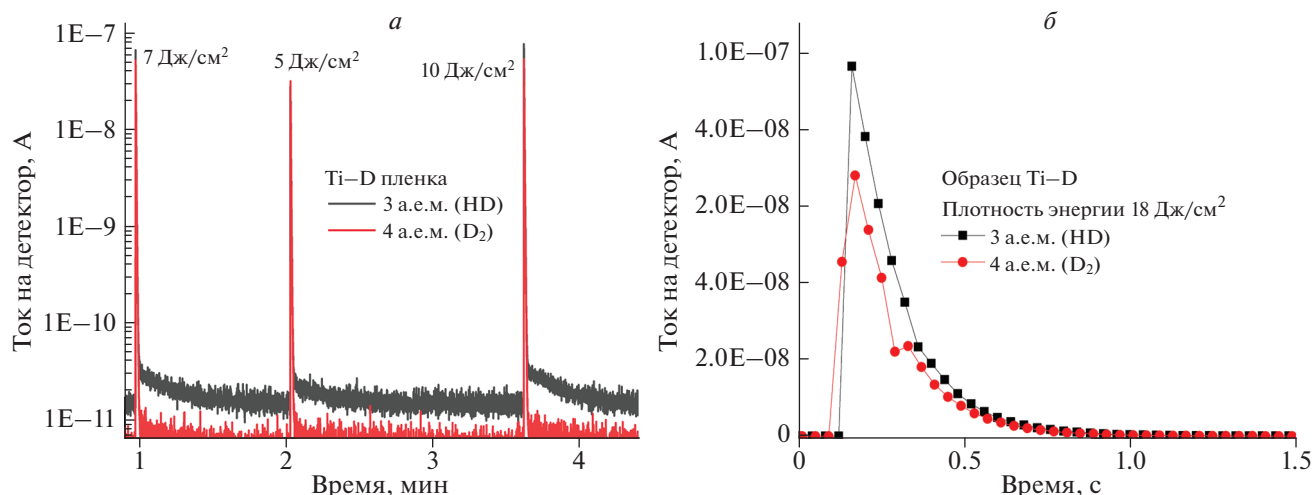


Рис. 3. Сигнал HD, D₂ на квадрупольном масс-спектрометре при воздействии лазерных импульсов на Ti-D пленку для разных плотностей энергии (а). Форма сигнала при плотности энергии лазерного импульса на мишень 18 Дж · см⁻² (б).

увеличивая интенсивность фона и снижая поступление вещества из образца. Для КМС сигнала замедление роста сигнала менее выражено.

С уменьшением плотности энергии сигнал ЛИЭС спадает значительно быстрее, что вполне ожидаемо при приближении к порогу абляции титана. При значениях плотности энергии ниже 5 Дж · см⁻² сигнал ЛИЭС был не различим на уровне фона, в то время как на КМС хороший сигнал наблюдается и при плотности энергии 1 Дж · см⁻². Наличие сигнала при малых значениях энергии импульса позволяет осуществлять неразрушающий анализ поверхности с использованием наносекундного лазера, что может быть актуально для применения в ТЯУ.

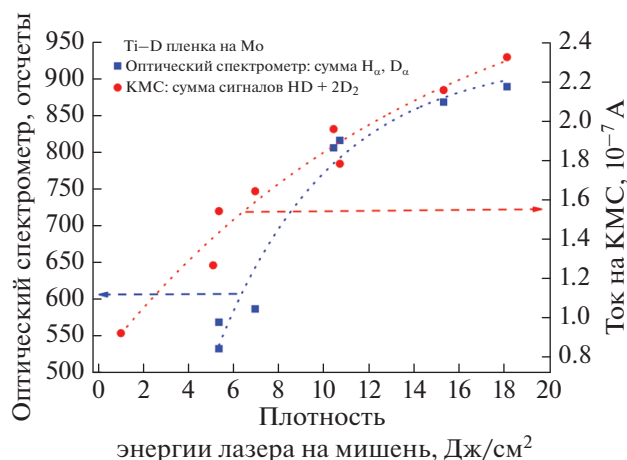


Рис. 4. Зависимость сигнала ЛИЭС и КМС от плотности энергии лазерного импульса на образец Ti-D.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии и квадрупольной масс-спектрометрии для изучения захвата дейтерия в титановые пленки при использовании наносекундного лазерного излучения. Обе методики оказались чувствительными к наличию дейтерия в образце, при этом измерения с помощью ЛИЭС оказались возможными при плотности энергии лазера более 5 Дж · см⁻², в то время как ЛИ-КМС позволяет регистрировать сигнал HD и D₂ при плотностях энергии менее 1 Дж · см⁻². Таким образом, реализация ЛИ-КМС возможна в более широком диапазоне энергии лазерного излучения, в том числе ниже порога плавления поверхности. Также показано, что ЛИ-КМС позволяет получить значительно большее значение отношения сигнал/шум, что делает ее более чувствительной к определению десорбции водорода при данных параметрах. При этом важно отметить, что в отличие от ЛИ-КМС, регистрирующей только летучие компоненты, ЛИЭС диагностика способна проводить элементный анализ в широком диапазоне химических элементов. Так, на полученных спектрах видны линии водорода, титана, а также линии кислорода.

Можно отметить, что в применении к задаче *in vacuo* диагностики модификации поверхности в ТЯУ при данных режимах лазера целесообразно одновременное применение описанных диагностик, подобно тому, как это реализовано в БММ, так как это позволит получить более подробную информацию за один лазерный выстрел: определение концентрации захваченного газа с помощью ЛИ-КМС, а также анализ элементного состава поверхности ОПЭ посредством ЛИЭС.

Дальнейшее развитие исследований предполагает повышение чувствительности обеих методик к десорбции водорода из релевантных ТЯУ материалов и сравнительный анализ результатов количественных измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 0723-2020-0043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pitts R.A., Coad J.P., Coster D.P. et al.* // Plasma Phys. Control. Fusion. 2005. V. 47. No. 12B. P. 303.
2. *Brezinsek S., Widdowson A., Mayer M. et al.* // Nucl. Fusion. 2015. V. 55. Art. No. 063021.
3. *Krat S., Vasina Ya., Prishvitsyn A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2020. V. 532. Art. No. 152064.
4. *Roth J., Tsitrone E., Loarte A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2009. V. 390–391. P. 1.
5. *Rais B., Ostrowski E.T., Canton A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 567. Art. No. 150830.
6. *Dhard C.P., Mayer M., Brezinsek S. et al.* // Fusion Eng. Des. 2019. V. 146A. P. 242.
7. *Wong C.P.C., Whyte D.G., Bastasz R.J. et al.* // J. Nucl. Mater. 1998. V. 258. No. 1A. P. 433.
8. *Krat S.A., Popkov A.S., Gasparyan Y.M. et al.* // J. Instrum. 2020. V. 15. No. 1. Art. No. 01011.
9. *Philippis V., Malaquias A., Hakola A. et al.* // Nucl. Fusion. 2013. V. 53. No. 9. Art. No. 093002.
10. *Понов А.М., Лабутин Т.А., Зоров Н.Б.* // Вестн. МГУ. 2009. Т. 50. № 6; *Popov A.M., Labutin T.A., Zorov N.B.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2010. V. 64. No. 6. P. 366.
11. *Colao F., Almaviva S., Caneve L. et al.* // Nucl. Mater. Energy. 2017. V. 12. P. 133.
12. *Mamedov N.V., Sinelnikova D.N., Kurnaeva V.A. et al.* // Vacuum. 2018. V. 148. P. 248.
13. *Bulgadaryan D., Sinelnikov D., Kurnaev V. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2019. V. 438. P. 54.
14. *Krat S., Gasparyan Y.M., Vasina Ya. et al.* // Vacuum. 2018. V. 149. P. 23.
15. *Du Y., Wang Q., Yang R. et al.* // Proc. SPIE. 2019. V. 11337. Art. No. 1133712.
16. *Asquini C.P.* Handbook of solid-state lasers. Materials, systems and applications. Woodhead Publishing, 2013. P. 551.

Application of laser-induced breakdown spectroscopy and mass spectrometry to analysis of deuterium retention in titanium films

N. E. Efimov^{a, *}, D. N. Sinelnikov^a, D. G. Bulgadaryan^a, Y. M. Gasparyan^a,
E. D. Vovchenko^a, S. A. Krat^a

^a National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: NEEfimov@mephi.ru

We compared the sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy and quadrupole mass spectrometry to analysis of deuterium retained in titanium films using a nanosecond Nd:YAG laser. Simultaneous measurements were carried out by the methods in the energy density range of 1–18 J · cm⁻². A significantly higher sensitivity of mass spectrometry is shown, as well as the possibility of non-destructive analysis at low energy densities.