

УДК 533.924:539.231:539.216.2

НАКОПЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ И ГЕЛИЯ В СООСАЖДЕННЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СЛОЯХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЕ С ПРИМЕСЬЮ ГЕЛИЯ

© 2022 г. С. А. Крат¹, Е. А. Фефелова¹ *, А. С. Пришвицын¹,
А. К. Хомяков¹, Ю. М. Гаспарян¹, А. А. Писарев¹

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

*E-mail: eafefelova98@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Для температур поверхности от комнатной до 800 К и двух соотношений He/D₂ в газовой смеси, равных 5 и 20% было исследовано влияние присутствия He при сосаждении D–W пленок на содержание D в них. Обнаружено, что присутствие He может как увеличивать, так и уменьшать содержание D в пленке и предложены объяснения обнаруженных эффектов. Установлено, что отношение He/D в пленке выше, чем в газе, из-за более высокого коэффициента диффузии и энергии связи He с W. Обнаружено сходство температурных зависимостей содержания D и He, и предположено, что низкотемпературный выход D₂ и He во время термодесорбционной спектроскопии может быть связан с релаксацией напряжений в структуре пленки, вызванной отжигом.

DOI: 10.31857/S0367676522050143

ВВЕДЕНИЕ

Накопление трития в термоядерных установках — важная проблема с точки зрения радиационной безопасности. Максимальное содержание трития в главной вакуумной камере ИТЭР в любой момент времени составляет 700 г [1]. Совместное осаждение, то есть одновременное осаждение материалов стенки, эродированных плазмой, и водорода из плазмы, как было показано, является одним из основных каналов накопления водорода в термоядерных устройствах [2–5]. В ИТЭР в диверторе в качестве материала обращенных к плазме элементов будет использоваться вольфрам [6], поэтому совместное осаждение изотопов водорода с вольфрамом — важный вопрос и активно исследуется [7–9].

В будущих термоядерных устройствах He появится в плазме как продукт реакции синтеза D–T. Это делает важным изучение того, как присутствие гелия влияет на накопление изотопов водорода в термоядерных установках.

В данной работе было исследовано накопление дейтерия и гелия в сосажденных слоях при различных температурах образца и содержании He в смеси D₂–He.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Соосажденные вольфрамовые слои были получены путем магнетронного распыления мишени из чистого вольфрама (чистота 99.998%) Ar–D₂–He плазмой на установке МР-2 [9]. Ar (чистота 99.998%) добавляли для увеличения скорости распыления. Было показано, что присутствие Ar не влияет на содержание D в сосажденных слоях Ar–D–W [10], и можно предположить, что Ar вряд ли влияет в случае сосаждения Ar–D–He–W. Таким образом, влияние Ar будет опущено в тексте ниже. Фоновое давление составляло $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Па. Рабочие парциальные давления, измеренные емкостным манометром абсолютного давления, составили $P_{Ar} = P_{D_2} = 2.8$ Па. Две серии экспериментов с $P_{He} = 0.05P_{D_2}$ или $P_{He} = 0.2P_{D_2}$ были выполнены с добавлением He к газовой смеси. Общее давление осаждения в этих сериях экспериментов составляло ~ 5.8 и 6.2 Па соответственно. Важно помнить, что эти отношения He к D₂ представляют собой отношения парциального давления газов, а соотношение ионов He⁺/D⁺ в плазме значительно ниже из-за более высокой энергии ионизации He.

Напыление проводилось на поликристаллическую молибденовую подложку размером $10 \times 10 \times 0.2$ мм на расстоянии ~ 10 см над W мишенью.

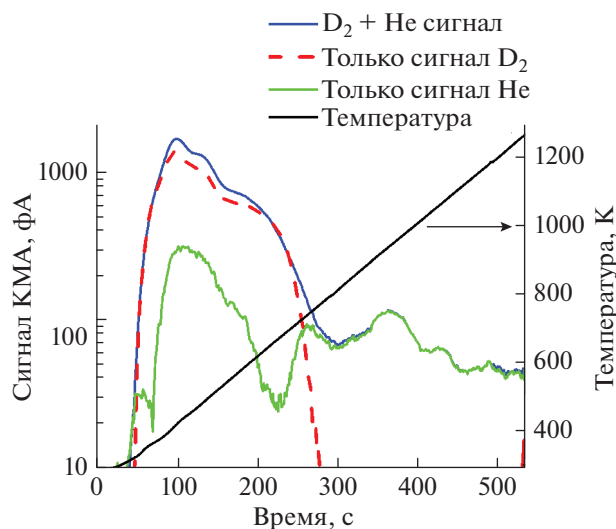


Рис. 1. ТДС-спектры 4 а. е. м. Синяя линия – D_2 по КМС2 и пересчете в единицы ионного тока КМС1; красная пунктирная линия – суммарный сигнал D_2 и He, обнаруженный КМС1; зеленая линия – только He, полученный вычитанием сигнала D_2 из суммарного сигнала. Черная линия – температура образца.

Подложку очищали ацетоном и спиртом в ультразвуковой ванне в течение десяти минут перед помещением в вакуум. После помещения подложки в вакуум ее отжигали при 1350 К в течение 7 ч в высоком вакууме ($P < 5 \cdot 10^{-7}$ Па). Все осаждения были выполнены на две подложки – все осаждения с $He/D_2 = 5\%$ на одну подложку и все осаждения с $He/D_2 = 20\%$ на другую подложку. Подложки отжигались в течение пяти минут в высоком вакууме перед каждым напылением. Предыдущие эксперименты, как в случае совместного осаждения D–W, так и He–W, не продемонстрировали влияния предыдущих осаждений на последующие [9, 10].

Толщина соосажденного слоя составляла около 100 нм при каждом осаждении, скорость осаждения контролировалась кварцевыми микровесами. Скорость осаждения составляла ~ 0.2 нм/с. Температура подложки во время осаждения контролировалась термопарой К-типа (хромель-алюмель), которая была приварена к обратной стороне подложки. Подложку во время осаждения можно было подогревать до 800 К с помощью расположенного за ней радиационного нагревателя. После напыления соосажденный слой охлаждали в газовой смеси He– D_2 до 305 К и подачу газа прекращали.

Содержание дейтерия и гелия в соосажденных слоях анализировалось с помощью термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Максимальная температура, достигнутая во время ТДС, составляла 1300 К. Скорость линейного нагрева состав-

ляла 2 К/с. После каждого анализа ТДС экспериментальному образцу давали остыть до комнатной температуры, а затем выполняли второй нагрев, используя ту же зависимость мощности нагревателя от времени, чтобы получить фоновый сигнал.

Во время ТДС потоки газа были пропорциональны сигналам парциального давления, которые измерялись двумя квадрупольными масс-спектрометрами (КМС) EXTORR XT100M [11]. Один КМС (КМС1) имел электронную энергию 70 эВ, а другой (КМС2) имел энергию электронов 19 эВ. Из-за различной энергетической зависимости сечений ионизации D_2 и He КМС2 регистрировал сигнал 4 а. е. м., который производился молекулами D_2 , в то время как КМС1 регистрировал как сигнал D_2 , так и сигнал He. Таким образом, сигнал He можно было определить как разность двух сигналов КМС с учетом разницы в их чувствительности. Чувствительность, то есть отношения потоков газа к ионным токам КМС для водорода, дейтерия и гелия калибровались регулярно один раз в неделю с использованием процедуры, описанной в [12].

Вклады сигналов D_2 и He в суммарный сигнал 4 а. е. м., регистрируемый на КМС1 рассчитывались следующим образом. Сначала поток D_2 в единицах частиц/с был рассчитан из измерений КМС2, затем этот поток был преобразован в связанный с D_2 ионный ток КМС1 с использованием дейтериевой калибровки КМС1, затем этот связанный с D_2 ток вычитался из ионного тока 4 а. е. м., измеренного на КМС1. Полученная разность давала вклад сигнала, связанного с He, в сигнал 4 а. е. м., измеренный на КМС1. Этот сигнал, связанный с He, преобразовывался в поток He в атомах/с с использованием данных калибровки гелия для КМС1.

Пример спектров D_2 , $D_2 + {}^4He$ и He показан на рис. 1. КМС1 был настроен на работу в режиме цилиндра Фарадея, поскольку дрейф чувствительности на больших масштабах времени в этом режиме гораздо менее выражен, чем в режиме электронного умножителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Накопление дейтерия

Кривые зависимости содержания дейтерия от температуры осаждения для D–W [9] и D–He–W показаны на рисунке 2.

Видно, что присутствие He при температурах ниже 400 К не влияет на содержание дейтерия. При более высоких температурах осаждения влияние He зависит от его концентрации. В случае $He/D_2 = 5\%$ при температурах выше 650 К наблюдается увеличение содержания дейтерия по сравнению с D–W соосаждением. При $He/D_2 = 20\%$,

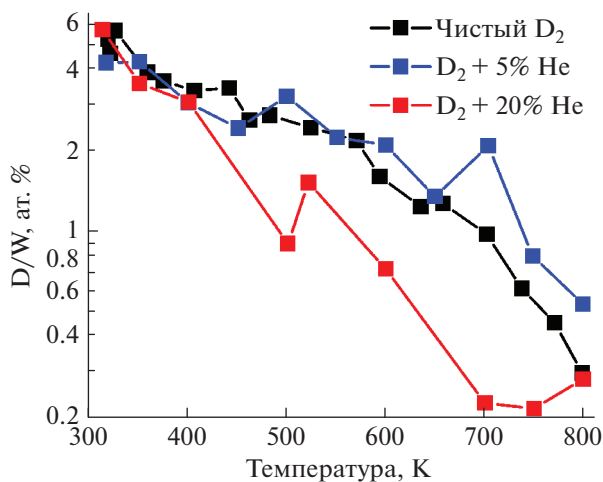


Рис. 2. Зависимость содержания дейтерия в соосажденных слоях D–He–W от температуры осаждения. Черные точки и линии – соосаждение D–W [9] ($He/D_2 = 0\%$); синие точки и линии – $He/D_2 = 5\%$; красные точки и линии – $He/D_2 = 20\%$. Линии проведены только для простоты чтения графика.

напротив, количество дейтерия при температурах выше 400 К значительно ниже. ТДС-спектры дейтерия, полученные в описанных экспериментах представлены на рис. 3.

В целом при изменении температуры и содержания He структура спектров ТДС остается качественно неизменной. Десорбция начинается при температурах всего 400 К, большая часть дейтерия десорбируется при температурах ниже 900–950 К, и во всех случаях наблюдается несколько пиков от 400 до 800 К.

Однако есть некоторые отличия. В случае D–W соосаждения высокотемпературный пик при 1000 К наблюдается при $T < 700$ К. При низком содержании He ($He/D_2 = 5\%$) положения высоко-

температурных пиков смещаются в сторону более низких температур. Достаточно высокая десорбция при температурах выше 1000 К наблюдается во всех трех сериях и, возможно, связана с увеличением фонового сигнала. При $He/D_2 = 20\%$ десорбция D_2 при температурах от 800 до 1100 К сильно подавляется.

Наличие небольшого количества He ($He/D = 5\%$) приводит к увеличению количества частиц, десорбирующихся в диапазоне 700–1100 К в случае высоких температур осаждения (600 К и выше); Этот дейтерий с высокой энергией связи ответственный за увеличение удержания D по сравнению с D–W соосаждением (рис. 2). Напротив, при более высоком содержании He ($He/D = 20\%$) наблюдается уменьшение, как правило, всех пиков и это соответствует уменьшению содержания D на рис. 2.

Накопление гелия

Температурные зависимости содержания гелия для совместного осаждения He–W [10] и He– D_2 –W показаны на рис. 4. Давление гелия во время экспериментов по совместному осаждению He–W составляло 2.8 Па, что соответствует давлению D_2 во время экспериментов по совместному осаждению D_2 –He–W.

Накопление He в соосажденных слоях He–W подробно обсуждается в [10]. Оно сопоставимо с содержанием D/W, а главной отличительной особенностью является увеличение содержания He при высоких температурах.

В случае $He/D_2 = 20\%$ содержание He в соосажденном слое сравнимо с содержанием в слое He–W для большинства температур и в целом следует тем же тенденциям, хотя в экспериментах со смесью с D_2 , содержание He, как правило,

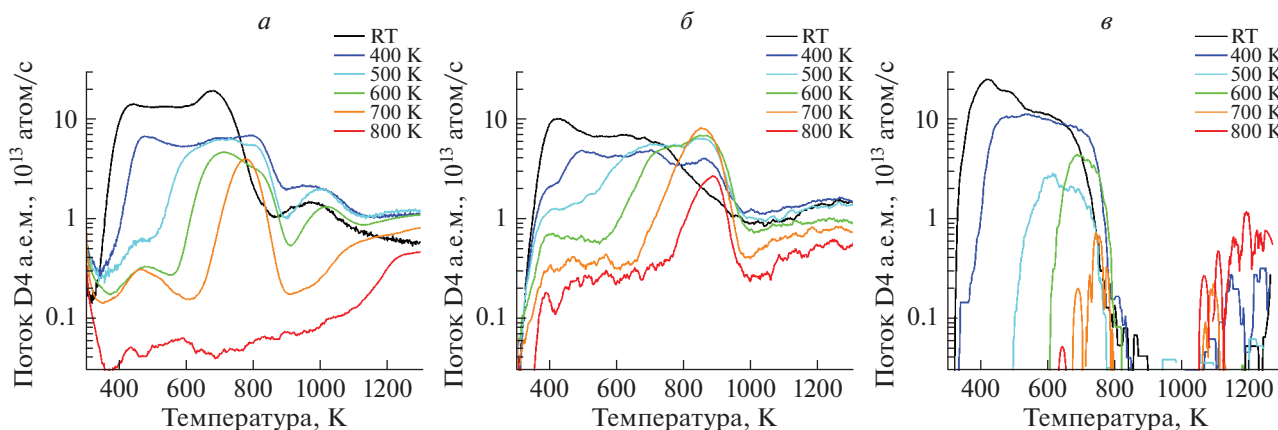


Рис. 3. ТДС Спектры дейтерия, десорбирующегося из соосажденных слоев вольфрама для температур осаждения от комнатной до 800 К: $He/D_2 = 0\%$ (а), $He/D_2 = 5\%$ (б), $He/D_2 = 20\%$ (в).

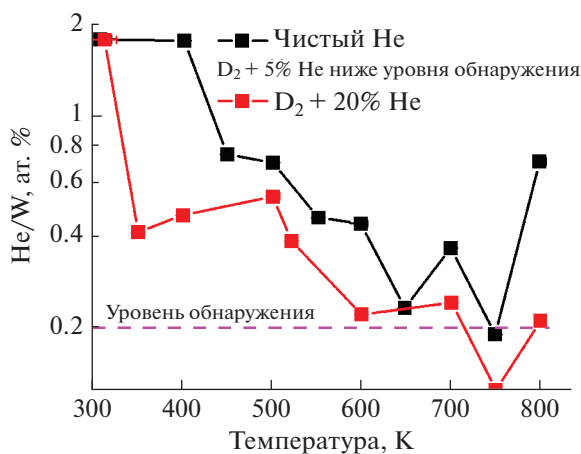


Рис. 4. Зависимость содержания гелия в совместно осажденных слоях от температуры осаждения. Черные точки – соосаждение He/W [10], красные точки – для экспериментов с He/D₂ = 20%, фиолетовая пунктирная линия – уровень шума. Линии проведены только для простоты чтения графика.

меньше, за исключением совместного осаждения при RT. Наибольшая разница наблюдается в диапазоне 350–400 К, для которого содержание He значительно ниже в случае He/D₂ = 20%. В случае He/D₂ = 5% содержание гелия было ниже предела детектирования, хотя его концентрация в газе была всего в 4 раза меньше, чем в случае He/D₂ = 20%. ТДС спектры гелия для случая совместного осаждения He–W и совместного осаждения He–D₂–W с He/D₂ = 20% показаны на рис. 5.

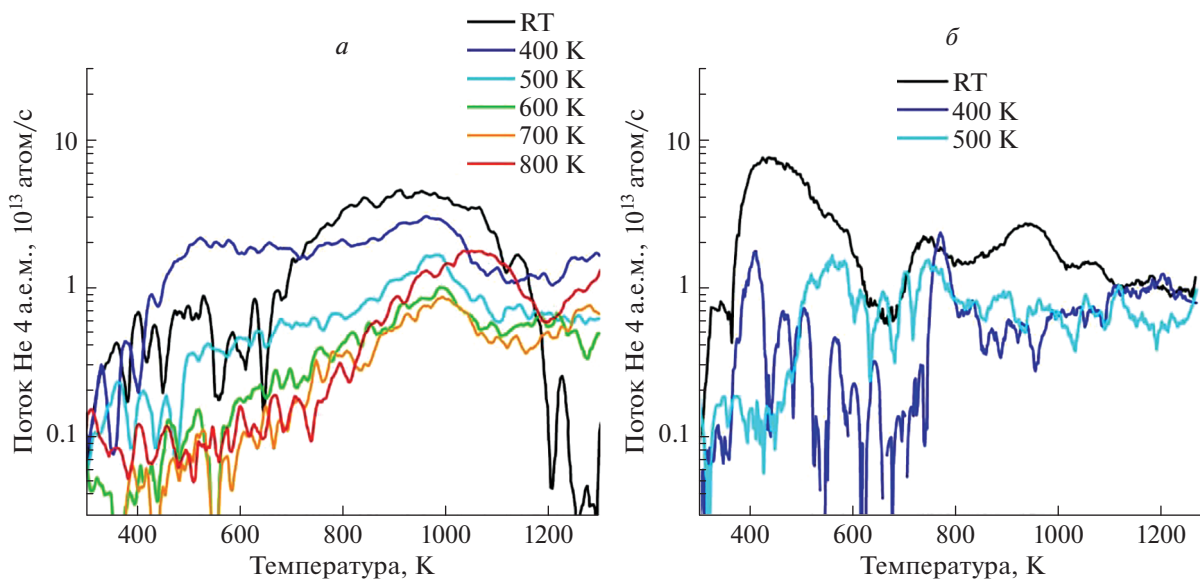


Рис. 5. ТДС-спектры гелия для температур осаждения от комнатной температуры до 800 К: совместное осаждение He–W (а); совместное осаждение He–D₂–W (He/D₂ = 20%), данные для температур осаждения выше 500 К не показаны из-за низкого уровня отношения сигнал/шум (б).

Видно, что He выходит в широком диапазоне температур от ~400 К до, по крайней мере, 1200 К. Эксперименты по ионной имплантации показывают, что He может десорбироваться при температурах до 2000 К, что, вероятно, означает, что в представленных в данной работе экспериментах десорбировался не весь He. Спектры, полученные для He/D₂ = 20% соосаждения при температурах выше 500 К, очень низкие и зашумленные, что выражается в низком содержании He на рис. 4.

Интересно отметить, что спектры осаждения при комнатной температуре отличаются для совместного осаждения He–W и совместного осаждения He–D₂–W. При совместном осаждении He–W преобладает высокотемпературная десорбция. Для смешанного соосаждения He–D₂–W низкотемпературный выход He более выражен, как и ТДС-спектры He в экспериментах по ионной имплантации, где He, имплантированный в W, подвергался воздействию атмосферного воздуха перед анализом ТДС [13].

ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже небольшое количество He в дейтериевой плазме может повлиять на содержание дейтерия в соосажденном слое. Эффект He может быть нелинейным. Небольшое количество He может увеличить удержание D при более высоких температурах, в то время как высокое содержание He приводит к общему снижению удержания D.

Можно предположить, что связанный с He эффект захвата D можно объяснить влиянием He на

структуру соосажденного слоя, связанный с созданием небольшого количества дополнительных узлов для захвата D, таких как кластеры вакансий или микропузырьки. Согласно рис. 2 этот эффект довольно мал и дает заметный вклад только при низком содержании He и температурах выше 600 К. Этот эффект, как показано на рис. 2, также может усиливаться с повышением температуры осаждения, что может привести к образованию более крупных кластеров и пузырей.

С другой стороны, сильное уменьшение захвата D, которое наблюдалось при $He/D_2 = 20\%$, можно объяснить конкуренцией дейтерия и гелия за ловушки, образующиеся во время осаждения W. Этот эффект должен быть хорошо выражен при высоких концентрациях He. Уменьшение удержания D в случае высоких концентраций He наблюдалось также в экспериментах с имплантацией ионов He в W [14].

Если взять концентрации D и He при комнатной температуре из рисунков 2 и 4, можно обнаружить, что отношение He/D в пленке при комнатной температуре составляет около 30% в экспериментах с $D_2 + 20\%$ He. Отношение выглядит довольно большим, если учесть меньшую эффективность ионизации He по отношению к дейтерию и небольшое содержание He в газе. Такую повышенную концентрацию гелия можно объяснить более быстрой диффузией межузельного гелия к ловушкам и более высокими энергиями связи гелия с ловушками [15–17] по сравнению с соответствующими величинами для дейтерия.

Поразительная разница наблюдается между экспериментами по соосаждению с чистым He и смешанным $He/D_2 = 20\%$ в узком диапазоне 350–450 К, в то время как в целом две зависимости на рис. 4 качественно похожи. Тем не менее, содержание He в присутствии D обычно меньше на рис. 4, и это должно быть связано с конкуренцией He и D за ловушки. В случае низкого соотношения $He/D_2 = 5\%$ в этой конкуренции доминирует D, не оставляя места для He, так что сигнал He становится на уровне шума в ТДС.

Неожиданный эффект заключается в том, что содержание как D, так и He в пленках снижается примерно до нулевого уровня примерно при одинаковой температуре осаждения, хотя энергии связи D и He, как ожидается, будут очень разными, а ТДС-спектры D и He различны. Можно предположить, что выход из пленки при низких температурах связан не с термической активацией захвата D и He, а с релаксацией напряженной структуры пленки за счет ее отжига.

ТДС эксперименты проводились до максимальной температуры 1300 К. Однако можно ожидать десорбцию He выше 1300 К, как это наблюдалось в экспериментах для ионной имплантации [13]. В настоящих экспериментах скорость десорбции гелия

в ТДС достаточно высока до 1300 К как в экспериментах с чистым He, так и в смешанном He/D_2 , если концентрация He высока ($He/D_2 = 20\%$). Кроме того, в этих экспериментах нет признаков снижения скорости десорбции. Следовательно, можно ожидать, что вероятно десорбция выше 1300 К, а уровень накопления He, представленный в данной работе, занижен по сравнению с реальным. Это также может быть причиной того, что выход He не наблюдался при низком содержании He, возможно потому, что выход при высоких температурах преобладает при низких концентрациях He.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Накопление дейтерия и гелия в смешанных соосажденных слоях He–D–W изучено с помощью ТДС-анализа.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже небольшое количество He в дейтериевой плазме может повлиять на содержание дейтерия в соосажденном слое.

Эффект He может быть нелинейным. Небольшое количество He может увеличить удержание D при высоких температурах, в то время как высокое содержание He приводит к общему снижению содержания D.

Предполагается, что связанное с He увеличение захвата D объясняется влиянием He на структуру соосажденного слоя и созданием небольшого количества дополнительных центров захвата. Этот эффект довольно мал и дает заметный вклад только при низком содержании He и температурах выше 600 К.

Связанное с He уменьшение содержания D можно объяснить конкуренцией дейтерия и гелия за ограниченное количество ловушек, образующихся во время осаждения W. Этот эффект хорошо выражен при высоких концентрациях He.

Отношение He/D при RT довольно высоко, если учесть меньшую эффективность ионизации He по отношению к дейтерию и небольшое содержание He в газе. Эту повышенную концентрацию гелия можно объяснить более быстрой диффузией межузельного гелия к ловушкам и более высокими энергиями связи гелия с ловушками [15–17] по сравнению с соответствующими значениями для дейтерия.

В случае экспериментов с $He/D_2 = 20\%$ содержание He было всего в 2–3 раза ниже, чем при He–W соосаждении. В случае низкой концентрации гелия в газовой смеси ($He/D_2 = 5\%$) содержание He находится на уровне предела обнаружения.

Содержание как D, так и He в пленках снижается примерно до уровня шума при примерно одинаковой температуре осаждения; наблюдается активная десорбция D и He в ТДС при низких

температурах. Предполагается, что выход из пленки при низких температурах связан не с термической активацией D и He, выводящих из центров захвата, а с релаксацией напряжений в структуре пленки, вызванной отжигом.

Хотя эксперименты по ТДС проводились до максимальной температуры 1300 К, можно ожидать десорбции He выше 1300 К, что может привести к заниженным оценкам содержания He в настоящей работе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-72-20191).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roth J., Tsitrone E., Loarte A. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 390–391. P. 1.
2. Widdowson A., Coad J.P., Alves E. et al. // Nucl. Fusion. 2017. V. 57. No. 8. Art. No. 086045.
3. Widdowson A., Coad J.P., Alves E. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 19. P. 218.
4. Doerner R.P., Tynan G.R., Schmid K. // Nucl. Mater. Energy 2019. V. 18. P. 56.
5. Roth J., Tsitrone E., Loarer T. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2008. V. 50. Art. No. 103001.
6. Pitts R.A., Carpentier S., Escourbiac F. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. Art. No. S48.
7. De Temmerman G., Doerner R.P. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 389. P. 479.
8. Alimov V.K., Roth J., Shu W.M. et al. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 399. P. 225.
9. Krat S., Gasparyan Y., Vasina Y. et al. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 23.
10. Krat S., Fefelova E., Prishvitsyn A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1686. Art. No. 012020.
11. Davies S., Rees J.A., Seymour D.L. // Vacuum. 2014. V. 101. P. 416.
12. Krat S.A., Popkov A.S., Gasparyan Y.M. // J. Instrum. 2020. V. 15. Art. No. P01011.
13. Gasparyan Y., Ryabtsev S., Efimov V. et al. // Phys. Scr. 2020. V. 171. Art. No. 014017.
14. Harutyunyan Z., Gasparyan Y., Ryabtsev S. et al. // J. Nucl. Mater. 2021. V. 548. Art. No. 152848.
15. Kornelsen E.V., van Gorkum A.A. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 92. P. 79.
16. Wilson W.D. // Radiat. Eff. 1983. V. 78. P. 11.
17. Becquart C.S., Domain C., Sarkar U. et al. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 403. No. 1–3. P. 75.

Accumulation of deuterium and helium in W co-deposits formed in He-seeded deuterium plasma

S. A. Krat^a, E. A. Fefelova^{a, *}, A. S. Prishvitsyn^a, A. K. Khomyakov^a,
Yu. M. Gasparyan^a, A. A. Pisarev^a

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

*e-mail: eafefelova98@yandex.ru

Effect of He presence in plasma during D–W film co-deposition was investigated for the substrate temperature range from room temperature to 800 K and two He/D₂ ratios equal to 5 and 20%. The effect of He can be contradictive, so that He can both increase and decrease D content in the film, the description of the mechanism of this effect is suggested. The ratio of He/D in the film is higher than that in gas due to higher diffusivity and the binding energy of He. Similarity in D and He content temperature dependencies is observed, and it is suggested that low temperature D and He release during TDS can be associated with an annealing induced relaxation of stresses in the film structure. He desorption above 1300 K, which could lead to underestimations of He content is expected.