Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika Instituut

Marta Malin Muru

# Laserindutseeritud plasma spektroskoopia kasutamine boori määramiseks WEST tokamaki divertori pinnal

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteaduse õppekava

Juhendaja:

Indrek Jõgi, PhD

Tartu 2025

## Laserindutseeritud plasma spektroskoopia kasutamine boori määramiseks WEST tokamaki divertori pinnal

Töös analüüsiti laserindutseeritud plasma spektroskoopia (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) meetodil uurimisobjektide boori (B) sisaldust ja jaotust divertori pinnal. LIBS-iga uuriti kuut objekti, mis pärinesid WEST tokamaki divertorist ja koguti pärast neljanda uurimiskampaania lõppu. Kõigi uurimisobjektide puhul määrati nendes sisalduva boori sügavusprofiilid ning integraalne kogus. Tulemuste usaldusväärsuse hindamiseks võrreldi saadud LIBS-i tulemusi teiste analüüsimeetoditega (SIMS ja GDOES), mille mõõtmised viidi läbi partnerlaborite poolt. Töö käigus tehti selgeks LIBS-i metoodika ning kasutati seda uurimisobjektide analüüsimisel. Analüüsi tulemused näitasid, et LIBS on piisavalt tundlik meetod boori sisalduse määramiseks WEST divertori erinevates piirkondades. Lisaks ühtisid saadud tulemused suuremas osas võrdlusmõõtmiste tulemustega.

**Märksõnad**: laserindutseeritud plasma spektroskoopia, LIBS, ITER, WEST

**CERCS**: P240 Gaasid, vedelike dünaamika, plasma

## Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Boron Detection on the Divertor Surface of the WEST Tokamak

This study investigates the boron (B) content and its distribution on the divertor surface using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Six samples originating from the WEST tokamak divertor, collected after the fourth operational campaign, were analyzed. For all samples, depth profiles and the total amount of boron were determined. To evaluate the reliability of the results, LIBS measurements were compared with those obtained using other analytical techniques – Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES) – performed by partner laboratories. The goal of this thesis was to understand the LIBS method and to apply it in the analysis of the samples. The results demonstrate that LIBS is a sufficiently sensitive technique for quantifying boron content in different regions of the WEST divertor. Moreover, the obtained results were largely consistent with the comparative measurements.

**Keywords**: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS, ITER, WEST

**CERCS**: P240 Gases, fluid dynamics, plasmas

# Sisukord

Sissejuhatus ..... 5

1. Töö teoreetiline taust ..... 7

1.1. Tuumasüntees ..... 7

1.2. ITER ja WEST reaktorid ning divertori roll ..... 8

1.3. Seinamaterjalide valik ja B kasutamine ..... 9

1.4. Laser-indutseeritud plasma spektroskoopia ..... 9

2. Eksperimendi kirjeldus ..... 12

2.1. Uurimisobjektide kirjeldus ..... 12

2.2. LIBS katseskeem ..... 13

2.3. Andmetöötluse metoodika ..... 14

3. Tulemused ..... 16

3.1. Näidisspekter ja selle kirjeldus ..... 16

3.2. Spektrijoonte lähendamine ..... 16

3.3. Boori ja volframi sügavusprofiilid ..... 17

3.4. B/W joonte suhte sügavusprofiilid ..... 19

3.5. Integraalsed B kogused B/W joonte põhjal erinevate objektide jaoks ..... 21

3.6. Võrdlus teiste analüüsimeetoditega ..... 22

3.7. Tulemuste arutelu ..... 23

Kokkuvõte ..... 25

Kasutatud kirjandus ..... 26

Lisad ..... 28

Lisa 1. LIBS-i analüüsis kasutatud kood ..... 28

Lisa 2. Joonesobitused ..... 33

Objekt iH ..... 33

Objekt iN ..... 33

Objekt iP ..... 33
Objekt oC ..... 34
Objekt oL ..... 34
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ..... 35

# Sissejuhatus

Inimkonna energiavajadus kasvab iga aastaga ning selle rahuldamiseks on vaja arendada süsinikuheiteta tehnoloogiaid. Üheks perspektiivikaks lahenduseks on tuumasünteesireaktorid. Tuumasüntees on protsess, mis toimub pidevalt Päikesel ja teistel tähtedel, kus vesiniku aatomid liituvad, vabastades seejuures suures koguses energiat. Maa peal saab seda reaktsiooni tekitada näiteks tokamak-tüüpi reaktorites, kus kütusena kasutatakse deuteeriumi (D) ja triitiumi (T). [1]

Kuna reaktori sisemuses valitsevad äärmuslikud tingimused – kõrge temperatuur, intensiivne osakeste voog seintele ja sellest tulenev erosioon –, sõltub reaktori töökindlus suurel määral seinamaterjalide vastupidavusest. Seetõttu on oluline pidev seinte seisukorra jälgimine. [2] Praegu peetakse üheks sobivaimaks diagnostikameetodiks laseril põhinevaid tehnoloogiaid, mille hulka kuulub laserindutseeritud plasma spektroskoopia. LIBS on paljutõotav kandidaat *in situ* diagnostikaks, kuna meetod on kontaktivaba, mitteinvasiivne ning võimaldab tuvastada põhimõtteliselt kõiki perioodilisustabeli elemente [3].

Käesoleva töö eesmärk on hinnata LIBS meetodi sobivust boori koguste määramiseks tokamaki divertori pinnal. Töö alguses antakse ülevaade tuumasünteesi reaktsioonist, tokamak-tüüpi reaktoritest ning boori tähtsusest nende tööprotsessis. Eksperimentaalses osas analüüsitakse kuut uurimisobjekti, mis koguti pärast neljandat kampaaniat WEST (*W Environment in Steady-state Tokamak*) reaktori divertorist. Kõigi objektide puhul määratakse kahe tugevama boori spektrijoone põhjal boori jaotus nii pinna erinevates piirkondades kui ka sügavuti.

On teada, et valitud spektraalses piirkonnas on hästi mõõdetavad kaks tugevat boori spektrijoont, kuid samas esineb selles vahemikus ka palju teiste elementide spektrijooni. See raskendab boori spektrijoonte intensiivsuse korrektset määramist. Sellest tulenvalt on oluline uurida, kas LIBS meetod on piisavalt selektiivne, et eristada boori spektrijooni teiste elementide omadest ja neid usaldusväärselt mõõta.

Töö alguses püstitati kaks uurimisküsimust:

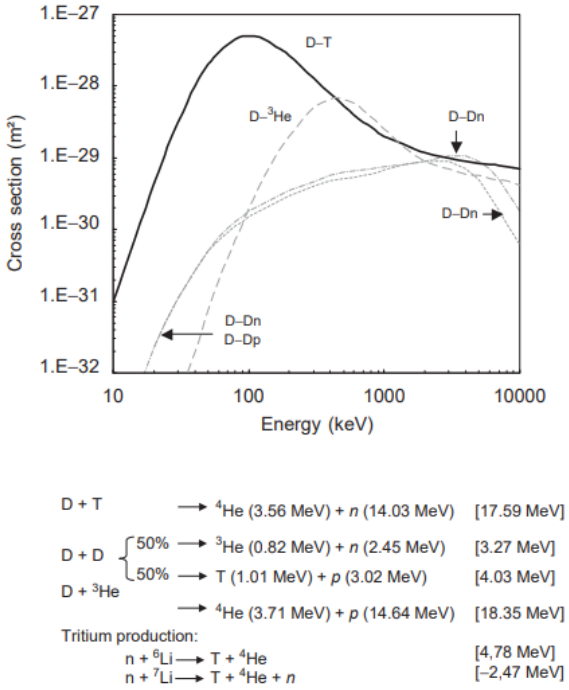
- Kas LIBS meetod on piisavalt tundlik ja selektiivne WEST divertori erinevates piirkondades ladestunud boori määramiseks?

- Kuidas varieerub boori kogus erinevate pinna piirkondade vahel ning millised muutused ilmnevad sügavusprofiilides?

# 1. Töö teoreetiline taust

## 1.1. Tuumasüntees

Tuumasünteesi toimumiseks tuleb kaks positiivse laenguga tuuma viia piisavalt lähestikku, et ületada kulonilisest vastasmõjust tulenev tõukejõud. Selle barjääri ületamise tõenäosust saab iseloomustada ristlõikega (*cross section*). Tuumasünteesi reaktsiooni ristlõige on suurusjärgus 1 barn ($10^{-28}$ m$^2$), samas kui tuumade lagunemise korral võib see ulatuda 600 barnini. See suur erinevus on üks põhjusi, miks tuumasünteesi teostamine on tehniliselt väga keeruline. [4]




*Joonis 1.* Peamiste tuumasünteesi reaktsioonide ristlõiked. Tähised: deuteerium (D), triitium (T), heelium (He), liitium (Li) , prooton (p) ja neutron (n). [4]

Maapealsetes tingimustes on kõike lihtsamini teostatav tuumasünteesi-reaktsioon see, milles osalevad deuteerium ja triitium. Seda iseloomustab joonis 1. Joonisel on välja tood kolme erineva reaktsiooni ja nendel vabanev energia. Kuigi deuteeriumit leidub Maal rohkesti, esineb triitiumi väga vähe ning seda tuleb toota tuumareaktsioonide käigus. Joonisel 1 on välja toodud triitiumi tootmise võimalikud reaktsioonid (*Tritium production*). Lisaks on kandilistes sulgudes ära märgitud triitiumi tootmisel vabanev energia. Deuteeriumi ja triitiumi tuumasünteesireaktsiooni toimumiseks peab temperatuur ületama 100 miljonit K (10 keV). Sellisel temperatuuril on elektronid tuumadest eraldunud ja moodustub plasma. [4]

Tuumasünteesi esilekutsumiseks on olemas kaks võimalust:

- Inertsiaalne sulustamine (*inertial confinement*) – väikese ainehulga ülikiire kuumutamine väga kõrge rõhu all. See võimaldab saavutada äärmiselt kõrgeid temperatuure lühikese aja jooksul. Nii on võimalik enne plasma hajumist käivitada suur hulk tuumasünteesireaktsioone. Reaktsiooni kestus jääb pikosekundite suurusjärku. [4]

- Magneetiline sulustamine (*magnetic confinement*) – väga kõrgel temperatuuril plasma tekitatakse ja hoitakse lõksus magnetvälja abil. Selle meetodi eesmärk on hoida plasma stabiilsena ja võimaldada osakestel pidevalt reaktsioonis osaleda. Energiakao karateristlik aeg on sel juhul mõne sekundi suurusjärgus. [4]

## 1.2. ITER ja WEST reaktorid ning divertori roll

ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) on rahvusvaheline tuumasünteesi teadusprojekt, mille eesmärk on ehitada Lõuna-Prantsusmaale maailma suurim tokamaki-tüüpi reaktor, mis suudaks toota kümme korda rohkem energiat kui kulub reaktoris toimuvate tuumasünteesireaktsioonide käigushoidmiseks. Lisaks keskendub projekt innovaatiliste tehnoloogiate, nagu triitiumi tootmise arendamisele reaktori seinte sees. [2]

ITER toodab energiat deuteerium-triitium plasmas, aga plasmastsenaariumite väljatöötamiseks kasutakse deuteerium-deuteerium plasmat, mis tekitaks vähem neutroneid ja seega aktiveeriks reaktori seinu palju vähem. Kuna seda tuleb hoida ekstreemsetes tingimustes – kõrge temperatuur ja rõhk – on vajalik, et plasma ei puutuks reaktori seintega kokku. Selleks kasutatakse mitmest allikast pärinevat magnetvälja, mille toroidaalsed jõujooned järgivad reaktori vaakumkambri kuju. Kuna magnetväljaga ei ole võimalik plasmat reaktori seintest täielikult isoleerida, tuumasünteesi käigus toimuvad osakeste põrked viivad paratamatult mõningase kokkupuuteni, suunatakse osa plasmat kontrollitult divertorisse, mis paikneb reaktori alumises osas. [4]

Divertor on koht, kus plasma puutub kokku reaktori seintega, mille tulemusel annavad selles olevad osakesed ära osa oma kineetilisest energiast soojusena. Kuna tegemist on suurte võimsustega (10-20 MW/m$^2$), kasutatakse divertori ehitamiseks kõrgeima sulamistemperatuuriga metalli volframit (W) ja aktiivset jahutamist. Lisaks kasutatakse divertorit plasma puhastamiseks reaktsiooni käigus tekkinud heeliumist, et parandada plasma kvaliteeti ja sellega reaktsiooni efektiivsust. [1]

Tehniliste väljakutsete tõttu kasutatakse ITER-i arendamisel teaduslikke teadmisi juba töötavatest reaktoritest. Üks olulisemaid neist on WEST tokamak. WEST-i seinad on valmistatud volframist, sarnaselt ITER-i seintele, ja selle peamine eesmärk on arendada ning testida ITER-i jaoks vajalikke divertori tehnoloogiaid ning sellepärast on WEST divertori ülesehitus võimalikult sarnane ITER-iga. [5] Esimeste kampaaniate raames kasutati WEST-is

osaliselt samasuguseid aktiivselt jahutavaid W paneele nagu ITER-is. Alates 2021 aastast on terve WEST-i divertor selline. Lisaks on võimalik WEST reaktori divertori pinnal tekitada ITER-iga võrreldavat võimsust ehk suurusjärgus 10 kuni 20 MW/m². [6] Kuna WEST on loodud ITER-ile võimalikult sarnane, saab kasutada selle reaktori seinte osasid, et analüüsida plasma mõju materjalile ning arendada välja seinte reaalajas jälgimise tehnoloogiaid [5].

## 1.3. Seinamaterjalide valik ja B kasutamine

Reaktori seinad täidavad mitmeid olulisi funktsioone. Üheks neist on seadmete, nagu ülijuhtivad magnetid ja diagnostikaseadmed, varjestamine kuumuse ja kõrge energiaga neutronvoo eest, mis vabaneb tuumasünteesi toimumisel. Neutronite varjestamisel aeglustatakse osakesi ning nende kineetiline energia teisendatakse soojusenergiaks. Seetõttu on vaja kasutada materjali, millel on kõrge soojusjuhtivus, termiline vastupidavus ja vastupidavus neutronvoogudele. Viimased uuringud on näidanud, et sobivaim materjal seinte jaoks on, sarnaselt divertorile, volfram. [7]

Varasemalt kaaluti seinte valmistamiseks berülliumi, kuna selle omadus hapnikku siduda aitab säilitada plasma puhtust. Materjalivaliku muutus tulenes sellest, et berülliumi kasutamine ei ühti tuumasünteesi kogukonna pikaajalise eesmärgiga kasutada tulevikureaktorites volframi. Lisaks ilmnesid berülliumi puudused: mürgisus, erosiooniprotsessis tekkiv tolm ning uus teadmine, et berülliumi tugev sulamine ebastandardsete plasmaolukordade käigus põhjustab seinte kulumist ja vajadust sagedasteks väljavahetusteks. Kuna volfram ei seo hapnikku, nagu teeb seda berüllium, otsustati seintele lisada õhuke boorikiht, mis aitab tagada parema plasma kvaliteedi. [7]

Kuna nii volframi kui boori kogused ja jaotus seintes võivad reaktsiooni käigus erosiooni ja ladestumise tõttu muutuda, on oluline pidev seinte seisundi jälgimine, sest sellest sõltub nende töökindlus. Seisukorra hindamiseks reaalajas on pakutud laserindutseeritud plasma spektroskoopia meetodit.

## 1.4. Laser-indutseeritud plasma spektroskoopia

Laserindutseeritud plasma spektroskoopia on analüüsimismeetod, mille käigus fokuseeritakse uuritava keha pinnale lühiajaliselt kõrge energiaga laserkiir ehk laservälge.

Materjali aatomid ja molekulid neelavad kiiratud energia, mille tulemusel toimub laserablatsioon, väike osa uurimisobjekti materjalist eemaldatakse pinnalt laseriga kuumutamise abil, ja tekib plasma. Kasutades spektromeetrit on võimalik jagada eraldunud kiirgus ruumis lainepikkuste järgi ja määrata plasmatombus olevate elementide kiirgus, mis on seotud keha pinna koostisega. [8] Seda plasmatombu kiirgusspektrit on võimalik kasutada ainete koostise määramiseks ja kvantitatiivseks analüüsiks, kuna iga elemendil on oma unikaalne kiirgusspekter, mis võimaldab tundmatuid aineid identifitseerida [3].

LIBS-il on mitmeid eeliseid võrreldes teiste spektroskoopia meetoditega:

- LIBS kasutab analüüsiks katsekehi, mida ei ole vaja ette valmistada;
- mõõtmine toimub sekundi murdosa jooksul, ehk tegu on väga kiire analüüsimismeetodiga;
- sobib igas olekus materjalide analüüsiks;
- LIBS on tundlik kergete elementide suhtes, mida ei ole teiste meetoditega sageli võimalik mõõta;
- mõõtmiseks ei ole vajalik otsene kontakt objektiga [8].

Kuigi LIBS-il on palju häid omadusi, mis võiks teha sellest ühe parima analüüsimeetodi, esinevad mõningased piirangud:

- Täpsus

LIBS-i täpsus jääb optimeeritud tingimustel suurusvahemiku miljondikosake (*part per million*, ppm), samas kui teiste tuntud meetodite puhul on mõõtmistäpsus miljardik osakese kohta (*part per billion*, ppb). Vesiniku isotoopide mõõtmisel on võimalik mõõta parimal juhul tuhandiku täpsusega.

- Omaneeldumine

LIBS meetodi korral tekitakse keha pinnale plasma, mille tulemusel eraldub kiirgus ning on võimalik mõõta spektrit. Kuna plasma temperatuur ei ole ühtlane, selle pind on jahedam kui tuum, siis madalama temperatuuriga plasma neelab osa kiirgusest endasse, mis vähendab mõõdetud spektrijoonte intensiivsust ja seeläbi kvantitatiivse analüüsi täpsust.

- Maatriksiefekt

Maatriksefektiks nimetakse proovi füüsikalistest ja keemilistest omadustest tulenevaid mõju ablatsioonile, plasma koostisele, selle temperatuurile ja sellest tulenevalt registreeritavale signaalile. [7]

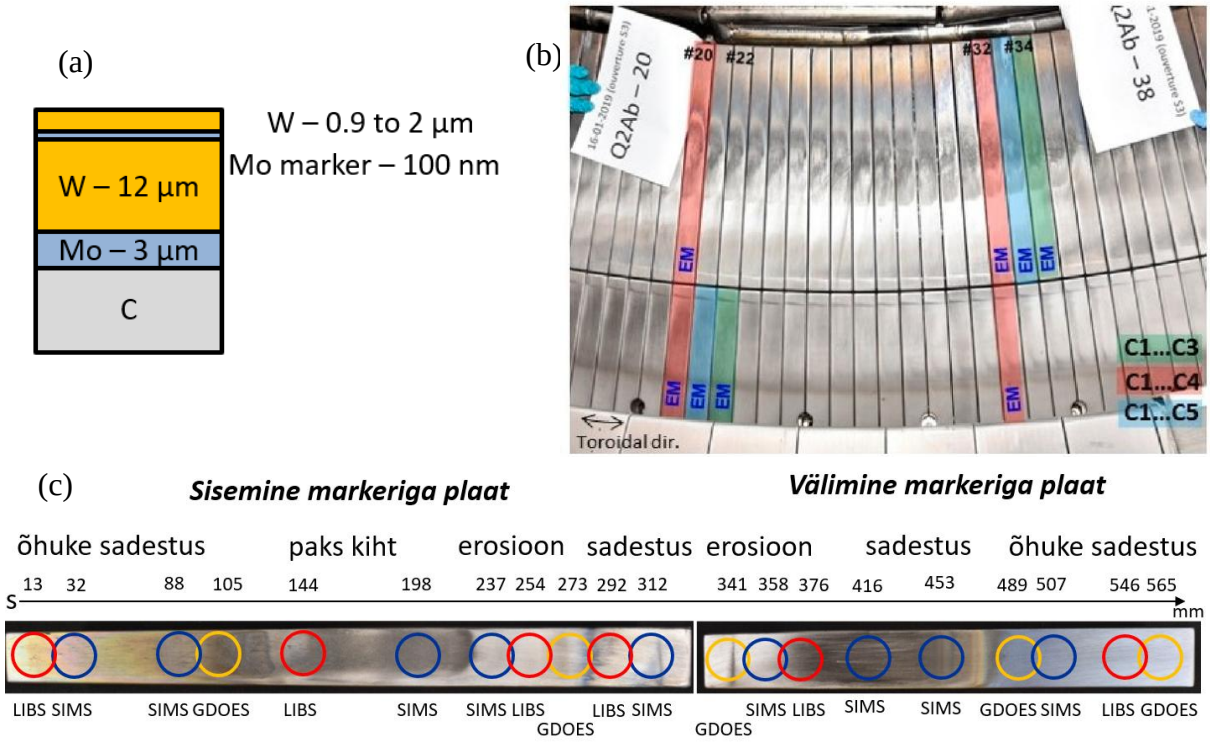
Peale elementide määramise on LIBS-i võimalik kasutada ka elementide sügavusprofiili leidmiseks. Iga välkega eemaldatakse väike osa uuritava keha pinnast, mistõttu on võimalik samasse kohta järjestikku laservälkeid rakendades mõõta elementide jaotust materjali läbilõikes. Ühe välke käigus eemaldatud kihi paksust saab leida, jagades kogu katse käigus eemaldatud materjali paksus välgete arvuga. Varasemad eksperimendid on näidanud, et kuigi selle meetodi abil on võimalik määrata elementide jaotust, ei ole tegu täpse meetodiga. Kuna laserkiir on fokuseeritud ühte punkti, tekitab see koonusja kraatri, mistõttu on mõõtmisandmetes näha pinnapealseid elemente ka sügavamas kihis. Sellepärast loetakse elemendi kiht lõppenuks, kui intensiivsus saavutab konstantse väärtuse või intensiivsus langeb alla 50% algsest väärtusest [9].

Kuna LIBS on kontaktivaba meetod ning ei vaja toimimiseks lisasüsteemide paigaldamist, on see valitud üheks meetodiks tuumasünteesi reaktorite seinte seisukorra regulaarseks jälgimiseks. Lisaks kasutab LIBS meetod optilist signaali, mida ei mõjuta reaktori sees olevad ekstreemsed tingimused, nagu tugev magnetiväli, kiirgus ja temperatuur. [3]

# 2. Eksperimendi kirjeldus

## 2.1. Uurimisobjektide kirjeldus

Uurimisobjektid pärinevad WEST tokamaki divertori kahest piirkonnast: sise- ja välisplaadilt (*inner marker tile* #32 ja *outer marker tile* #20), mis on joonisel 2 (b) osas tähistatud punase värviga. Plaadid eemaldati reaktorist pärast neljanda kampaania (C4) toimumist (2019 aastal), mille lõpuks oli booriga pindadele katmist läbi viidud 16 korda. Boorikihi esialgset paksust pole eraldi mõõdetud, aga see võiks olla eeldatavalt mõnikümmend nanomeetrit. C4 kampaania käigus läbi viidud erinevates katsetes eksponeeriti pindasid D plasmale kokku 10 000 s jooksul ja heelium plasmale 5000 s jooksul. [10] Mõlemad plaadid analüüsiti kolme erineva meetodi abil: LIBS, sekundaarsete ioonide massispektromeetria (*Secondary-ion mass spectrometry*, SIMS) ja gaaslahenduse optilise emissiooni spektroskoopia (*Glow-discharge optical emission spectroscopy*, GDOES). Objektide piirkonnad, kus meetodeid rakendati on esitatud joonisel 2. Uurimisobjekt koosnes viiest kihist: volfram, märgistusena kasutatav molübdeen (Mo), W-kiht, Mo-kiht ja süsinik (C) kiht. Kihid ja nende paksused on näidatud joonisel 2 osas (a).

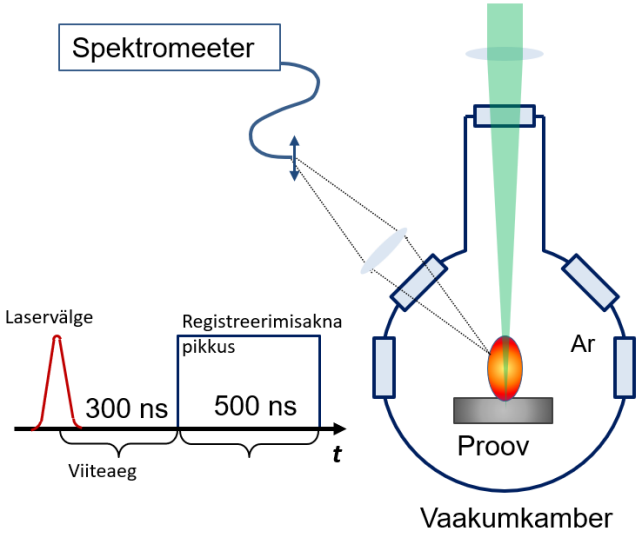



*Joonis 2.* (a) Standardse uurimisobjekti läbilõike skeem. (b) Madalama divertori piirkonna foto, kus on tähistatud C4 kampaania käigus kogutud plaadid. (c) Kahe uuritud divertoriplaadi – sisemine ja välimine markeriga plaat – jaotus kolme võrdleva uurimismeetodi vahel: LIBS, SIMS ja GDOES. Samuti on ära märgitud erinevad piirkonnad: õhuke sadestus, paks kiht, erosioon ja sadestus.

Töö analüüsis kasutati LIBS-iga mõõdetud uurimisobjektide tähistamiseks tähelist koordinaadistikku, mille LIBS-i mõõtmispunktide vasted joonisel 2 osas (c) on: iA = 13 mm, iH = 144 mm, iN = 254 mm, iP = 292 mm, oC = 376 mm ja oL = 546 mm. Kuna kasutades numbrilist koordinaadistiku kaob ära info, kas uurimisobjekt kuulub divertori välimisse (esitäht "o") või sisemisse (esitäht "i") piirkonda, siis kasutati analüüsis tähtedega koordinaadistiku, mida kasutavad tavaliselt erinevad töörühmad omavahelises suhtluses. Võrdlusanalüüs tehti kolme meetodi jaoks ühises koordinaadistikus.

## 2.2. LIBS katseskeem

Mõõtmistel kasutati LIBS meetodit, mille katseskeem on näidatud joonisel 3. Uurimisobjekt asus vaakumkambris, mis oli täidetud argooniga rõhuni 13,33 mbar. Mõõtmistel kasutati laserit, mis väljastas 8 ns kestusega laservälkeid lainepikkusel 532 nm, energiaga 120 mJ ja energiatihedusega objekti pinnal 33 $\frac{J}{cm^2}$. Laserkiir fokuseeriti läätse abil uurimisobjektile, mille tulemusel toimus laserablatsioon ning tekkinud plasmatombust eralduv kiirgus mõõdeti Czerny-Turner tüüpi spektromeetriga, millega oli ühendatud CCD-kaamera. Korraga võimaldas spektromeeter mõõta ligikaudu 20 nm laiust lainepikkuste vahemikku. Viiteaeg (*gate delay*) laservälke ja spektri registreerimise vahel oli 500 ns ja registreerimisakna pikkus (*gate width*) 300 ns. Samasse katsepunkti suunati järjestikku 200 välget. Pooltel mõõtmistel kasutati spektromeetri väljundis filtrit, et lõigata maha teise järgu lainepikkused. Kuna katsetulemused ei näidanud selgelt, et mõned jooned pärinevad teistest järkudest ja lühematel lainepikkustel vähendas filter kogu signaali, siis hilisematel mõõtmistel filtrit ei kasutatud.




*Joonis 3.* LIBSi eksperimendi katsekeemi ja kasutatud laseri parameetrid.

## 2.3. Andmetöötluse metoodika

Eksperimendis kasutatud spektromeeter, mis oli ühendatud CCD-kaameraga, mõõdab valguse intensiivsust piksli kohta. Selle pärast on objekti kiirgusspektri analüüsimiseks vajalik eelnev teisendamine pikslitest nanomeetritesse. Vastavat teisendust tuleb teha iga analüüsiks valitud uurimisobjekti puhul eraldi ning selle määramiseks saab kasutada vastava objekti spektraalaknas identifitseeritud volframi jooni. Andmete töötlemiseks kasutati kolme spektraalanalüüsis laialdaselt levinud funktsiooni: Gaussi, Lorentzi ja Voigti funktsiooni.

Gaussi funktsioon on levinud erinevates teadusvaldkondades ja iseloomustab üsna hästi spektraalseadme aparaatfunktsiooni, mis oli käesoleva töö katsete korral ligikaudu 0.06 nm [11]. Lisaks kasutatakse seda funktsiooni Doppleri efektist tingitud joonte laienemise korral [12]. Gaussi funktsiooni esitatakse tavaliselt tihedusfunktsioonina

$$G(x) = i_0 + \frac{\mathrm{A}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}\right),$$

kus $x_0$ on keskväärtus, mis iseloomustab kõige suurema tõenäosusega esinevat suurust, ja $\sigma$ on standardhälve, mis näitab, kui palju juhuslikud suurused erinevad keskväärtusest. Mõnikord kasutatakse standardhälbe asemel suurust täislaius poolel kõrgusel (*Full Width at Half Maximum*, FWHM). Nende vaheline seos on

$$\mathrm{FWHM} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} = 2{,}35\sigma.$$

[11]

Teine tuntud sobitusfunktsioon spektroskoopias on Lorentzi funktsioon, mille kasutamine sobib eelkõige selliste spektrijoonte puhul, mida on võimalik teistest eraldada, ehk ei esine joonte kattumist [12]. Antud töös sobib Lorentzi funktsioon Starki efekti tõttu laienenud spektrijoonte lähendamiseks. Starki efekt on seotud plasmatombus olevate laetud osakeste tekitatud elektriväljaga, mis põhjustab spektrijoonte laienemist ja nihkumist. [13] Selle matemaatiline kuju on

$$L(x) = i_0 + \frac{2\mathrm{A}}{\pi}\frac{FL}{4\cdot(x-x_0)^2 + FL^2},$$

kus $x_0$ on maksimumi asukoht x-teljel ja FL on parameeter, mis määrab funktsiooni laiuse [14].

Voigti funktsioon on Gaussi ja Lorentzi funktsiooni liitfunktsioon. Seda kasutatakse tavaliselt siis, kui ei Gaussi ega Lorentzi funktsioon suuda täielikult kirjelda spektrijoone tihedusfunktsiooni, sest mõlema funktsiooni laiused (FWHM) on võrreldavad. Selle matemaatiline kuju on

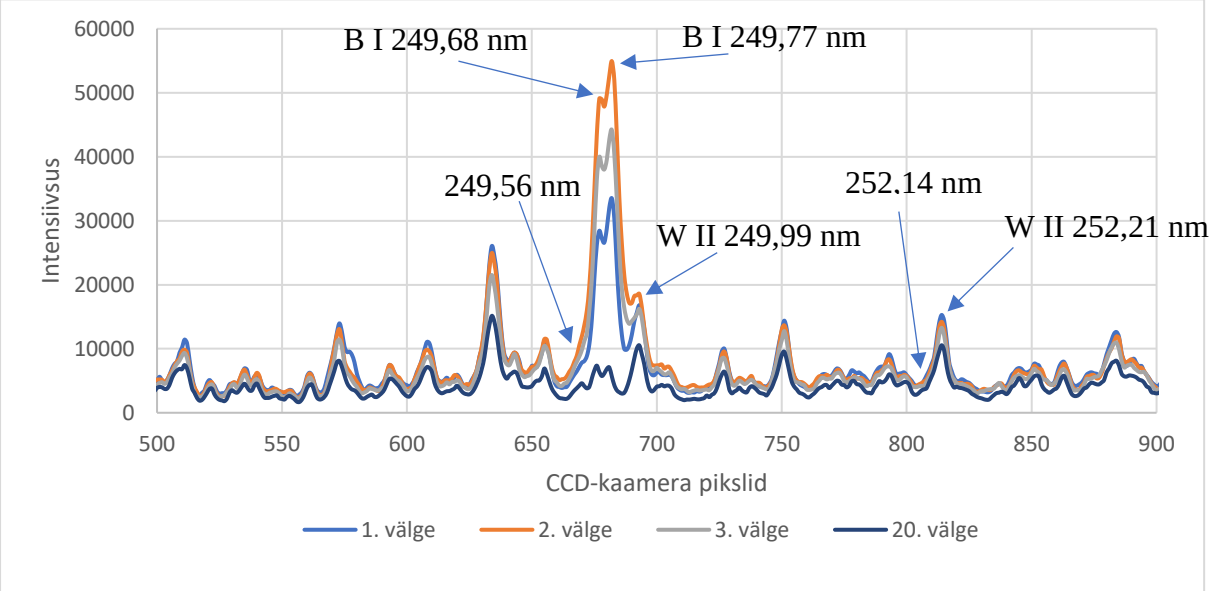
$$V(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x')L(x - x')dx'.$$

[12]

# 3. Tulemused

## 3.1. Näidisspekter ja selle kirjeldus

Töös analüüsiti kuue uurimisobjekti spektrit lainepikkustel 244,63–268,45 nm (CCD-kaamera pikslid 400–1700). Esialgne analüüs tehti kõikide objektide puhul Excelis, kus määrati spektris huvipakkuvad jooned. Kuna eesmärk oli uurida boori spektrijoonte intensiivsust tüki läbilõikes, valiti analüüsimiseks kaks boori joont, mis määrati elementide andmebaasi NIST *Atomic Spectra Database Lines Data* abil, kus on välja toodud elementide lainepikkused ja intensiivsused [15]. Kahte analüüsitud neutraalse boori aatomi joont, B I 249,68 nm ja B I 249,77 nm, on näha joonisel 4. Lisaks on märgitud kaks volframi iooni joont, W II 249,99 nm ja W II 252,21 nm, ning kaks tundmatut joont 249,56 nm ja 252,14 nm, mida kasutati joonesobitustel. Esialgse analüüsi käigus selgus, et B I 249,68 nm joon kattus W II 249,66 nm joonega ning teine B I 249,77 nm joon kattus W II 249,74 nm joonega.



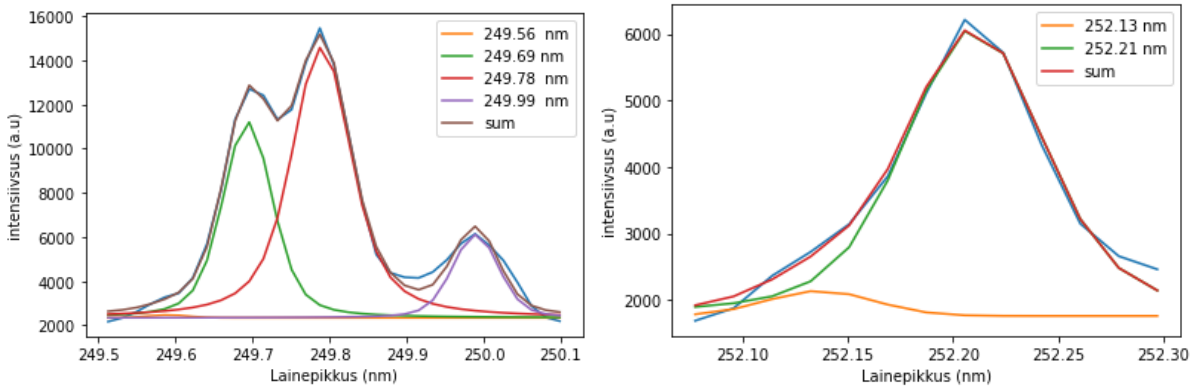

*Joonis 4.* Objekti 32iN esialgne analüüs. Graafikul on esimese kolme ja 20. välke andmed. Kuna uuritavad jooned asuvad piksli vahemikus 500 – 900, siis ülejäänud spektrit ei ole välja toodud.

## 3.2. Spektrijoonte lähendamine

Suure andmemahu tõttu kasutati andmete töötlemiseks programmeerimiskeelt Python. Esmalt defineeriti Gaussi, Lorentzi ja Voigti funktsioonid, sh Voigti funktsioon ühe, kahe ja nelja spektrijoone jaoks. Andmed olid salvestatud kahte eraldi faili, mõlemad avati ning

defineeriti vajalikud suurused, nagu välgete arv, FWHM ja otsitavad spektrijooned. Kuna 20 nm laiusesse vahemikku jääb palju erinevaid spektrijooni, valiti arvutusmahu kokkuhoiu eesmärgil kindlad alaspektri vahemikud, kuhu jäi(d) soovitud spektrijoon(ed) ja osaliselt kattuvad teised jooned. Seejärel määrati sobitusprotsessis õiged parameetrid (lainepikkus, intensiivsus ja FWHM) Voigti funktsiooniga sobitamiseks. Gaussi funktsiooni laius fikseeriti aparaatfunktsiooni põhjal. Esmalt valiti algväärtused, näiteks lainepikkus ja amplituud, mida seejärel vajadusel kohandati, näiteks juhul, kui programm ei suutnud leida optimaalset lahendust.

Kui sobivad parameetrid olid leitud, koostati kolm andmehulka: intensiivsuse sõltuvus lainepikkusest, spektrijoone intensiivsuse sõltuvus välgete arvust ehk sügavusprofiil ning B I spektrijoonte laiuse sõltuvus välgete arvust. Iga uurimisobjekti kohta tehti kaks joonesobitust: nelja joone sobitus (tundmatu joon 249,56 nm, B I 249,68 nm, B I 249,77 nm ja W II 249,99 nm) ning kahe joone sobitust (tundmatu joon 252,13 nm, W II 252,21 nm). Sobitatud spektrid objekti iA korral on näidatud joonisel 5. Kahe tundmatu joone kaasamine boori joonte sobitusse oli vajalik parema tulemuse saavutamiseks, kuna jooned asusid üksteisele väga lähedal. Kahe W II joone, 249,99 nm ja 252,21 nm, sobitus oli oluline hilisemaks intensiivsuste korrigeerimiseks, kuna boori joonte all olevad W II jooned segavad tegeliku boori intensiivsuse määramist.

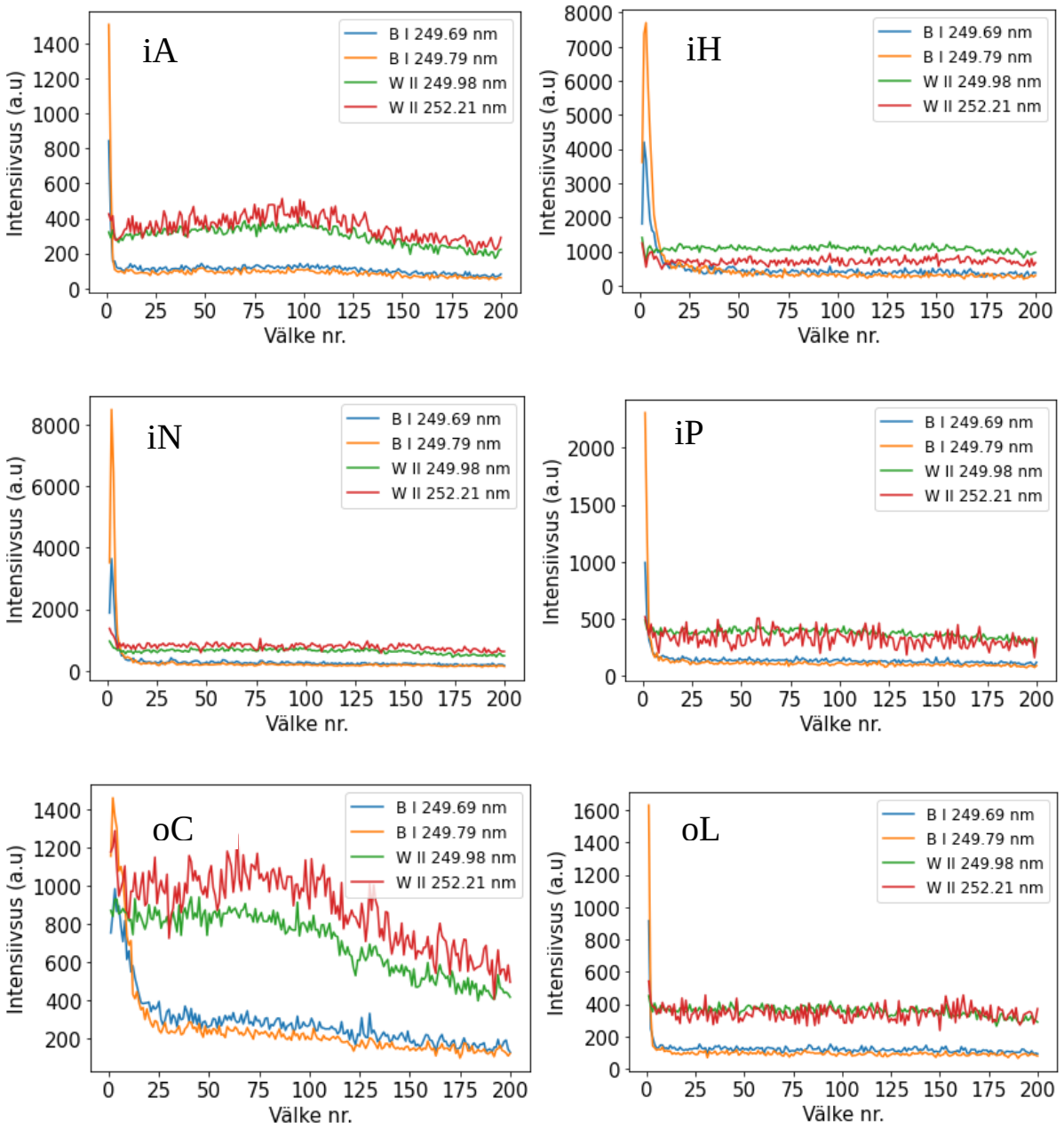



*Joonis 5.* Uurimisobjekti iA joonte sobitused valitud joontega, x-teljel on lainepikkus, nm, ja y-teljel on intensiivsus. Graafikult on kujutatud esimese välke andmeid.

### 3.3. Boori ja volframi sügavusprofiilid

Kõigi uurimisobjektide kohta määrati sügavusprofiilid valitud elementide jaoks. Sügavusprofiilid kajastavad elemendi intensiivsuse muutust objektis sügavuti liikudes,

võimaldades hinnata, kas on toimunud erosioon, sadestus või uurimisobjekti seisund vastab algsele olukorrale. Saadud esialgsed sügavusprofiilid on esitatud joonisel 6.




*Joonis 6.* Kõigi uurimisobjektide sügavusprofiilid, x-teljel on välke number ja y-teljel on intensiivsus. Objektide järjestus on iA, iH, iN, iP, oC ja oL.

Joonisel 6 on näha, et hiljemalt 10. välke järel toimub boori intensiivsuse järsk langus, mille järel püsib see mõõtmise lõpuni konstantsena, kuigi esineb mõningast varieeruvust. Pärast intensiivsuste langust võib boorikihi lugeda lõppenuks, kuna intensiivsus langeb alla 50% algsest intensiivsusest. Lisaks on näha, et uurimisobjektidel iA ja oC hakkab alates umbes 100.

välkest vähenema ka kahe W II joone intensiivsus, mis viitab sellele, et volframi kiht hakkab läbi saama. Sarnaselt neile kahele võib eeldada, et ka teiste objektide puhul võiks olla näha sarnast W II intensiivsuse langust. Intensiivsuse langust ei ole võimalik täpselt mõõta kuna W II joonte all asuvad tõenäoliselt molübdeeni jooned ja selle kiht järgneb volframi kihile.

### 3.4. B/W joonte suhte sügavusprofiilid

Esmases analüüsis selgus, et mõlema B I joone all on W II jooned, W II 249,66 nm ja W II 249,74 nm, mis ei võimalda boori intensiivsuse korrekset mõõtmist. Kuna boorijoonte all olevate volframi joonte intensiivsust ei ole võimalik otse mõõta, kasutati selleks eelnevalt sobitatud kahe W II joone intensiivsusi, millel on lähedased algeenergia tasemed. B I 249,68 nm joone puhul kasutati W II 252,21 nm ja B I 249,78 nm jaoks WII 249,99 nm joont. Spektrijoontega seotud üleminekute energiatasemete võrdlemiseks kasutati NIST-i ja Kuruczi andmebaase [15, 16].

Volframi joonte intensiivsuste leidmiseks B-joonte all rakendati valemit:

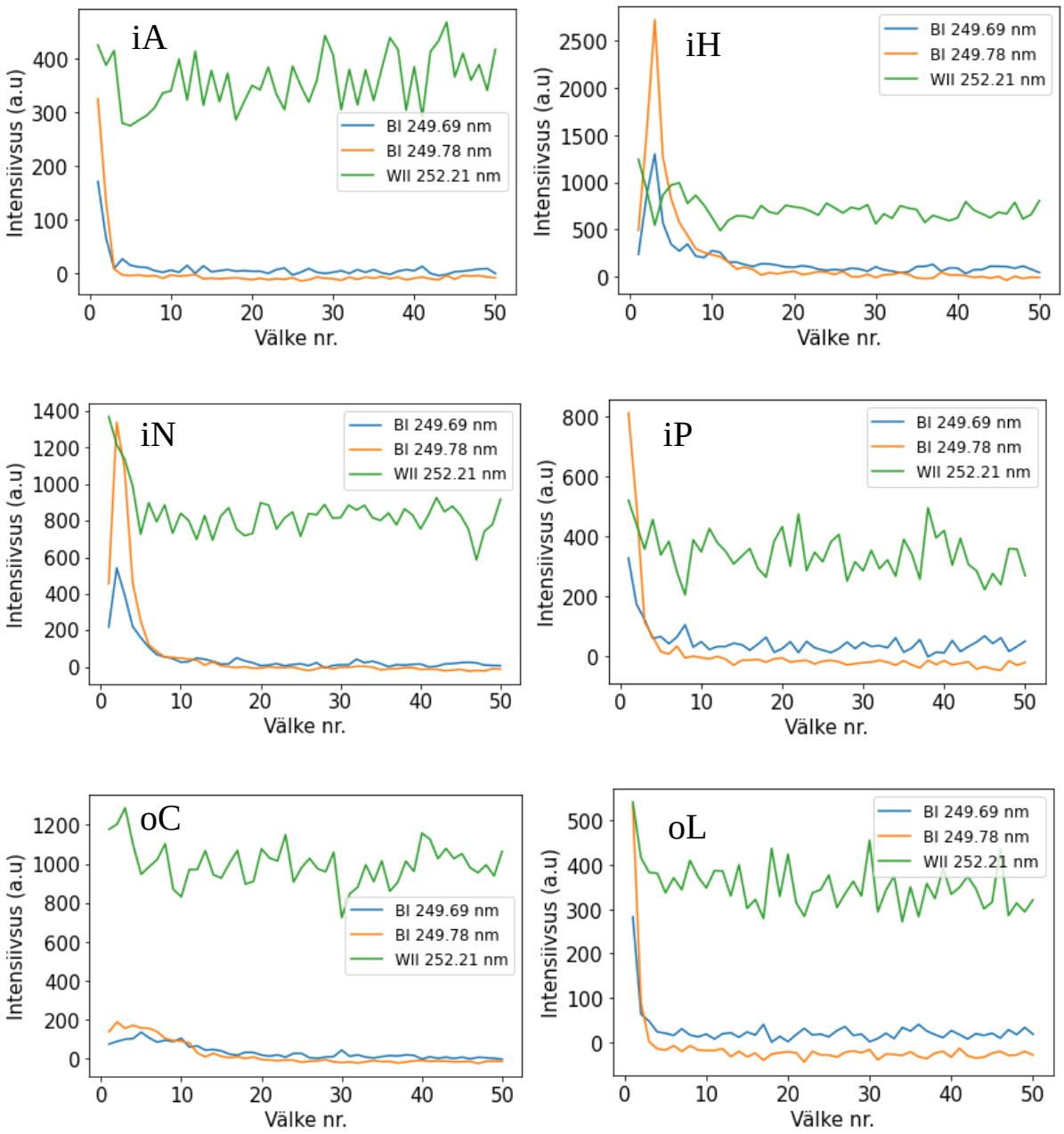
$$I_W = \frac{g_{k,B}A_{ki,B}}{g_{k,W}A_{ki,W}} \cdot I_{WII},$$

kus $g_k$ on statistiline kaal, $A_{ki}$ on Einsteini koefitsient ja $I_{WII}$ vastavalt mõõdetud intensiivsus kas W II 249,99 nm või W II 252,21 nm joonel. Kuna B I 249,78 nm ja W II 249,99 nm joone jaoks puuduvad NIST andmebaasis vajalikud $g_kA_{ki}$ väärtused, kasutati nende leidmiseks Kuruczi andmebaasi. Kuigi B I 249,68 nm ja W II 252,21 nm $g_kA_{ki}$ väärtused on NIST andmebaasis olemas, kasutati ka B I 249,68 nm $g_kA_{ki}$ väärtuse leidmiseks Kurucz andmebaasi. Kuruczi andmebaasist on võimalik saada $\log f_{ik}$ väärtus, mille saab arvutada koefitsiendi $\frac{g_{k,B}A_{ki,B}}{g_{k,W}A_{ki,W}}$, kasutades valemit:

$$A_{ki} = \frac{6{,}6702 \cdot 10^{15}}{\lambda^2}\frac{g_i}{g_k}f_{ik},$$

kus $\lambda$ on lainepikkus ongströmites [17]. Analüüsis kasututati järgmisi $g_k\,A_{ki}$ väärtusi: B I 249, 69 nm $4{,}07 \cdot 10^7\ s^{-1}$, B I 249,79 nm $1{,}25 \cdot 10^7\ s^{-1}$, W II 249,99 nm $3{,}162 \cdot 10^7\ s^{-1}$ ja W II 252,21 nm $1.49 \cdot 10^8\ s^{-1}$.

Pärast intensiivsuste korrigeerimist saadud uued sügavusprofiilid arvestasid LIBS meetodist tekkivaid mõõtevigu. Lisaks korrigeeriti B I joonte intensiivsusi, jagades need iga välke kohta läbi W II intensiivsusega, B I 249, 69 nm korral W II 252,21 nm ja B I 249,79 nm korral W II 249,99 nm, et vähendada mõõtmisparameetrite varieerumisest tulenevat viga, nt filtrite kasutamisest tulenevat erinevust. Korrigeeritud sügavusprofiilid on toodud joonisel 7.

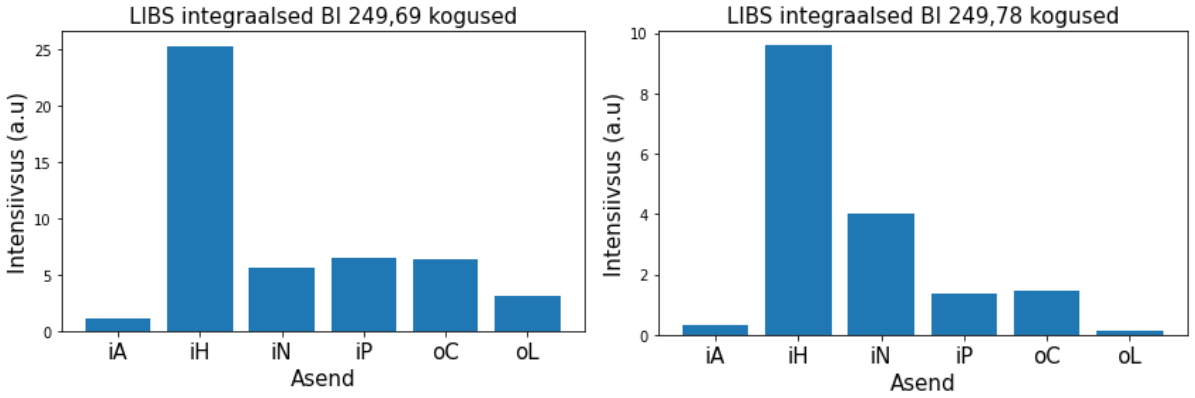



*Joonis 7.* Sügavusprofiilid pärast B I joote, 249,69 nm ja 249,79 nm, korrigeerimist. x-teljel on välke number ja y-teljel intensiivsus. Objektide järjestus on iA, iH, iN, iP, oC ja oL. Esitluses on kasutatud esimest 50 välget.

Jooniselt 7 on näha, et pärast intensiivsuste korrigeerimist on objektil oC mõlema boori spektrijoone intensiivsus ligikaudu 10 korda väiksem kui WII oma ehk see võiks olla erosiooni piirkond, kus esialgne boori kiht on väga õhuke. Lisaks on näha, et pärast boorikihi lõppemist jääb boori spektrijoone intensiivsus valdavalt nulli lähedale, aga B I 249.69 nm joone korral on erinevus suurem.

## 3.5. Integraalsed B kogused B/W joonte põhjal erinevate objektide jaoks

Boori jaotuse täpsemaks hindamiseks piki divertori pinda arvutati B joone integraalsed kogused. Kogu intensiivsuse arvutamisel kasutati esimese 25 välke andmeid, kuna pärast seda võib lugeda boorikihi kõigil uurimisobjektidel lõppenuks, sest algne intensiivsus on vähenenud vähemalt 50% võrra, ning intensiivsus saavutab konstantse nivoo, mille väärtus oli võrreldav kattuva W joone intensiivsusega. Saadud kahe B joone integraalsed kogused on esitatud joonisel 8.

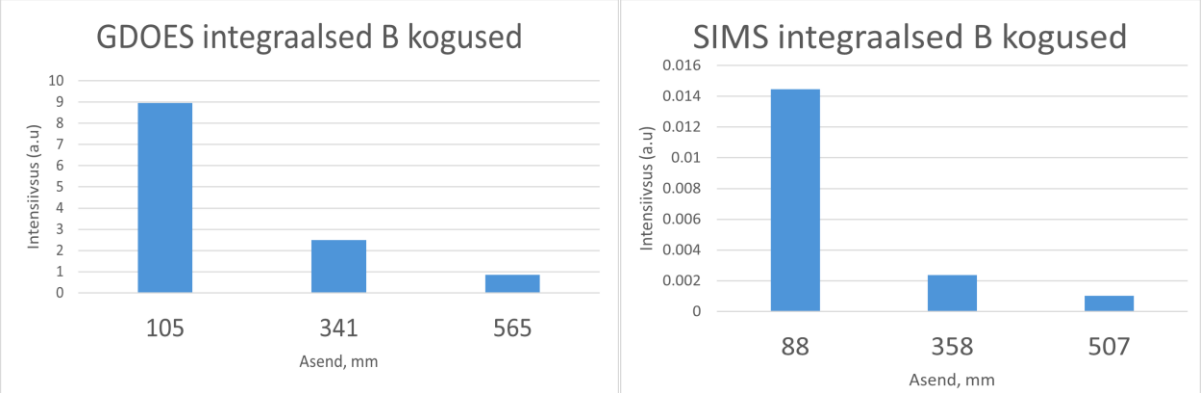



*Joonis 8.* Integraalsed B/W kogused joonte 249,69 nm ja 249,78 nm, kõigi uurimisobjektide jaoks. Arvutamisel on kasutatud esimesed 25 välget.

Integraalsetest boori kogusest on näha, et mõlema boori spektrijoone korral on elemendi jaotus divertori pinnal sarnane. Erinevused tulevad selgemalt esile 249.78 nm joone korral. Põhjuseks on ilmselt see, et antud B I joone korral õnnestus W II joone mõju paremini arvesse võtta. Lisaks on näha, et LIBS-i on võimalik kasutada boori intensiivsuse määramiseks erinevate pinnapiirkondade vahel, sest piirkondade vahelised erinevused on suured.

## 3.6. Võrdlus teiste analüüsimeetoditega

Kuna eesmärk on hinnata LIBS-i suutlikust määrata B esinemist objektidel, võrreldi saadud integraalseid B koguseid kahe teise analüüsimismeetodiga, SIMS ja GDOES, saadud B kogustega. Vastavad tulemused pärinevad teiste laborite tööst ning neid kasutati ainult LIBS-i mõõtmistulemuste kvalitatiivsel hindamisel. Vastavad võrdlustulemused on välja toodud joonisel 9.




*Joonis 9.* Integraalsed B kogused võrdlusmõõtmistel, mõlemal graafikul kasutakse joonisel 2 (c) välja tood koordinaadistiku.

Et hinnata LIBS meetodi usaldusväärsust, võrreldakse kolme divertori piirkonda — erosiooni, sadestus ja algse pinnaga sarnaseid alasid. Erosioonipiirkond, kus plasma on põhjustanud materjali erosiooni ning boorikiht peaks olema õhuke, asub järgmistes punktides: GDOES – 341 mm, SIMS – 358 mm ja LIBS – 376 mm. Kõigist mõõtmisest on näha selle piirkonna suhteliselt kõrget boori sisaldus, arvestades seda, et erosioonipiirkonnas peaks olema esialgne boorikiht täielikult eemaldatud. Selle selgituseks võib-olla see, et C4 kampaania käigus võis samas piirkonnas enamuse ajast toimuda erosioon, aga seejärel toimuda W ja B koos sadestumine, mille tulemuseks oli suhteliselt paks B sisaldav kiht. Lisas mõjutab LIBS meetodi tulemisi tegevalt pinnapealsed omadused – näiteks elementide koostis mõjutab plasmatombu kuju, tihedust ja temperatuuri – ning boorikihi täielikul puudumisel, erines antud piirkond teistest piirkondades rohkem. [7].

Tugeva sadestusega piirkonnad paiknevad järgmiselt: SIMS – 88 mm, GDOES – 105 mm ja LIBS – 144 mm. Kuigi SIMS tuvastas kõige paksema boorikihi ka punktis 198 mm, jääb see teistest meetoditest mõõdetud aladest kaugemale ja pole otseseks võrdluseks sobiv. Samas on kõigi meetodite korral näha, et vahemikus 88–144 mm on boorikiht tunduvalt paksem kui mujal divertoril.

Piirkonnas, kus plasma mõju on summaarselt minimaalne ning ei ole toimunud ei märkimisväärset erosiooni ega sadestust, võib käsitleda vahemikku 507–565 mm. Mõõtepunktid olid järgmised: SIMS – 507 mm, LIBS – 546 mm ja GDOES – 565 mm. Kõik kolm meetodit näitavad selles piirkonnas väikest boori kogust, mis kinnitab oletust, et ei ole toimunud märkimisväärset erosiooni ega sadestust. Sarnane madal kogus esineb ka vahemikus 292–312 mm, kus on LIBS-i ja SIMS-i mõõtepunktid. See viitab, et tegemist võib olla veel ühe piirkonnaga, kus esialgne pind on säilinud. Mõlemad vahemikud asuvad divertori plaatide servades, kuhu plasmavood jõuavad väiksema intensiivsusega.

Kuigi me kasutame SIMS-i ja GDOES-i meetoditega tehtud mõõtmisi LIBS meetodi usaldusväärsuse hindamisel, peab arvestama, et iga meetodiga on analüüsitud esinevaid uurimisobjekte. Sellest tulenevalt ei saagi tulemused täielikult ühtida, sest juba mõne millimeetriline nihe divertori pinnal võib muuta sadestuse ja erosiooni piirkondade ülemineku alal boorikihi paksust.

## 3.7. Tulemuste arutelu

Saadud LIBS-i tulemused ühtisid suures osas esialgse objektide visuaalse hinnanguga piirkondade kohta, joonis 2 osa (c). Mõlemad valitud boori spektrijooned andsid sarnaseid tulemusi ja erinevad divertori piirkonnad – erosiooni-, sadestus- ja algse pinnaga sarnased alad – olid selgesti eristatavad. Nagu esialgu eeldatud, oli suurim erosioon uurimisobjektil oC, kuigi selle integraalne kogus ei olnud kõige madalam. Pärast boori joonte korrigeerimist on oC sügavusprofiilist näha, et alates esimesest välkest on kahe B I joone intensiivsus ligi 10 korda madalam kui W II joone intensiivsus, mis viitab sellele, et esialgne kõrge boori sisaldusega kiht praktiliselt puududus. Samas on näha, et boori esineb ka hilisemate välgetega eemaldatud kihtides ning selle integraalne kogus on võrreldes teiste uurimisobjektidega suurem, välja arvatud objektil iH. See võib tuleneda sellest, et katsete ajal võis vaheldumisi toimuda erosioon ning W ja B koos sadestumine, mille tulemuseks oli suhteliselt paks B sisaldav kiht.

Kõige paksem sadestus on uurimisobjektil iH, mis tuleb selgelt esile integraalsete intensiivsuste võrdluses (joonis 8). Visuaalse hinnangu ja analüüsi tulemuste kooskõlast võib järeldada, et LIBS-i saab edukalt kasutada boori intensiivsuse määramiseks erinevate pinnapiirkondade vahel, kuna erinevused on piisavalt suured. Samuti selgus, et täpse järelduse

tegemiseks ei piisa ainult sügavusprofiilist või integraalsest intensiivsusest, vaid vajalik on mõlema samaaegne analüüs.

LIBS meetodiga mõõdetud uurimisobjektide tulemused ühtisid suuremas osas võrdlusmõõtmistega, mis tehti SIMS-i ja GDOES-iga. Mõningast ebatäpsust LIBS-i tulemustes võis põhjustada B I joonte, 249,69 nm ja 249,78 nm, korrigeerimine W II joontega, 249,98 nm ja 252,21 nm. See probleem mõjutas eelkõige neid uurimisobjekte, millel oli toimunud erosioon ehk kõrge boori sisaldusega kiht oli väga õhuke, mistõttu esines sügavusprofiilis negatiivse väärtusega intensiivsusi. Sellel oli oluline mõju integraalse koguse arvutamisele, sest välgete negatiivse intensiivsuse tõttu võis koguintensiivsus jääda tegelikust väiksemaks. Selle mõju vähendamiseks kasutati integraalse koguse leidmisel ainult esimese 25 välke andmeid, sest negatiivseid väärtusi esines peamiselt suuremate välgete numbrite korral, mil boori intensiivsus pidigi olema nullilähedane. Seetõttu ei too ainult 25 välke kasutamine kaasa märkimisväärset viga, kuna selle ajaga peaks boorikiht olema täielikult läbitud.

Sõltumata mõningatest erinevustest võrdlusmõõtmistega võib väita, et LIBS meetod on piisavalt tundlik WEST divertori erinevates piirkondades ladestunud boori määramiseks. Analüüsi täpsuse parandamiseks võiks edasistes töödes proovida kasutada alternatiivseid $g_k A_{ki}$ väärtusi B I intensiivsuste korrigeerimisel, kuna tehtud analüüsis kasutati korrigeerimisel väärtusi kahes erinevast andmebaasist, mis on saadud erinevate teadustööde käigus ning millest tulenes nende mõningane erinevus. Eelistatult võiks vajalikud $g_k A_{ki}$ väärtused saada NIST-i andmebaasist, kuna see on usaldusväärsem. Analüüsi teeb keerukamaks asjaolu, et W II 249,74 nm joone enda $g_k A_{ki}$ väärtus NIST andmebaasis puudub, mistõttu jäävad selle põhjal saadud tulemused teataval määral ikkagi ebatäpseteks. Lisaks on selles spektraalses piirkonnas tihedalt erinevate elementide jooni, mis raskendab nende üksteisest eraldamist ja korrektsete intensiivsuste leidmist.

# Kokkuvõte

Töö käigus analüüsiti kuut uurimisobjekti, kasutades laserindutseeritud plasma spektroskoopia meetodit. Objektid pärinesid WEST tokamaki-tüüpi tuumasünteesireaktori divertorist ning need koguti pärast seadme neljanda kampaania lõppu. Uurimisobjektid koosnesid viiest kihist: süsinikust alus, millel oli molübdeeni vahekiht, volframkate, molübdeenist markerkiht ja täiendav volframkate. Kampaania käigus kaeti reaktori pinnad korduvalt täiendava õhukese boorikihiga, mida plasmavoogude toimel mõnedelt pinna piirkondadelt eemaldati ja mujale juurde sadestati. Töö käigus uuriti boori jaotust erinevates divertori pinna piirkondades.

Töö eesmärk oli selgitada, kas LIBS meetod on piisavalt tundlik divertori erinevates piirkondades ladestunud boori määramiseks ning kuidas varieerub boori sisaldus pinna eri aladel ja sügavusprofiilides. Analüüsis määrati kiirgusspektritest kaks boori spektrijoont (B I 249,69 nm ja B I 249,78 nm) ja kaks volframi spektrijoont (W II 249,98 nm ja W II 252,21 nm). Joonesobituseks kasutati Voigti funktsiooni. Lisaks korrigeeriti B I joonte intensiivsusi W II joonte ning andmebaasidest saadud väärtuste alusel.

Tulemused näitasid, et visuaalsed hinnangud pinna erosiooni või sadestamise kohta vastasid LIBS analüüsist saadud tulemustele. LIBS-i tulemuste hindamiseks kasutati ka SIMS- ja GDOES-mõõtmisi, mis viidi läbi teiste töörühmade poolt. Saadud tulemused olid suuresti kooskõlas, kuigi esines mõningaid erinevusi, mis võis tuleneda B I joonte intensiivsuste korrigeerimise ebatäpsuse tõttu.

Kokkuvõttes võib järeldada, et LIBS meetod sobib boori määramiseks WEST divertori erinevates piirkondades. Tulevastes töödes võiks lisaks määrata ka süsiniku sügavusprofiili samas lainepikkuse piirkonnas.

# Kasutatud kirjandus


1. Magaud, P., Marbach, G. ja Cook, I. (2004). Nuclear Fusion Reactors. *Encyclopedia of Energy*, 365-381. https://doi.org/10.1016/B0-12-176480-X/00305-3

2. International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER). (2024). Divertor. ITER Organization. Kasutatud 18.12.2024, https://www.iter.org/mach/divertor

3. Gąsior, P. (2020). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy as Diagnostics for Plasma–Wall Interactions Monitoring in Tokamaks. *Acta Physica Polonica A*, 138(4), 601–608. http://doi.org/10.12693/APhysPolA.138.601

4. Shimade, M., Campbell, D.J., Mukhovatov, V., Fujiwara, M., Kirneva, N., Lackner, K., Nagami, M., Pustovitov, V.D., Uckan, N., Wesley, J., Asakura, N., Costley, A.E., Donné, A.J.H., Doyle, E.J., Fasoli, A., Gormezano, C., Gribov, Y., Gruber, O., Hender, T.C., … Sips, A.C.C. (2007). Chapter 1: Overview and summary. *Nuclear Fusion*, 47, 6. http://dx.doi.org/10.1088/0029-5515/47/6/S01

5. Bucalossi, J., Missirlian, M., Moreau, P., Samaille, F., Tsitrone, E., van Houtte, D., Batal, T., Bourdelle, C., Chantant, M., Corre, Y., Courtois, X., Delpech, L., Doceul, L., Douai, D., Dougnac, H., Faïsse, F., Fenzi, C., Ferlay, F., Firdaouss, M., … Travère, J.-M. (2014). The WEST project: Testing ITER divertor high heat flux component technology in a steady state tokamak environment. *Fusion Engineering and Design*, 89(7-8), 907-912. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.01.062

6. Bucalossi, J., Achard, J., Agullo, O., Alarcon, T., Allegretti, L., Ancher, H., Antar, G., Antusch, S., Anzallo, V., Arnas, C., Arranger, D., Artaud, J.F., Aumeunier, M.H., Baek, S.G., Bai, X., Balbin, J., Balorin, C., Barbui, T., Barbuti, A., … Zou, X. (2022). Operating a full tungsten actively cooled tokamak: overview of WEST first phase of operation. *Nuclear Fusion*, 62, 4. https://doi.org/10.1088/1741-4326/ac2525

7. Barabaschi, P., Fossen, A., Loarte, A., Becoulet, A., Coblentz, L. ja ITER Contributors (2025). ITER progresses into new baseline. *Fusion Engineering and Design*, 215, 114990. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2025.114990

8. Shah, S. K. H., Iqbal, J., Ahmad, P., Khandaker, M.U., Haq, S., ja Haeem, M. (2020). Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review. *Radiation Physics and Chemistry*, 170, 108666. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108666

9. Imran, M., Hu, Z., Ding, F., Li, M., Luo, G.-N., Sattar, H., Iqbal, M., ja Ding, H. (2022). Diagnostic study of impurity deposition in fusion device by calibration free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 198, 106568. https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106568

10. Balden, M., Mayer, M., Bliewert, B., Diez, M., Firdaouss, M., Missirlian, M., Pegourie, B., Richou, M., Roche, H., Tsitrone, E., Martin, C., Hakola, A. ja the WEST Team (2021). Erosion and redeposition patterns on entire erosion marker tiles after exposure in the first operation phase of WEST. *Physica Scripta*, 96, 124020. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac2182

11. Leo, W. R. ja Frayer, C. (1999). The Gaussian or Normal Distribution. Kasutatud 30.04.2025, https://ned.ipac.caltech.edu/level5/Leo/Stats2_3.html

12. Griem, H. R. (1997). *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge'i ülikooli kirjastus.

13. Konjević, N., Ivković, M. ja Jovićević, S. (2010). Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(8). 593-602. https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.03.009

14. Liu, H.C., Mao, J.H., Yoo, R. E. ja Russo, R.E. (1999). Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of Silicon. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 54. 1607-1624. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00092-0

15. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. ja NIST ASD Team (2024). *NIST Atomic Spectra Database* (versioon 5.12). Kasutaud 26.05.2025, https://physics.nist.gov/asd. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: https://doi.org/10.18434/T4W30F

16. Smith, P. L., Heise, C., Esmond, J. R. ja Kurucz, R. L (1995) Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz. Kasutatud 30.05.2025, https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html

17. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. ja NIST ASD Team (2024). *NIST Atomic Spectra Database* (versioon 5.12). Kasutaud 26.05.2025, https://www.nist.gov/pml/atomic-spectroscopy-compendium-basic-ideas-notation-data-and-formulas/atomic-spectroscopy#node174.

# Lisad

## Lisa 1. LIBS-i analüüsis kasutatud kood

Näitena on toodud objekti iA analüüsil kasutatud kood.

```
import numpy as np
import scipy as sp
from scipy.optimize import curve_fit
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.special import voigt_profile
#from astropy.modeling import models
#import astropy.units as u

# Define the Gaussian function
def Gauss(x, i0 , x0, a, sigma):
    return i0 + a*np.exp(-(x-x0)**2/(2*sigma**2))/sigma/np.sqrt(2*np.pi)

# Define the Lorentzian function
def Lorentzian(x, i0, x0, a, fL):
    return (i0 + a*(2/np.pi)*fL/(4*(x-x0)**2+fL**2))

# fix the FWHM of Gaussian function with Apparatus FWHM 0.06 and Doppler broadening 0.04
fG = 0.06
```

```
# Define the Voigt function
def Voigt(x, x0, a, fL):
    sig = fG/2/np.sqrt(2*np.log(2))
    gam = fL/2
    return (a*(voigt_profile(x-x0, sig, gam)))

# Define the PseudoVoigt function for single line
def _1Voigt(x, i0, x01, a1, fL1):
    return (i0 + Voigt(x, x01, a1, fL1))

# Define the PseudoVoigt function for 2 lines
def _2Voigt(x, i0, x01, a1,fL1, x02, a2, fL2):
    return (i0+ Voigt(x, x01, a1, fL1)+Voigt(x, x02, a2, fL2))

# Define the PseudoVoigt function for 3 lines
def _3Voigt(x, i0, x01, a1, fL1, x02, a2, fL2, x03, a3, fL3):
    return (i0 + Voigt(x, x01, a1, fL1)+Voigt(x, x02, a2, fL2)+Voigt(x, x03, a3, fL3))

# Define the PseudoVoigt function for 4 lines
def _4Voigt(x, i0, x01, a1, fL1, x02, a2, fL2, x03, a3, fL3, x04, a4, fL4):
    return (i0 + Voigt(x, x01, a1, fL1)+Voigt(x, x02, a2, fL2)+Voigt(x, x03, a3, fL3)+Voigt(x, x04, a4, fL4))

# Define the PseudoVoigt function for H,D and 2 other lines
def _2HDVoigt(x, i0, x01, a1, x02, a2, fLHD, x03, a3, fL3, x04, a4, fL4):
    return (i0 + _HDVoigt(x, x01, a1, x02, a2, fLHD)+Voigt(x, x03, a3, fL3)+Voigt(x, x04, a4, fL4))
```

```
# Open the file and load the lines
f = open('C4-32iA_120mJ_Lens5_Mono259_7_10TorrAr_Gain2000_gate500_Delay300_Acc1_ Kin_100_series1_ilma f.asc','r')
lines = [line.strip().split("\t") for line in f]
shots = len(lines[0])-1   #Length of the line-1 or nr LIBS shots
columns = [[int(line[i]) for line in lines] for i in range(shots+1)]

# Convert pixels to wavelength
wavelength = [float(columns[0][i])*0.01832+237.54952 for i in range(len(columns[0]))]
wvl = wavelength[652:685]  # range to fit the results
wvl2 = wavelength[792:805]
shotNr = [None] * (2*shots)     # Define the nr of shots
X1 = [None] * (2*shots)
X2 = [None] * (2*shots)
X3 = [None] * (2*shots)
X4 = [None] * (2*shots)
X5 = [None] * (2*shots)
X6 = [None] * (2*shots)
FWHM = [None] *(2*shots)        # Define the FWHM of Lorentz profile


g = open('C4-32iA_4_joont.asc','w')
#fot the lines for the first file
for nr in range(1,shots+1):
    inten = columns[nr][652:685]
    inten12 = columns[nr][792:805]
    popt, pcov = curve_fit(_4Voigt, wvl, inten,  p0=[1000,249.56,500,0.01,249.68,10000,0.03,249.77,10000,0.03, 250.0,10000,0
    popt12, pcov12 = curve_fit(_2Voigt, wvl2, inten12, p0=[1000,252.14,1000,0.01, 252.20,1000,0.01], bounds = ((0, 252.11,0,
    shotNr[nr-1] = nr
    X1[nr-1] = int(popt[2])
    X2[nr-1] = int(popt[5])
    X3[nr-1] = int(popt[8])
    X4[nr-1] = int(popt[11])
    X5[nr-1] = int(popt12[2])
    X6[nr-1] = int(popt12[5])

    X2[nr-1] =  int(X2[nr-1]  - (4.068e+07/1.49e+08 * X6[nr-1]))
    X2[nr-1] = int((X2[nr-1]/X6[nr-1])*100)
    X3[nr-1] = int(X3[nr-1] - (1.247e+07/3.162e+07  * X4[nr-1]))
    X3[nr-1] = int((X3[nr-1]/X6[nr-1])*100)
    FWHM[nr-1] = popt[3]
    g.write(str(nr)+'\t'+ str(X2[nr-1])+str(nr)+'\t'+ str(X3[nr-1])+'\t'+ str(X6[nr-1])+'\n')
    del popt,pcov,popt12,pcov12
f.close()
```

Kuna read 26-27, ei mahtunud lehele ära, on need eraldi välja toodud:

26. popt, pcov = curve_fit(_4Voigt, wvl, inten,  p0 =[1000,249.56, 500,0.01,249.68, 10000,0.03,
249.77,10000,0.03,250.0,10000,0.01],bounds=((0,249.52,0,0.0,249.66,0,0.0,249.75,0,0.0,
249.02,0,0.0), (60000,249.59,10000,0.1,249.72,60000,0.15,249.80,60000,0.15, 250.02, 10000,
0.02)))

27. popt12, pcov12 = curve_fit(_2Voigt, wvl2, inten12, p0=[1000,252.14,1000,0.01, 252.20,
1000, 0.01], bounds = ((0, 252.11,0,0,252.20,0,0),(60000, 252.16, 60000, 0.04, 252.21,60000,
0.05)))

```
f2 = open('C4-32iA_120mJ_Lens5_Mono259_7_10TorrAr_Gain1000_gate500_Delay300_Acc1_ Kin_100_series2_1lma f.asc','r')
lines2 = [line.strip().split("\t") for line in f2]
columns2 = [[int(line[i]) for line in lines2] for i in range(shots+1)]

for nr in range(1,shots+1):
    inten2 = columns2[nr][652:685]
    inten22 = columns2[nr][792:805]
    #print(nr)
    popt, pcov = curve_fit(_4Voigt, wvl, inten2,  p0=[1000,249.56,500,0.01,249.68,10000,0.03,249.77,10000,0.03, 250.0,10000,
    popt22, pcov22 = curve_fit(_2Voigt, wvl2, inten22,  p0=[1000,252.14, 1000, 0.01, 252.20,1000,0.01], bounds = ((0, 252.11
    shotNr[shots+nr-1] = shots+nr
    X1[shots+nr-1] = int(popt[2])
    X2[shots+nr-1] = int(popt[5])
    X3[shots+nr-1] = int(popt[8])
    X4[shots+nr-1] = int(popt[11])
    X5[shots+nr-1] = int(popt22[2])
    X6[shots+nr-1] = int(popt22[5])

    X2[shots+nr-1] = int(X2[shots+nr-1] - (4.068e+07/1.49e+08  * X6[shots+nr-1]))
    X2[shots+nr-1] = int(( X2[shots+nr-1]/ X6[shots+nr-1])*100)
    X3[shots+nr-1] = int(X3[shots+nr-1] - (1.247e+07/3.162e+07 * X4[shots+nr-1]))
    X3[shots+nr-1] = int(( X3[shots+nr-1]/ X6[shots+nr-1])*100)
    FWHM[shots+nr-1] = popt[3]
    g.write(str(shots+nr)+'\t'+ str(X2[shots+nr-1])+str(shots+nr)+'\t'+ str(X3[shots+nr-1])+'\t'+ str(X6[shots+nr-1])+'\n')
    del popt,pcov,popt22,pcov22
f.close()
g.close()


inten = columns[1][652:685]
inten12 = columns[1][792:805]
popt, pcov = curve_fit(_4Voigt, wvl, inten,  p0=[1000,249.56,500,0.01,249.68,10000,0.03,249.77,10000,0.03, 250.0,10000,0.01]
popt22, pcov22 = curve_fit(_2Voigt, wvl2, inten12,  p0=[1000,252.14, 1000, 0.01, 252.20,1000,0.01], bounds = ((0, 252.11,0,0
fit_i0 = popt[0]
fit_x0 = popt[1]
fit_aV = popt[2]
fit_fL = popt[3]
fit_x02 = popt[4]
fit_aV2 = popt[5]
fit_fL2 = popt[6]
fit_x03 = popt[7]
fit_aV3 = popt[8]
fit_fL3 = popt[9]
fit_x04 = popt[10]
fit_aV4 = popt[11]
fit_fL4 = popt[12]
fit_i056 = popt22[0]
fit_x05 = popt22[1]
fit_aV5 = popt22[2]
fit_fL5 = popt22[3]
fit_x06 = popt22[4]
fit_aV6 = popt22[5]
fit_fL6 = popt22[6]
print('wavlen X1 = ',round(fit_x0,4),'; Amp X1 = ',round(fit_aV,0),'; FWHM = ',round(fit_fL,3))
print('wavlen X2 = ',round(fit_x02,4),'; Amp X2 = ',round(fit_aV2,0),'; FWHM = ',round(fit_fL2,3))
print('wavlen X3 = ',round(fit_x03,4),'; Amp X3 = ',round(fit_aV3,0),'; FWHM = ',round(fit_fL3,3))
print('wavlen X4 = ',round(fit_x04,4),'; Amp X4 = ',round(fit_aV4,0),'; FWHM = ',round(fit_fL4,2))
print('wavlen X5 = ',round(fit_x05,4),'; Amp X5 = ',round(fit_aV5,0),'; FWHM = ',round(fit_fL5,2))
print('wavlen X6 = ',round(fit_x06,4),'; Amp X6 = ',round(fit_aV6,0),'; FWHM = ',round(fit_fL6,2))

del popt,pcov
```

Sarnaselt eelmise koodiosaga ei mahtunud read 9-10 ja read 32-33 lehel ära. Need read on samad kui eelmise osa read 26-27.

```
fit_X1 = _1Voigt(wvl,fit_i0, fit_x0, fit_aV, fit_fL)
fit_X2 = _1Voigt(wvl,fit_i0, fit_x02, fit_aV2, fit_fL2)
fit_X3= _1Voigt(wvl,fit_i0, fit_x03, fit_aV3, fit_fL3)
fit_X4= _1Voigt(wvl,fit_i0, fit_x04, fit_aV4, fit_fL4)
fit_X5= _1Voigt(wvl2,fit_i056, fit_x05, fit_aV5, fit_fL5)
fit_X6= _1Voigt(wvl2,fit_i056, fit_x06, fit_aV6, fit_fL6)

fit_y = _4Voigt(wvl,fit_i0, fit_x0, fit_aV,fit_fL, fit_x02, fit_aV2, fit_fL2, fit_x03, fit_aV3, fit_fL3,fit_x04, fit_aV4, fi
fit_y2 = _2Voigt(wvl2,fit_i056, fit_x05, fit_aV5,fit_fL5, fit_x06, fit_aV6, fit_fL6)

# joonesobitus
plt.plot(wvl,inten)
plt.plot(wvl,fit_X1, label = '249.56  nm')
plt.plot(wvl,fit_X2, label = 'B I 249.69 nm')
plt.plot(wvl,fit_X3, label = 'B I 249.78  nm')
plt.plot(wvl,fit_X4, label = 'W II 249.99  nm')
plt.plot(wvl,fit_y, label = 'sum')
plt.legend(fontsize='large')
plt.xticks(fontsize=15)
plt.yticks(fontsize=15)
plt.xlabel('Lainepikkus (nm)',fontsize=15)
plt.ylabel('intensiivsus (a.u)',fontsize=15)
plt.show()

# joonesobitus
plt.plot(wvl2,inten12)
plt.plot(wvl2,fit_X5, label = '252.13 nm')
plt.plot(wvl2,fit_X6, label = 'W II 252.21 nm')
plt.plot(wvl2,fit_y2, label = 'sum')
plt.legend(fontsize='large')
plt.xticks(fontsize=15)
plt.yticks(fontsize=15)
plt.xlabel('Lainepikkus (nm)',fontsize=15)
plt.ylabel('intensiivsus (a.u)',fontsize=15)
plt.show()


# sügavusprofiil
plt.plot(shotNr,X2, label = 'B I 249.69 nm')
plt.plot(shotNr,X3, label = 'B I 249.79 nm')
plt.plot(shotNr,X4, label = 'W II 249.98 nm')
plt.plot(shotNr,X6, label = 'W II 252.21 nm')
plt.legend(fontsize='large')
plt.xticks(fontsize=15)
plt.yticks(fontsize=15)
plt.xlabel('Välke nr.',fontsize=15)
plt.ylabel('Intensiivsus (a.u)',fontsize=15)
plt.show()



# sügavusprofiil
max = 50

plt.plot(shotNr[:max],X2[:max], label = 'BI 249.69 nm')
plt.plot(shotNr[:max],X3[:max], label = 'BI 249.78 nm')
plt.plot(shotNr[:max],X6[:max], label = 'WII 252.21 nm')
plt.legend(fontsize='large')
plt.xticks(fontsize=15)
plt.yticks(fontsize=15)
plt.xlabel('Välke nr.',fontsize=15)
plt.ylabel('Intensiivsus (a.u)',fontsize=15)
plt.show()



# FWHM sõltuvus välkest
plt.plot(shotNr,FWHM)
plt.show()
del lines
del columns
```

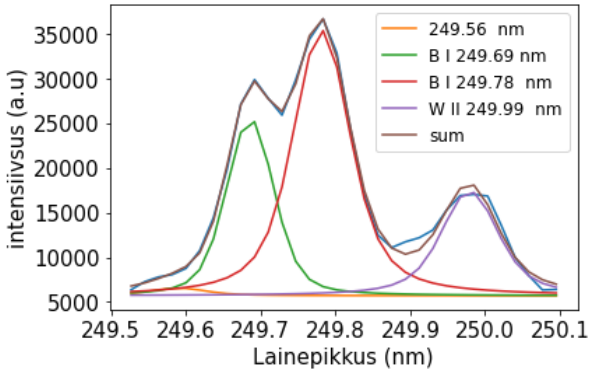
Rida 8 ei mahtunud lehele ära ja on eraldi välja toodud: fit_y = _4Voigt(wvl,fit_i0, fit_x0, fit_aV,fit_fL, fit_x02, fit_aV2, fit_fL2, fit_x03, fit_aV3, fit_fL3,fit_x04, fit_aV4, fit_fL4)

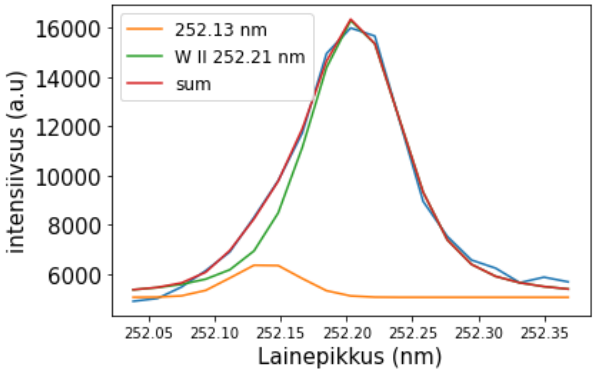
```python
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import re

f = ["C4-32iA_4_joont.asc","C4-32iH_4_joont.asc","C4-32iN_4_joont.asc","C4-32iP_4_joont.asc", "C4-32oC_4_joont.asc",  "C4-32

B_249_68 = []
B_249_77  = []
asend  = []
for nimi in f:
    data = np.loadtxt(nimi, delimiter='\t',max_rows = 25)

    B1 = (data[:, 1])/10e3
    B2 = data[:, 2]/10e2

    B_249_68.append(np.sum(B1))
    B_249_77.append(np.sum(B2))


    match = re.search(r'[io][A-Z]', nimi)
    if match:
        silt = match.group(0)
    else:
        silt = nimi
    asend.append(silt)

x_pos = np.arange(len(asend))

fig, (ax1, ax2) = plt.subplots(2, 1, figsize=(6, 8))

# B 249,68
ax1.bar(x_pos, B_249_68)
ax1.set_xticks(x_pos)
ax1.set_xticklabels(asend,fontsize=15)
ax1.set_title("LIBS integraalsed BI 249,69 kogused",fontsize=15)
ax1.set_xlabel("Asend",fontsize=15)
ax1.set_ylabel("Intensiivsus (a.u)",fontsize=15)

# B 249,77
ax2.bar(x_pos, B_249_77)
ax2.set_xticks(x_pos)
ax2.set_xticklabels(asend,fontsize=15)
ax2.set_title("LIBS integraalsed BI 249,78 kogused",fontsize=15)
ax2.set_xlabel("Asend",fontsize=15)
ax2.set_ylabel("Intensiivsus (a.u)",fontsize=15)

plt.tight_layout()
plt.show()
```

Rida 5 ei mahtunud lehele ära ja on eraldi välja toodud: f = ["C4-32iA_4_joont.asc","C4-32iH_4_joont.asc","C4-32iN_4_joont.asc", "C4-32iP_4_joont.asc", "C4-32oC_4_joont.asc", "C4-32oL_4_joont.asc"]

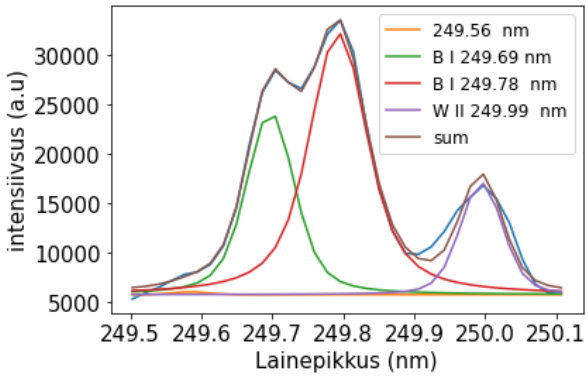
## Lisa 2. Joonesobitused

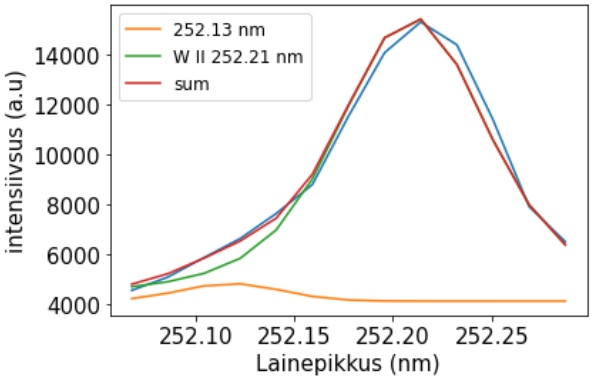
Objekt iH



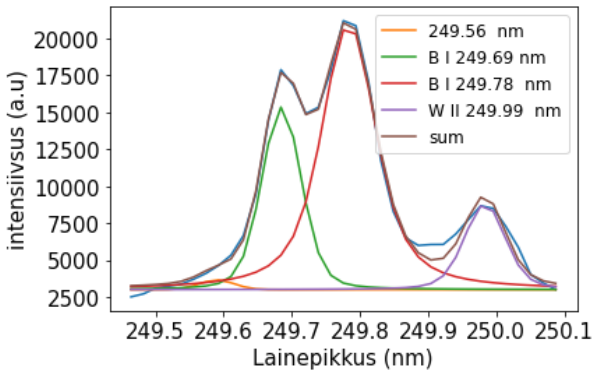



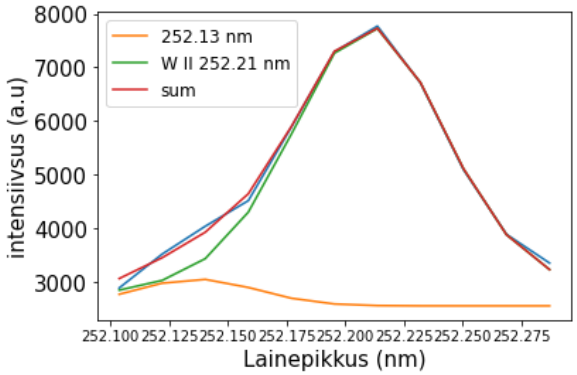

Objekt iN



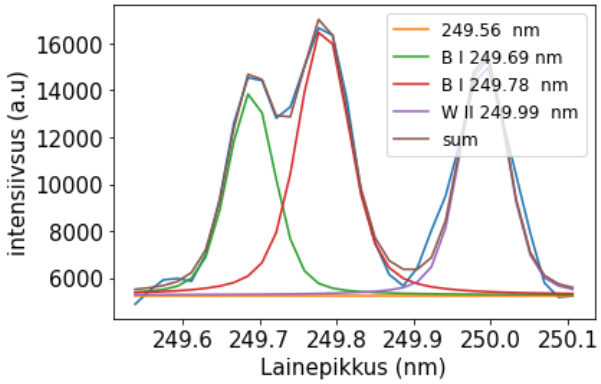



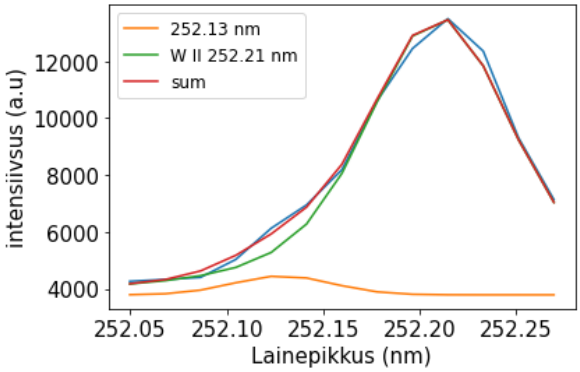

Objekt iP



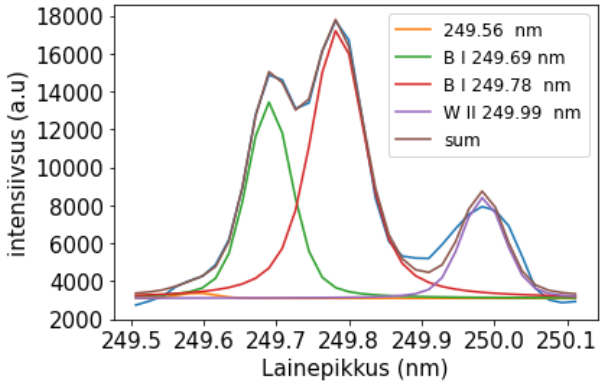



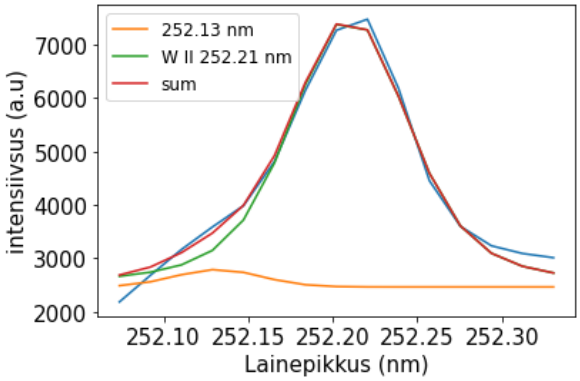
Objekt oC




Objekt oL



**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Marta Malin Muru,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Laserindutseeritud plasma spektroskoopia kasutamine boori määramiseks WEST tokamaki divertori pinnal“, mille juhendaja on Indrek Jõgi, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada Tartu Ülikooli digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;

2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi kaudu Creative Commonsi litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;

3. olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;

4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Marta Malin Muru*

**30.05.2025**