

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika instituut

Ingrem Laanepere

**Tuumasünteesi reaktori ITER jaoks asjaomaste materjalide  
karakteriseerimine kalibratsioonivaba laser-indutseeritud plasma  
spektroskoopia meetodil**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika eriala

Juhendajad:

Peeter Paris, PhD

Indrek Jõgi, PhD

Tartu 2023

## **Infoleht**

### **Tuumasünteesi reaktori ITER jaoks asjaomaste materjalide karakteriseerimine kalibratsioonivaba laser-indutseeritud plasma spektroskoopia meetodil**

Töös analüüsiti kalibratsioonivaba laser-indutseeritud plasma spektroskoopia (CF-LIBS) meetodil katseobjektide kvantitatiivset koostist. Uuritavad objektid olid neli erineva volframi (W) ja alumiiniumi (Al) sisaldusega katet, millest ühele oli lisatud >1% deuteeriumit (D). Töö käigus tehti selgeks CF-LIBS meetodika, kasutati seda mõõdetud objektide koostisosade määramisel ning hinnati, kas CF-LIBS meetodil analüüsi saab kasutada vesiniku isotoobi D usaldusväärse kontsentratsiooni määramiseks.

Töö tulemusena selgus, et metallide W ja Al kontsentratsioonide määramine kalibratsioonivaba LIBS meetodil on täpsem kui D-l. Lisaks sellele hinnati, et CF-LIBS meetodi rakendamise eeltingimused ei ole vesiniku isotoobi koguse määramiseks täidetud.

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

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

## **Abstract**

### **Characterization of ITER Relevant Materials with Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Method**

In this bachelor's thesis, the Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) method was used to analyze test objects' composition quantitatively. There were four test objects with different concentrations of tungsten (W) and aluminum (Al) of which one had >1% of deuterium (D) added. The goal of this thesis was to understand the CF-LIBS method, to use it for determining the amounts of each element in test objects and to evaluate whether this method allows to calculate the amount of hydrogen's isotope D reliably enough.

The results of this thesis were that determining the concentrations of metals W and Al was more precise than the quantity of the hydrogen's isotope. Furthermore, the McWhirter criterium required for the correct application of CF-LIBS method for calculating the amount of D in the test objects was not fulfilled.

**Keywords:** calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, ITER

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

## Sisukord

Sissejuhatus.....	5
1 Teoreetiline taust .....	7
1.1 ITERi tokamak .....	7
1.2 Laserindutseeritud plasma spektroskoopia.....	8
1.3 Kalibratsioonivaba laserindutseeritud plasma spektroskoopia .....	9
1.4 CF-LIBS meetodil plasma kontsentratsioonide määramine.....	9
2 Eksperimendi kirjeldus .....	13
2.1 Katseskeem ja -parameetrid .....	13
2.2 Töö käik.....	15
2.3 Katseobjektid.....	16
3 Mõõtmisandmete analüüs ja tulemused.....	17
4 Tulemuste arutelu .....	23
Kokkuvõte.....	24
Kirjanduse loetelu .....	26
Tänuavaldused .....	28

## Sissejuhatus

Tuumasüntees on kergete tuumade ühinemise reaktsioon raskemateks tuumadeks, mille käigus vabaneb energia. Alates teisest maailmasõjast on mainitud energiaallikat soovinud luua paljud riigid, kuid tuumade liitmisel pole reaktsiooni käivitamisele kulunud energiast rohkemat tagasi saadud. Selle asjaolu muutmiseks tegutsetakse praegu Lõuna-Prantsusmaal tokamak tüüpi tuumasünteesireaktori ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) valmistamisega, mille kasutamisega on lootust toota 10 korda rohkem energiat, kui tuumade ühinemise reaktsiooni sisse antakse.[1, 2]

ITER-is hakatakse tuumasünteesi kütusena kasutama vesiniku raskeid isotoope deuteeriumit ja triitiumit [1]. Viimane element on aga radioaktiivne, mistõttu on ITER-i ohutuse tagamiseks seatud maksimaalne T kogus, 700 g, mis võib korraga reaktoris olla kasutusel nii kütusena, kui ka ladestatuna seintesse [3].

Reaktoris oleva triitiumi koguse määramiseks on välja pakutud LIBS (*laser-induced breakdown spectroscopy*) meetodit. LIBS meetod baseerub uuritava objekti koostise määramisel selle keha pinnalt eraldunud ergastatud aatomite ja ionide – plasma – emiteeritud kiirguse analüüsil. Spektromeetri abil saab kiirguse lahutada spektriiks, mille spektrijooned annavad informatsiooni katseobjekti koostises olevate elementide kohta. Lisaks sellele ei nõua LIBS-i kasutamine uuritava objekti ettevalmistamist ega sellega otsest kontakti, mistõttu võiks meetod sobida ITER-is kasutatava triitiumi koguse määramiseks. Selle meetodiga saab küll määrata koostist kvalitatiivselt, kuid kvantitatiivsete koguste määramine on keerukas, kuna õigete tulemuste saamiseks tuleb kasutada eelnevalt koostatud kalibratsioonikõveraid.[4] See-eest saab kasutada kalibratsioonivaba LIBS (CF-LIBS) (*calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy*) meetodit, mille abil on võimalik arvutada uuritava objekti koostist kvantitatiivselt ilma LIBS meetodi kasutamisel nõutud kalibratsioonita[5].

Selle töö eesmärgiks oli selgeks teha CF-LIBS meetodika, katsetada seda erinevate proovikehade koostise määramisel ja hinnata selle kasutusvõimalusi vesiniku isotoopide koguse määramisel deuteeriumit sisaldava proovi näitel. Eksperimendi läbiviimisel kasutati nelja katseobjekti, millest ühele oli lisatud reaktori seintes ladestunud kütuse matkimiseks deuteeriumit. Töö käigus

püstitatud hüpotees oli, et CF-LIBS meetod on metallide kontsentratsioonide määramisel täpsem kui vesiniku isotoobi deuteeriumil, kuna CF-LIBS meetodi rakendamise eeltingimusi on metallide puhul kergem täita.

# 1 Teoreetiline taust

## 1.1 ITERi tokamak

ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) on Lõuna-Prantsusmaal valmiv teaduslik rajatis, mille eesmärk on tõestada, et tuumasünteesiga saab toota kümme korda rohkem võimsust (500 megavatti), kui reaktsiooni käivitamiseks kulutatakse. Selle jaoks on ehitamisel tokamak tüüpi reaktor, suur toroidaalne seade, mis suudab endas hoida 150 miljoni kraadi kuumusega plasmat, mis on 10 korda kuumem Päikese tuumast.[1]

ITERi reaktori põhikomponendid on magnetid, vaakumkamber, vaakumkambri siseseina kate, jahutusvesi, divertor ning krüostaat. Tuumasünteesi kütusena hakatakse kasutama deuteeriumit (D) ja tritiumit (T), mille plasmat saab hoida reaktori seintega kokku puutumast magnetite abil. Vaakumkamber, milles tuumareaktsioon toimub, tagab esmase kaitse kiirguse eest ning hoiab sobivat gaasikeskkonda ja rõhku. Kambri siseseina kate, mis koosneb katemoodulitest, säästab tokamaki teisi komponente liigse kuumuse ja kõrge energiaga neutronite eest. Nende neutronite kineetiline energia muundub kattes soojusenergiaks, mille temperatuuri vähendamiseks kasutatakse jahutusvett. Vaakumkambri põhjas asetseb divertor, mille eesmärk on reaktsiooni käigus tekkinud heeliumi, reaktori seintest plasmasse jõudnud saaste ja kuumuse kontrollitud väljastamine vaakumkambrist. Selle konstrueerimiseks on valitud volfram (W) ehk kõrgeima sulamistemperatuuriga metall, kuna divertor peab suutma taluda suhteliselt kõrgeid temperatuure ja vastu pidama ioonpommitusele. Eelnevalt kirjeldatud komponente ümbritseb krüostaat, mis on vajalik madala temperatuuri jaoks.[1]

Divertor ja vaakumkambri siseseina kate on otseses kontaktis plasma kuumusega. Erinevalt divertorist, kavatakse katte esimeses kihis kasutada kerge elementi, berülliumit (Be), mille aatomid ja ioonid ei riku plasmaerosiooni tõttu põhiplasmasse (D+T) sattumisel põhiplasma parameetreid nii palju kui raskete elementide (W) omad.[6]

Suurprojekti läbiviimiseks on oluline saada tuumaenergia tootmise litsents – tuumasünteesil kasutatav kütus T on radioaktiivne vesiniku (H) isotoop, mille kogused on ohutusstandarditega piiratud, sealhulgas ka tokamaki siseseintele ladestunud T hulk. Oluline on jälgida, kui palju

tritiumist ladestub seadme seintesse ja divertorile. Ladestumise mõõtmiseks on pakutud välja plasma spektroskoopia meetodi kasutamine.[1]

## 1.2 Laserindutseeritud plasma spektroskoopia

LIBS või ka LIPS (*laser-induced plasma spectroscopy*, eesti keeles laserindutseeritud plasma spektroskoopia) on analüüsimismeetod, kus laserivälgetega tekitatakse katseobjekti pinnal lühiajaliselt kõrge temperatuur, mis aurustab osa uuritava objekti pinnast ning muudab selle plasmaks. Iga laserivälge ehk -impulss, mille energia on tavaliselt kümneid kuni sadu mJ ja kestust varieeritakse kümnetest pikosekunditest kuni kümne nanosekundini, koondatakse läätse abil katseobjektile. Moodustunud plasmas emiteerivad uuritavalt objektilt eraldunud ergastatud aatomid ja ioonid kiirgust, millest osa juhitakse spektromeetrisse. Spektromeetrist väljuv spekter langeb ICCD (*Intensified Charge Coupled Device*) ehk võimendusega CCD sensorile, mis on ühendatud arvutiga. Võimenduse tõttu on võimalik registreerida ka väga nõrku signaale. Sensori registreerimise ajalise akna pikkuse ja viiteaja saab valida kümnetes kuni sadades nanosekundites, mis võimaldab jäädvustada lühikese elueaga (umbes kuni 10  $\mu$ s ja veel lühem vaakumis) plasmatomu kiirguse ajaliskäiku. Registreeritud kiirguse spekter kuvatakse arvutiekraanil, kus on näha ergastatud aatomite-ioonide ergastatud seisundite kiirguse intensiivsused, mis iseloomustavad katseobjekti koostist.[4]

Tüüpiliselt mõõdetakse mitme laservälke järgsed spektrid seeriana, et saada informatsiooni uuritava objekti pinnakihtide koostise kohta ehk nn sügavusprofiil, kuna iga laservälge eemaldab objektilt õhukese kihi. LIBS meetodil on võimalik uurida gaaside, aerosoolide, vedelike ja ka tahkiste koostisosi ilma, et katsekehaga peaks olema otsene kontakt. Lisaks sellele pole mõõtmiste jaoks vaja praktiliselt mingisugust objekti ettevalmistust.[4]

LIBS meetodi kasutamine sobib hästi objekti elementkoostise määramiseks, kuid kvantitatiivset informatsiooni tuvastada on keerulisem [5]. Elementide kontsentratsioonide määramine spektrijoonte intensiivsusest pole ilma eelnevalt läbi viidud kalibratsioonita võimalik. See tuleneb sellest, et LIBS-i puhul ei sõltu spektrijoonte intensiivsused ainult uuritava objekti elementide kontsentratsioonist, vaid ka plasma parameetritest, mis omakorda on mõjutatud uuritava materjali kõvadusest, laserimpulsi neelduvusest jne, ning õigete tulemuste saamiseks tuleb läbi viia



ajakulukas kalibratsioon. See-eest on välja töötatud kalibratsioonivaba laserindutseeritud plasma spektroskoopia (CF-LIBS – *calibration-free* LIBS), mille kasutamine objekti koostise kvantitatiivsel analüüsil ei nõua eelnevat kalibreerimist.[7]

### 1.3 Kalibratsioonivaba laserindutseeritud plasma spektroskoopia

Kalibratsioonivaba LIBS meetodi loomise käigus püstitati hüpotees, et plasma parameetreid saab välja arvutada LIBS-i abil leitud spektri analüüsil, kuid selle meetodi korrektne kasutamine nõuab järgnevate eelduste täitmist:

- plasma koostis on sama uurimisobjekti koostisega,
- plasma on vaatlemise hetkel ja asukohas lokaalses termodünaamilises tasakaalus (LTT-s),
- plasma on ruumiliselt homogeenne,
- arvutuste tegemisel kasutatud spektrijooned on optiliselt õhukesed, mistõttu võib joonte omaneeldumise arvutamisel arvestamata jätta.

CF-LIBS meetodi korrektseks kasutamiseks peab teadma plasma temperatuuri, plasma elektrontihedust ja kõigi katseobjekti koostise (aatomite/ioonide) spektraaljoonte intensiivsusi.[7, 8, 9]

### 1.4 CF-LIBS meetodil plasma kontsentratsioonide määramine

Eelnevalt nimetatud tingimuste täitmisel avaldub lainepikkusele  $\lambda$  vastava spektrijoone intensiivsus järgnevalt:

$$I_{\lambda}^{ki} = F C_S A_{ki} \frac{g_k}{U_S(T)} e^{-\left(\frac{E_k}{k_B T}\right)}. \quad (1)$$

Siin on  $F$  konstant, mille peab leidma eksperimentaalselt ja mis iseloomustab mõõtesüsteemi,  $C_S$  on kiirgavate osakeste (neutraalsete aatomite, edaspidi neutraalide, või ionide) kontsentratsioon,  $A_{ki}$  on Einsteini koefitsient ehk ülemineku toimumise tõenäosus nivooilt  $k$  nivoole  $i$ . Ülemist nivood  $k$  iseloomustavad ka  $g_k$  ja  $E_k$ , mis on vastavalt selle nivoo statistiline

kaal ja energia.  $k_B$  on Boltzmanni konstant,  $T$  on plasma temperatuur ning  $U_S(T)$  on kiirgavate osakeste statistiline summa temperatuuril  $T$ . [5, 9]

Valemi 1 mõlema poole logaritmime tulemuseks saame valemi

$$\ln \frac{I_\lambda^{\text{ki}}}{A_{\text{ki}} g_k} = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln \frac{F C_s}{U_S(T)}. \quad (2)$$

Valemit 2 saab esitada lineaarse funktsioonina  $y = ax + b$ . Sel juhul on

$$y = \ln \frac{I_\lambda^{\text{ki}}}{A_{\text{ki}} g_k}, \quad (3)$$

$$x = E_k, \quad (4)$$

$$a = -\frac{1}{k_B T}, \quad (5)$$

$$b = \ln \frac{F C_s}{U_S(T)}. \quad (6)$$

Sõltuvuse  $y = f(x)$  saab rakendada kõikidele elemendi aatomitele või ioonidele. Tulemus on sirge graafik, mida kutsutakse Boltzmanni diagrammiks. Kiirgavatele osakestele saab joonestada neid läbiva sirge, mille tõusust saab avaldada plasma temperatuuri ning algordinaadist nende osakeste kontsentratsiooni. [5, 9]

Statistilise summa  $U_S(T)$  väärtus leitakse valemiga

$$U_S(T) = \sum g_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}. \quad (7)$$

Elementide kontsentratsioone saab määrata valemiga

$$C_S = \frac{1}{F} U_S(T) e^b, \quad (8)$$

mille jaoks tuleb kõigepealt avaldada  $F$ . Kõikide katseobjekti elementide koguste summa on võrdne ühega, mistõttu saame leida otsitava konstandi valemist

$$\sum C_S = \frac{1}{F} \sum U_S(T) e^b = 1. [9] \quad (9)$$

Kuna plasma peab olema LTT-s, tuleb täita LTT tarvilik tingimus ehk McWhirteri kriteerium:

$$n_e(\text{cm}^{-3}) > 1.6 \cdot 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3, \quad (10)$$

kus  $n_e$  on elektronide tihedus ja  $\Delta E$  on suurim ergastusenergia nivoo, millelt kiirgus lähtub. Arvestama peab ka asjaoluga, et kuigi McWhirteri kriteeriumi täitmine on LTT jaoks tarvilik, ei ole see tingimus piisav. [8, 10] Plasma elektronide tiheduse arvutamiseks peab leidma mõõdetud spektri lainepikkusel 656,28 nm leiduva H joone (tähistatakse  $H_\alpha$ ) täislaiuse poolalal ehk FWHA (*Full Width Half Area*). Elektronide tihedus ja FWHA on omavahel seotud valemiga

$$FWHA(\text{nm}) = 0,549 \left( \frac{n_e}{10^{23} \text{m}^{-3}} \right)^{0,67965}. [11] \quad (11)$$

LTT kriteeriumi täitmisel saab leida elemendi ioonide ja neutraalide suhte Saha-Boltzmanni valemist (12), mille abil saab kõikide kiirgavate osakeste kontsentratsioone leida. Seda saab kasutada juhul, kui eksperimendi käigus on tuvastatud näiteks elemendi neutraalid, aga mitte sama elemendi ioonid.

$$\frac{n_{\text{ioon}}}{n_{\text{neutraal}}} = \frac{1}{n_e} \frac{2U_{\text{ioon}}(T)}{U_{\text{neutraal}}(T)} e^{-\frac{E_{\text{ioon}}}{k_B T}} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3}, \quad (12)$$

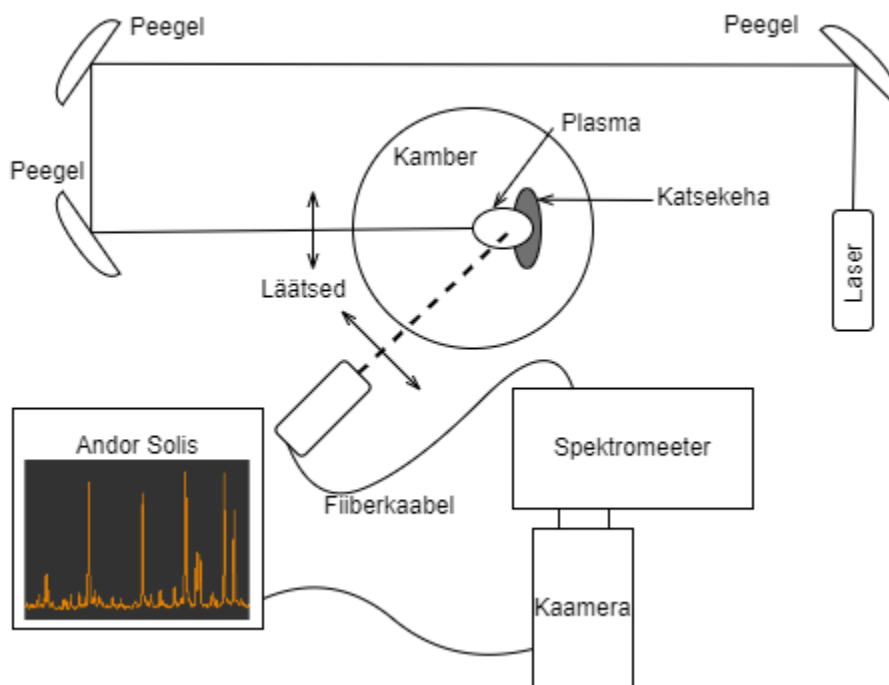
kus  $\frac{n_{\text{ioon}}}{n_{\text{neutraal}}}$  vastab plasma ionide ja neutraalide suhtele,  $E_{\text{ioon}}$  on ionisatsioonienergia,  $m_e$  on elektroni mass ja  $h$  on Plancki konstant.[9]

Välja toodud valemitega saab CF-LIBS meetodil plasma elementide kontsentratsioone määrata. LTT tarviliku kriteeriumi täitmisest/mittetäitmisest võib järeldada arvutatud koguste usaldatavuse.

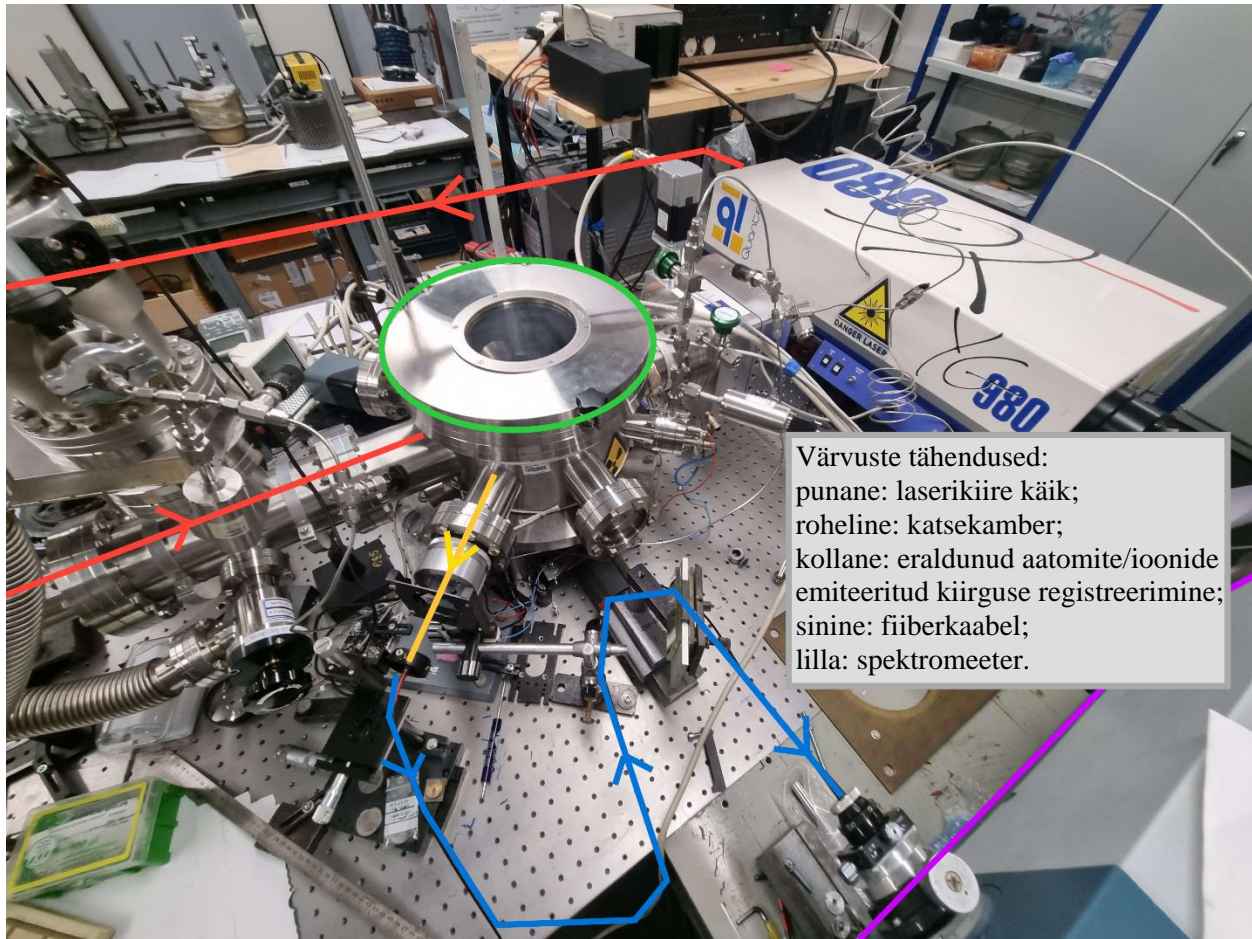
## 2 Eksperimendi kirjeldus

### 2.1 Katseskeem ja -parameetrid

Eksperiment viidi läbi katseskeemiga, mille töövahendid olid Quantel YG981C Nd:YAG väikelaser lainepikkusel 532 nm, välke kestus 9 ns, laserikiirgust suunavad peeglid, läätsed, fiiberkaabel, MDR-23 spektromeeter, võimendusega CCD kaamera (mudel Andor iStar340T) ning katsekamber, kuhu katseobjekte paigutati.



Joonis 1. Katseskeemi joonis.



*Joonis 2. Foto katseskeemist. Selgitav informatsioon on joonisel kirjas. Pildil ei ole tähistatud peegleid ega läätseid ning osad seadme komponendid ei mahtunud pildile, mistõttu ei ole näha tervet laserkiire käiku.*

Mõõtmistel täideti katsekamber argooniga (Ar). Laserkiirgus koondati läätse abil märklauale ehk katseobjektile 0,8 mm läbimõõduga laiguks, mis andis märklaua pinnal energiatiheduse  $20 \text{ J/cm}^2$ . Töö käigus varieeriti spektrite registreerimise viiteaega ja ajalise akna ulatust, kiirgust koguva fiiberkaabli asukohta plasma suhtes ja ka spektraalakna lainepikkuste piirkonda. Mõõtmised viidi läbi rõhul 2 Torri, viiteaegade ja ajaliste akendega vastavalt 300 ns ja 500 ns, 1000 ns ja 1000 ns ning 4000 ns ja 4000 ns, kiirgust koguva fiibri asukoht katseobjektist oli  $45^\circ$  nurga all ja registreeris plasmakiirgust katseobjektist 0,375/0,925/1,525 mm kaugusel ning registreeritavate spektraalakende laiused olid 20 nm keskmiste lainepikkustega 390 või 654 nm.

Analüüsimisel kasutati uuritavate objektide andmeid viiteajaga 300 ns ja ajalise aknaga 500 ns, välja arvatud deuteriumit sisaldava katseobjekti puhul. D-ga katsekeha koostise analüüsimisel oli

oluline eristada spektris üksteisele lähedastikku asuvat D ja H joont, mida saab täpsemini teha 1000 ns viiteaja ja 1000 ns ajalise aknaga mõõtmiste andmete töötlemisel. Viiteajaga 4000 ns ja ajalise aknaga 4000 ns saadud andmeid kasutati vaid joonte tuvastamiseks. Erinevad spektrite lainepikkuste piirkonnad valiti selleks, et näha lühematel lainepikkustel (390 nm ümbruses) W ja Al jooni ning pikematel lainepikkustel (654 nm ümbruses) kergesti äratuntavat  $H_{\alpha}$  joont ning tema lähedal olevat  $D_{\alpha}$  joont. Kaugus katseobjektist mõjutas seda, millise plasmapiilve piirkonnast kiirgus fiiberkaablisse jõudis.

Töös kasutatud kaamera sensori maatriks koosnes 2048 x 512 pikslist. Iga piksli suurus oli 13,5  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Töö käik

Katsete käigus kasutusel oleva välkelaseri välgete sagedus oli 1 Hz ning välke energia 100 mJ. Töös kasutatud kaamera sensori temperatuur oli  $-25^{\circ}\text{C}$ . Uuritud objektid asetati vaakumkambrisse, milles viidi rõhk õlirotatsioonpumba abil kõigepealt  $10^{-3}$  Torrini ja seejärel täideti argooniga, kuni oli saavutatud soovitud kambri rõhk.

Katseobjekti liigutamiseks kasutati samm-mootorit, et iga uus mõõtmine toimuks värskel/uuel pinna piirkonnal. Lisaks eksperimendi käigus kasutatud välkelaserile oli abiks justeerimislaser, millega tehti kindlaks laserivälgete tabamise asukoht katseobjekti pinnal.

Kaamera sünkroniseeriti välkelaseri impulssidega, et tagada peale igat välget õigeaegne kiirguse spektri mõõtmine. Kaamera oli ühendatud lauarvutiga, kuhu oli installeeritud Andor Solise programm (kaamera juhtimistarkvara), kus jäädvustati mõõdetud spektreid ning viidi neid edasise töötamise jaoks ASCII formaati.

Enne mõõtmist valiti spektromeetrist väljuva kiirguse huvipakkuv piirkond. Selekteeritud spektraalvahemikus kiirgus langes kaamera sensorile ning seejärel kuvati registreeritud spekter arvutiekraanil. Spektripunktide x-telje väärtused olid sensori piksliridade järjenumbrid (1-2048) ning y-telje väärtused olid iga pikslirea (512 piksli) registreeritud lugemid. See tähendab, et igale pikslite rea järjenumbrile vastab mingisugune spektri lainepikkus x. Vertikaaltelje lugem (*Counts*)

sõltus nii pikslitele langenud footonite arvust, kaamera võimendusest kui ka süsteemi spektraalsest tundlikkusest ning sellest oli maha arvestatud taustvalgus (*Bg Corrected*).

Spektrid registreeriti seeriatena, mis tähendab, et igat mõõtmist saab iseloomustada kahemõõtmelise maatriksina, mille igale reale vastavad eelnevalt mainitud spektripunktid. Maatriksi ridade arv oli määratud ühes mõõtepunktis kasutatud laservälgete arvuga 40 (mõõtmiste kineetilise seeria), sest peale 40. laserivälget võis kindel olla, et enam ei registreeritud uuritavate elementide, vaid proovikeha alusmaterjali (Mo) spektrit. Analüüsimiseks valiti mõõdetud seeriast sobivad spektrid, kus ei olnud näha pinnale ladestunud mustusest ega alusmaterjalist tingitud segavaid spektrijooni.

### **2.3 Katseobjektid**

Katseobjektid olid 30 mm diameetriga molübdeenist alusele kantud 2 mikromeetrised vaakuumkaar meetodil sadestatud volframi ja alumiiniumi segude katted. Eksperimendis kasutati nelja objekti, mis erinesid W ja Al aatomprotsentide poolest ning ühele oli lisatud ka  $>1$  aatomprotsendi ulatuses deuteeriumit: 1. 60% W ja 40% Al, 2. 90% W ja 10% Al, 3. 95% W ja 5% Al, 4. 80% W, 20% Al ja  $>1\%$  D. Edaspidi viitan neile vastavalt 60W/40Al, 90W/10Al, 95W/5Al ja 80W/20Al/D. Katseobjektide eeldatavad elementide kontsentratsioonid pole aga alternatiivsete meetoditega kontrollitud, mistõttu võivad nende tegelikud W, Al ja D kogused olla nimetatust erinevad.

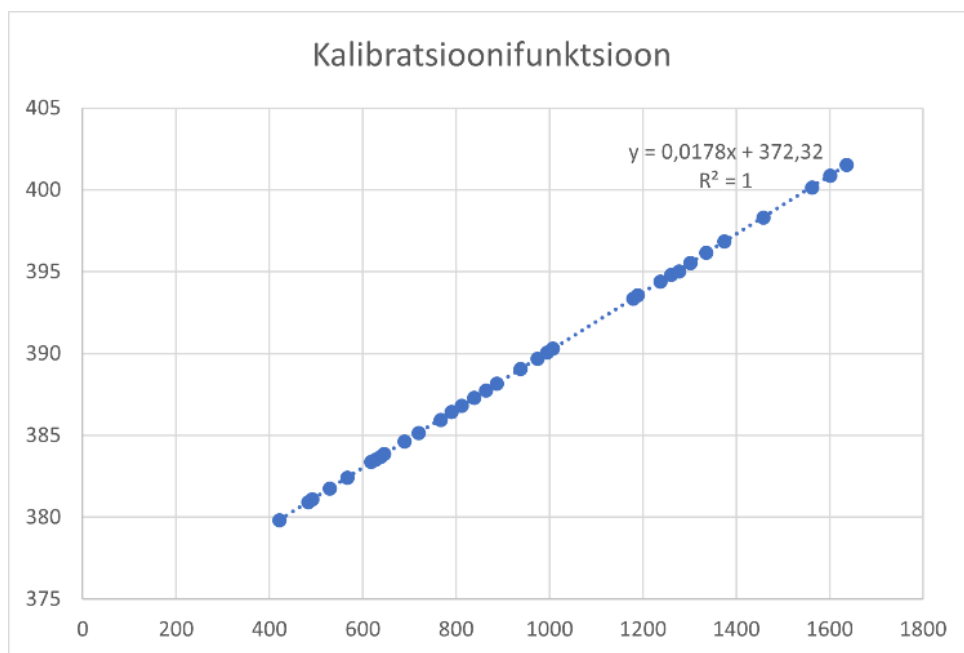
Katseobjektide koostiselemendid on valitud ITER-i siseseinte ja divertori plaanipäraste koostiselementide W ja Be ning tuumasünteesi kütuse koostiselemendi D järgi. Be on inimese tervisele kahjulik, mistõttu on selles töös kasutatud katseobjektidesse Be asemel lisatud sarnaste keemiliste omadustega Al.



### 3 Mõõtmisandmete analüüs ja tulemused

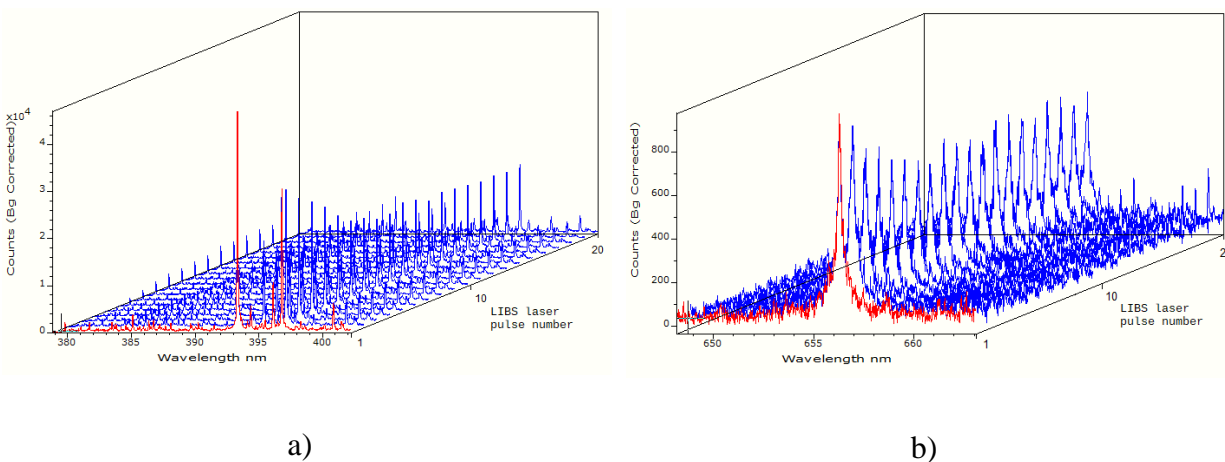
Mõõtmistulemuste analüüsimiseks kasutati Andor Solise tarkvara spektrite registreerimiseks ja esialgseks analüüsiks, NISTi (NIST – *National Institute of Standards and Technology*) andmebaasi spektrijoonte kohta käiva informatsiooni saamiseks [12] ja Microsoft Exceli tabelarvutustarkvara. ASCII formaadis failid sisestati Excelisse ning andmetega tehti vajalik töötlus. Järgnev tekst käib iga analüüsitud spektri kohta.

Kõigepealt oli vaja leida spektri x-telje väärtustele kalibratsioonifunktsioon, et spektrijooned asuksid lainepikkustega määratletud horisontaalteljel. Kalibratsioonifunktsiooniks valiti lineaarne sõltuvus sensori pikslite järjenumbrist ja lainepikkuse vahel.



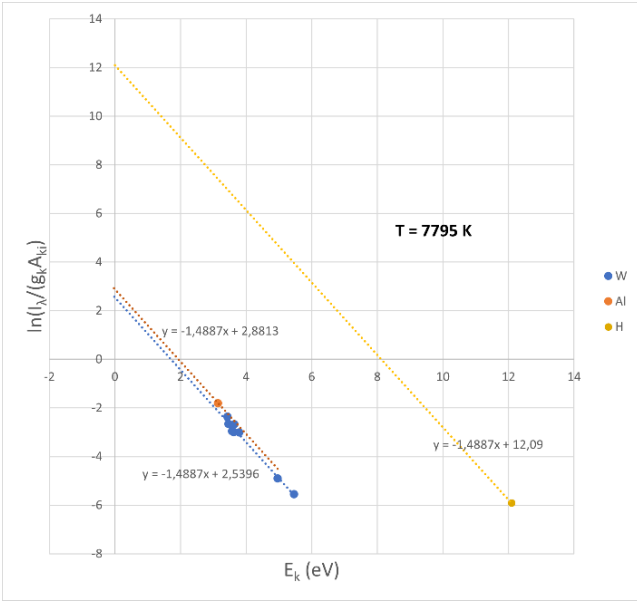
Joonis 3. Kalibratsioonifunktsioon spektri lainepikkuste vahemikus 379,83-401,52 nm. Joonisel on x-teljel pikslite järjekorra number ja y-teljel lainepikkus (nm). Samas spektraalvahemikus kehtib sama kalibratsioon. Erinevates vahemikes erineb algordinaat, kuid võib mõnevõrra erineda ka tõus. Punktide tähistavad spektrilt tuvastatud jooni, mille pikslite järjenumbrile vastav lainepikkus leiti NIST andmebaasist.

Spektri horisontaaltelje kalibreerimise käigus tuvastati kõik spektrijooned, mida plasma elementide kontsentratsioonide määramiseks vaja läheb. Joonisel 4 on esitatud ühe katsekeha spektrid 390 nm ja 654 nm lainepikkuse ümbruse piirkonnas, kui rõhk oli 2 Torri ning viiteaeg ja registreerimisakna pikkus olid vastavalt 300 ns ja 500 ns.

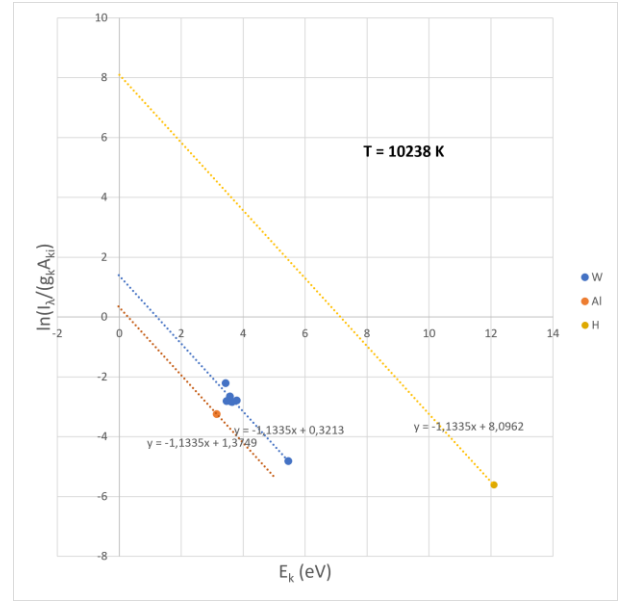


*Joonis 4. Katseobjekti 60W/40Al spektrid a) 390 nm ja b) 654 nm lainepikkuse ümbruses peale kalibreerimist. Mõõtmised on tehtud rõhul 2 Torri, viiteajaga 300 ns ning registreerimisakna pikkusega 500 ns. Diagrammidele on selguse huvides jäetud nähtavaks esimese 20 laserivälke järgsed kiirgusespektrid.*

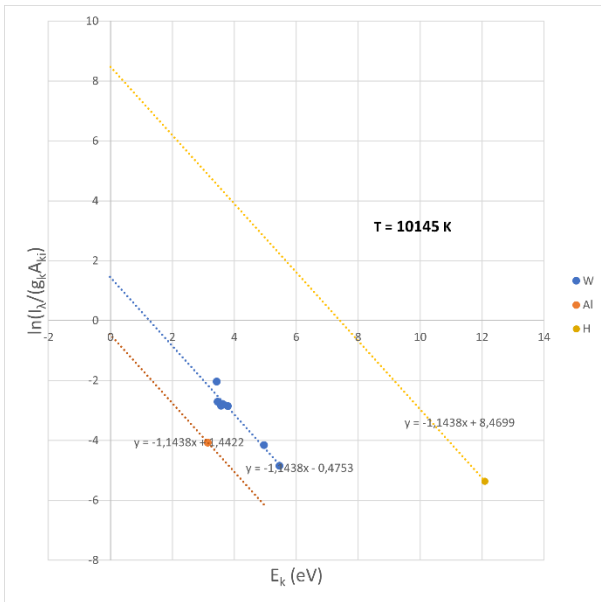
Järgmisena leiti tuvastatud joonte intensiivsused, spektrijoonetele vastavate ergastatud aatomite/ioonide  $A_{ki}g_k$  ja  $E_k$  väärtused, mille sisestamisel valemitesse (3) ja (4) saadi punktid Boltzmanni diagrammi joonestamiseks. Seda protsessi oli võimalik läbi viia vaid spektrijoonetega, millele vastavate ergastatud osakeste Einsteini koefitsiendid olid teada. W jooni tuvastati kõige rohkem, mistõttu avaldati plasma temperatuur valemiga (5) W neutraalide Boltzmanni sirge tõusu järgi. Al ja H jooni ei olnud sirge tõusu määramiseks piisavalt palju. Seega joonestati Al ja H neutraalide Boltzmanni sirged W sirge tõusuga. Deuteeriumit sisaldava objekti puhul korrati sama tegevust D sirge joonestamisel. Kõigi nelja uuritava objekti Boltzmanni sirged on näha joonisel 5, kus on välja toodud ka W neutraalide sirge abil määratud plasma temperatuur.



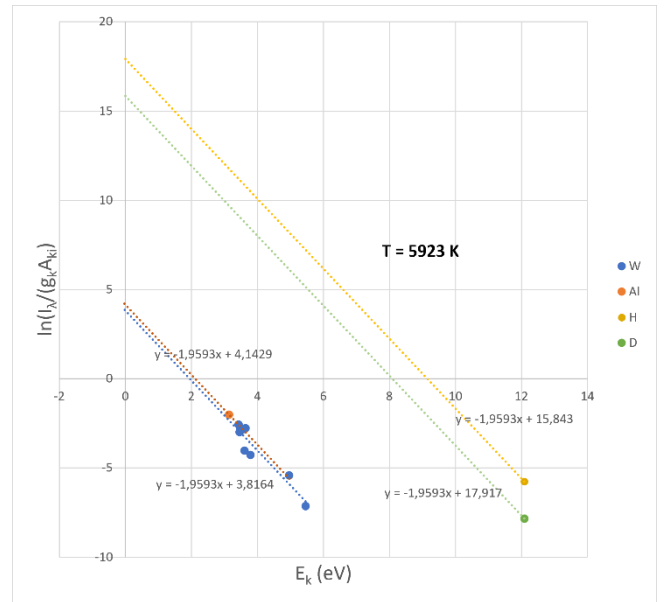
a)



b)



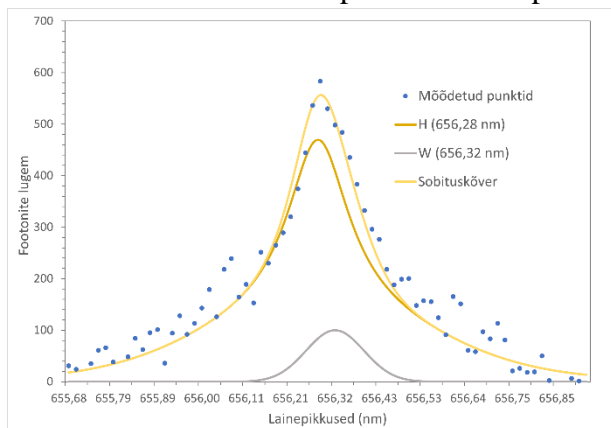
c)



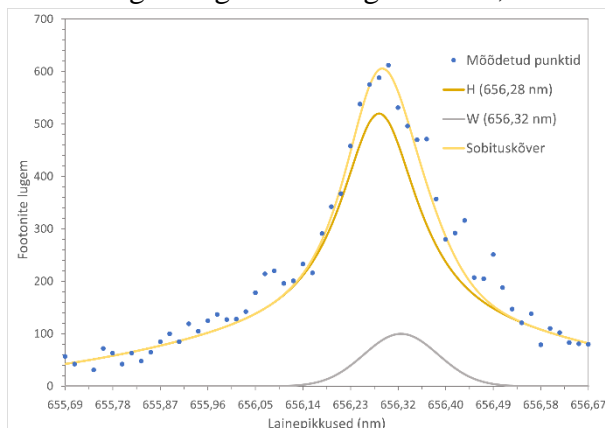
d)

Joonis 5. Boltzmanni diagrammid katseobjektide a) 60W/40Al, b) 90W/10Al, c) 95W/5Al ja d) 80W/20Al/D ergastatud W, Al, H ja D neutraalide punktidega. Katsetingimused a), b) ja c) jaoks: rõhk 2 Torri, viide 300 ns, aken 500 ns; d) jaoks: rõhk 2 Torri, viide 1000 ns, aken 1000 ns. Iga elemendi neutraali iseloomustab oma sirge, mis joonestati W neutraalide sirge tõusu järgi. Samast tõusust arvatati ka T väärtus.

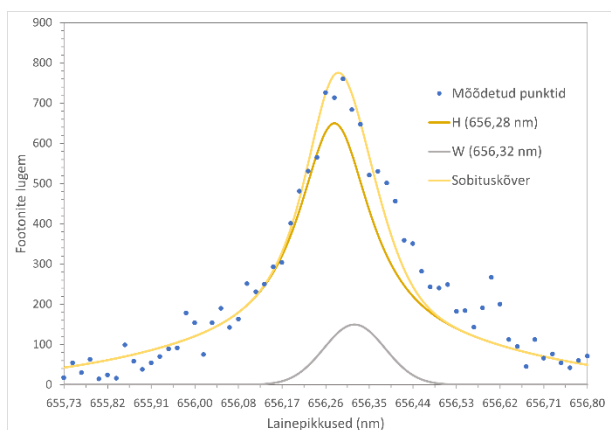
LTT kontrollimiseks leiti iga katseobjekti  $H_\alpha$  joone FWHM väärtus ühikutes nm. Selle jaoks sobitati eksperimentaalselt mõõdetud punktidele sobituskõver, mille komponendid olid  $H_\alpha$  joon ja tema ümbruses asetsev W neutraali joon (lainepikkusel 656,32 nm) ning katsekeha 80W/20Al/D puhul ka  $D_\alpha$  joon.  $H_\alpha$  ja  $D_\alpha$  joon lähendati Voigt profiilidega. W joon lähendati Gaussi profiiliga, mille laius on määratud spektromeetri aparaatfunktsiooniga ning see on ligikaudu 0,065 nm.



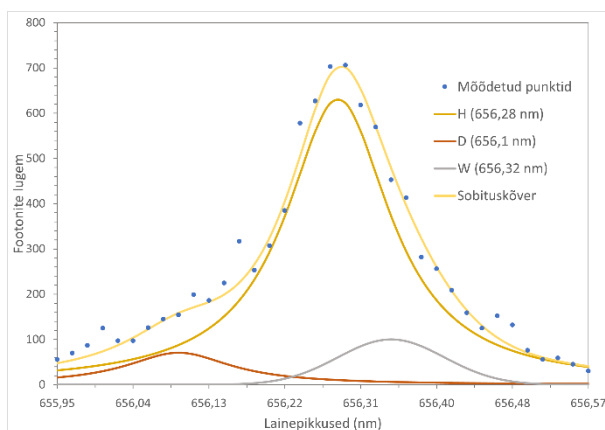
a)



b)



c)



d)

Gaussi profiiliga.

Joonis 6. Eksperimentaalsed andmepunktid  $H_\alpha$  joone ümbruses ja nendele vastavad sobituskõverad katseobjektidel a) 60W/40Al, b) 90W/10Al, c) 95W/5Al ja d) 80W/20Al/D. Mõõtepunktid on saadud rõhul 2 Torri. Katsetingimused a), b) ja c) jaoks: viide 300 ns, aken 500 ns; d) jaoks: viide 1000 ns, aken 1000 ns.

$H_\alpha$  joone FWHM väärtustega arvutati plasma elektronide tihedus kasutades valemit (11). Leitud tulemused on esitatud tabelis 1.

Valemiga (10) kontrolliti, kas LTT eelduse jaoks tarvilik McWhirteri kriteerium on täidetud. Selleks oli vaja lisaks plasma temperatuurile leida ka  $\Delta E$  väärtus iga katseobjekti jaoks. Kuna 60W/40Al, 90W/10Al ja 95W/5Al koostiselemendid on W ja Al, siis nende jaoks on  $\Delta E = 3,25$  eV W joone järgi. 80W/20Al/D puhul pidi D olemasolul arvestama ka D-ga, mille jaoks saadi, et  $\Delta E = 10,2$  eV D joone järgi. Kriteerium oli täidetud metallide (W ja Al) jaoks, kuid H ja D jaoks oli arvutatud elektronide tihedus LTT tagamiseks liiga väike.

Katseobjekt	Elektronide tihedus $n_e (\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3})$	Kriteeriumi täitmiseks vajalik elektronide tihedus ( $\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
60W/40Al	2,99	0,487
90W/10Al	2,49	0,558
95W/5Al	2,37	0,555
80W/20Al/D	1,46	W/Al jaoks 0,424 ja H/D jaoks 13,0

*Tabel 1. Plasma elektronide tihedused ja McWhirteri kriteeriumi täitmiseks vajalikud tihedused.*

Deuteeriumit sisaldava katseobjekti puhul ei olnud kriteerium H ja D jaoks täidetud, kuid sellegipoolest arvutati kõigi katsekehade elementide kontsentratsioonid. Valemite (7), (8), (9) ja (12) abil avaldati konstant  $F$  ja seejärel leiti iga elemendi aatomprotsent. Saadud tulemused on esitatud tabelis 2.

<b>Katseobjekt</b>	<b>Arvutatud kontsentratsioonid</b>	<b>Nominaalsed kontsentratsioonid</b>
60W/40A1	W: 59%; Al: 41%	W: 60%; Al: 40%
90W/10A1	W: 94%; Al: 6%	W: 90%; Al: 10%
95W/5A1	W: 97%; Al: 3%	W: 95%; Al: 5%
80W/20A1/D	W: 85,4%; Al: 14,4%; D: 0,2%	W: 80%; Al: 20%; D: >1%

*Tabel 2. Uuritavate objektide CF-LIBS meetodil saadud kontsentratsioonid ja nende valmistaja poolt esitatud elementide kontsentratsioonid.*

## 4 Tulemuste arutelu

Eksperimendi tulemustest saab järeldada, et CF-LIBS meetod võimaldas suurusjärgu täpsusega katseobjektide koostiselementide kontsentratsioone määrata ja et metallide leitud kogused olid täpsemad kui D kogus. Deuteeriumit sisaldava uurimisobjekti 80W/20Al/D koostiselementide arvutatud kontsentratsioonid olid kõige ebatäpsemad.

Põhjuseid, miks tulemused erinesid tegelikest koostiselementide kontsentratsioonidest, on mitmeid. Esiteks, katseobjektide tegelikud koostiselementide kontsentratsioonid ei olnud kontrollitud. See tähendab, et arvutatud ja tegelike väärtuste võrdlemisel ei tea, kas erinevus on päriselt suurem või väiksem. Teiseks, Boltzmanni diagrammil oli kõige täpsemini määratud W neutraalide sirge, mida teiste osakeste puhul teha ei saanud, kuna nende jooni, mille jaoks oli ka Einsteini koefitsient määratud, ei tuvastatud piisavalt palju. Al, H ja D Boltzmanni sirgete asukohad olenesid vaid ühest tuvastatud spektrijoone punktist, kuid rohkemate punktidega oleks olnud võimalik joonestada täpsema algordinaadiga graafik ja seega leida ka täpsemad kontsentratsioonid. Kolmandaks, Boltzmanni diagrammi y-väärtused arvutati spektrijoonte intensiivsustest, mis võisid olla omaneeldumise tõttu tegelikkusest väiksemad ning potentsiaalselt mõjustasid lõpptulemusi [7]. Kõige suurem oli nimetatud mõju eeldatavalt kasutatud Al joonte jaoks.

Plasma LTT tingimus oli täidetud katseobjektide 60W/40Al, 90W/10Al ja 95W/5Al puhul, aga mitte 80W/20Al/D puhul vesiniku ja deuteeriumi jaoks. Sama probleem on esinenud ka teistes töödes, näiteks [13], kus eksperiment viidi läbi madalamal rõhul ( $10^{-4}$  Pa  $\approx 7,5^{-5}$  Torr) kui selles töös ning viiteajad ja mõõtmisakna pikkused olid vastavalt 4.25 ja 1  $\mu$ s. Kuna deuteeriumi jaoks ei olnud plasma LTT tingimus täidetud, siis CF-LIBS meetodil määratud vesiniku isotoobi kogus ei ole usaldusväärne ning kasutatud meetoodika ei ole sobilik.

## Kokkuvõte

Töö käigus analüüsiti nelja katseobjekti koostist kalibratsioonivaba laserindutseeritud plasma spektroskoopia (CF-LIBS) meetodil. Katseobjektid olid 30 mm diameetriga molübdeenist alusele sadestatud 2 mikromeetrised volframi ja alumiiniumi segude katted, millest ühele oli lisatud ka >1% ulatuses deuteeriumit. Katseobjektide koostised olid: 1. 60% W, 40% Al, 2. 90% W, 10% Al, 3. 95% W, 5% Al, 4. 80% W, 20% Al, >1% D. Töö eesmärk oli eksperimendis kasutatud katsekehade kvantitatiivne koostise arvutamine CF-LIBS meetodil ning meetodi sobivuse hindamine vesiniku isotoobi koguse määramisel.

Mõõtmiste jaoks asetati uuritavad objektid argooniga täidetud katsekambrisse, mille rõhk oli 2 Torri. Katseobjektide laserindutseeritud plasma kiirguse spektrit mõõdeti kahes huvipakkuvas lainepikkuste piirkonnas: 390 ja 654 nm ümbruses. Lühematel lainepikkustel oli näha W ja Al jooni ning pikematel lainepikkustel  $H_\alpha$  ja tema lähedal olevat  $D_\alpha$  joont. CF-LIBS meetodi kasutamiseks pidi määrama plasma temperatuuri, plasma elektronide tiheduse ja kõigi katseobjekti koostise spektrijoonte intensiivsused ning õigete tulemuste saamiseks peab olema täidetud plasma LTT kriteerium.

Tulemuste analüüsimiseks kasutati Boltzmanni diagrammi, mille koordinaatteljestikku saab lisada tuvastatud spektrijooni iseloomustavaid punkte. Diagrammi x-telje väärtuse annab spektrijoone ülemine energianivoo ning y-telje väärtus sõltub spektrijoone intensiivsusest. Kui osakeste (nt W neutraalide) spektrijooni tähistavaid õigesti mõõdetud punkte on vähemalt kaks, saab neile sobitada sirge graafiku, mille tõusust avaldatakse plasma temperatuur  $T$ . Iga katseobjekti plasma temperatuuriks saadi (eelnevalt nimetatud järjekorras): 1. 7795 K, 2. 10238 K, 3. 10145 K, 4. 5923 K.

Plasma elektronide tiheduse määramiseks arvutati lainepikkusel 656,28 nm leiduva  $H_\alpha$  spektrijoone FWHM. Seejärel hinnati, kas leitud elektronide tihedus on suurem, kui LTT kriteeriumi täitmiseks vajalik elektronide tihedus. Leiti, et kriteerium oli täidetud kõigi katseobjektide puhul, välja arvatud 80W/20Al/D.



Viimaks leiti iga uuritava objekti koostiselementide aatomprotsendid. Arvutuste tulemuste põhjal oli 60W/40Al koostis 59% W ja 41% Al. 90W/10Al koostis 94% W ja 6% Al. 95W/5Al koostis 97% W ja 3% Al. 80W/20Al/D koostis 85,4% W, 14,4% Al ja 0,2% D.

Saadud kontsentratsioonidest järeldati, et metallide (W ja Al) koguseid saab CF-LIBS meetodil täpsemalt määrata, kui deuteriumi kogust. Lisaks sellele näitas tulemuste analüüs, et vesiniku isotoopide kontsentratsioone ei saa CF-LIBS meetodil täpselt määrata LTT tarviliku kriteeriumi täitmata jätmise tõttu.

## Kirjanduse loetelu

- [1] ITER'i kodulehekülj (2022), <https://www.iter.org/> Vaadatud: 05.05.2023
- [2] T. Kändler, „Väike päike Prantsusmaal,“ *Diplomaatia* (2006), <https://diplomaatia.ee/vaike-paike-prantsusmaal/>
- [3] J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte, Th. Loarer, G. Counsell, R. Neu, V. Philipps, S. Brezinsek, M. Lehnen, P. Coad, Ch. Grisolia, K. Schmid, K. Krieger, A. Kallenbach, B. Lipschultz, R. Doerner, R. Causey, V. Alimov, W. Shu, O. Ogorodnikova, A. Kirschner, G. Federici, A. Kukushkin, „Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER,“ *Journal of Nuclear Materials*, kd 390-391, lk 1-9 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.037>
- [4] D. A. Cremers, ja L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (John Wiley & Sons Ltd, England, 2006)
- [5] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschim, S. Rastelli, A. Salvetti, ja E. Tognoni, „New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy“, *Applied Spectroscopy*, kd 53-8, lk 960-961 (1999)
- [6] J. Linke, J. Du, T. Loewenhoff, G. Pintsuk, B. Spilker, I. Steudel, M. Wirtz, „Challenges for plasma-facing components in nuclear fusion,“ *Matter and Radiation at Extremes*, kd 4 (5), 056201 (2019), <https://doi.org/10.1063/1.5090100>
- [7] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, ja V. Palleschi, „Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art,“ *Spectrochimica Acta Part B*, kd 65, lk 1-14, 0584-8547 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.006>
- [8] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, „Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion,“ *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, kd 65, lk 86-95, 0584-8547 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.005>
- [9] Z. Ning, O. Tianxue, W. Meng, L. Zhanjian, L. Chao, Q. Yuzhi, Li. Jiaming, Y. Huan, Z. Nan, Z. Qingmao, „A Brief Review of Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,“ *Frontiers in Physics*, kd 10, 2296-424X (2022), <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.887171>
- [10] R.W.P. McWhirter, kogumikus *Plasma Diagnostic Techniques*, R. H. Huddleston ja S. L. Leonard, eds. (Academic, New York, 1965), lk 201-264, ptk 5

- [11] M. A. Gigosos, M. Á. González, V. Cardeñoso, „Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics,“ *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, kd 58 (8), lk 1489-1504, 0584-8547 (2003), [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00097-1)
- [12] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader [jt](#), „NIST Atomic Spectra Database,“ *National Institute of Standards and Technology*, <https://doi.org/10.18434/T4W30F> (version 5.10, 2022, kasutatud 04.05.2023)
- [13] S. Almaguer, F. Colao, I. Menicucci, M. Pistilli, „Double Pulse LIBS Analysis of Metallic Coatings of Fusionistic Interest: Depth Profiling and Semi-Quantitative Elemental Composition by Applying the Calibration Free Technique,“ *J. Nucl. Eng.* kd 4, lk 193-203 (2023), <https://doi.org/10.3390/jne4010015>

## **Tänuavaldused**

Töö autor tänab oma juhendajaid Peeter Parist ja Indrek Jõgi teadmiste jagamise ning kõikidele tekkinud küsimustele vastamise eest.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Ingrem Laanepere,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

**„Tuumasünteesi reaktori ITER jaoks asjaomaste materjalide karakteriseerimine kalibratsioonivaba laser-indutseeritud plasma spektroskoopia meetodil“,**

mille juhendajad on Peeter Paris ja Indrek Jõgi,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i 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.

*Ingrem Laanepere*

**26.05.2023**