

# ODSTRANJEVANJE AMORFNIH HIDROGENIZIRANIH OGLJIKOVIH TANKIH PLASTI S KISIKOVIMI ATOMI

Aleksander Drenik, Alenka Vesel, Miran Mozetič, Peter Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

## POVZETEK

Amorfne hidrogenizirane ogljikove tanke plasti (a-C:H) so pereč problem v sodobnih fuzijskih napravah s stenami iz ogljika. Nastanejo, ko pride do kemijske erozije ogljikovih atomov s stene, le-ti pa se nato spet nanesejo na steno reaktorja in pri tem vežejo vodikove atome iz plazme. Nastajanje a-C:H je tako nepredvidljiv ponor vodika v reaktorju, kar otežuje nadzor nad količino goriva v njem, še bolj problematično pa je s stališča zajemanja radioaktivnega tritija, ki onemogoča neprekinjeno delovanje, saj radioaktivnost reaktorja hitro naraste čez dovoljene meje. Zato je treba razviti tehnologijo za sprotno odstranjevanje tankih plasti a-C:H iz reaktorja. Zadostne količine vzorcev, ki jih zahteva ta raziskava, ni mogoče pričakovati iz obstoječih tokamakov, zato je treba razviti tudi laboratorijsko tehniko za ustvarjanje vzorcev v večjih količinah. V našem eksperimentu smo preučevali odstranjevanje laboratorijsko ustvarjenih amorfnih tankih plasti iz čistega ogljika v atmosferi delno disociiranega kisika v odvisnosti od temperature površine. Vir kisikovih atomov je bila radiofrekvenčna razelektritev v kisiku pri sobni temperaturi in tlaku 75 Pa. Jedkanje smo opazovali kot spremembo emisivnosti površine vzorca. Izmerjene hitrosti jedkanja so bile med 1 nm/s pri 150 °C in 10 nm/s pri 350 °C.

## Removal of amorphous hydrogenated carbon thin films by oxygen atoms

### ABSTRACT

Amorphous hydrogenated carbon deposits (a-C:H) are a present problem in modern-day fusion devices with carbon walls. They appear when chemical erosion of carbon atoms from reactor walls occurs. The eroded atoms enter the plasma and are subsequently re-deposited on the walls, binding hydrogen atoms into the deposit. Creation of a-C:H is an unpredictable source of hydrogen retention which makes fuel density control difficult. More importantly, with tritium retention the radioactivity of the reactor soon rises above allowed levels. For that reason there is a need of development of a technology for regular removal of a-C:H. It is unreasonable to expect sufficient quantities of a-C:H samples for the experiments from real tokamak deposits, thus a laboratory technique for large scale a-C:H production must also be developed. In our experiment we studied removal of hard carbon deposits in an atmosphere of partially dissociated room temperature oxygen. The source of oxygen atoms was a radiofrequency glow discharge in oxygen at pressures in the vicinity of 75 Pa. The etching efficiency was observed as surface emissivity variations. Etching rates were in the range from 1 nm/s at 150 °C to 10 nm/s at 350 °C.

## 1 UVOD

### 1.1 Ogljik v tokamaku

Tokamak je plazemski reaktor, namenjen za doseganje izjemno visokih temperatur plazme. Ime *tokamak* izvira iz ruske besedne zveze *тороидальная камера в магнитных катушках*, torej toroidna komora v magnetnih ovojih. Značilnosti tokamaka sta azimutna (rotacijska) simetrija in uporaba toka plazme

za ustvarjanje spiralne komponente magnetnega polja, ki je potrebna za stabilno ravnotežje. Magnetno polje za omejevanje plazme je potrebno, ker zaradi izjemno visokih temperatur, ki jih ta doseže, stika z njo ne prenese nobena trdna snov. Na tem mestu velja opazka, da se stiku plazme s steno reaktorja kljub močnemu magnetnemu polju ni mogoče popolnoma izogniti. Večina energije je sicer zadržana v t. i. magnetni kletki, a je kljub temu toplotno breme na mestih, kjer nastane stik s plazmo, zelo veliko <sup>(1,2)</sup>.

Ioni iz plazme, ki udarjajo ob steno, iz nje izbijajo atome gradnike stene, kar vodi v vnašanje nečistoč v plazmo. Nečistoče so v plazmi neželene iz dveh poglavitnih razlogov: redčenja goriva in sevalnih izgub. Moč, ki jo plazma oddaja s sevanjem, je sorazmerna s kvadratom vrstnega števila atomov, ki jo sestavljajo <sup>(3)</sup>. Plazma, ki je onesnažena s težjimi atomi, tako izgublja večji delež prejete toplote s sevanjem in je zato za isti učinek potrebno dovajati več energije oz. onesnažena plazma prej izgubi dovedeno energijo. V skrajnem primeru nečistoče povsem onemogočijo normalno delovanje reaktorja.

Manj izraziti, a prav tako pomembni problemi, ki jih povzročijo nečistoče v plazmi, so to, da delci nečistoč vplivajo na trke in tako spremenijo vedenje plazme, kar oteži nadzor nad eksperimenti. Nečistoče vplivajo tudi na električno upornost plazme, ki je ključnega pomena tako za magnetno omejevanje kot za ohmsko gretje.

Na tem mestu se v zgodbi prvič pojavi ogljik. Ugotovili so namreč, da če prekrijejo stene s tanko plastjo ogljika, to bistveno zmanjša vsebnost kovinskih ionov v plazmi. Edina preostala nečistoča je bila ogljik, katerega vrstno število je 6, tako da so bile tudi sevalne izgube bistveno manjše. Karbonizacijo zidov, tj. nanos tanke plasti a-C:H na steno tokamaka, so izvedli tako, da so v tokamaku ustvarili svetlečo razelektritev v mešanici helija in metana <sup>(4)</sup>. Zaradi dobrih izkušenj z ogljikom so začeli celo nadomeščati kovinske komponente z grafitnimi. Kasneje so postopek nanašanja a-C:H nadgradili v boriranje, kjer so s svetlečo razelektritvijo v mešanici helija, metana in B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (kasneje so uporabljali druge, manj nevarne prekurzorje, kot so B(CD<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) ustvarjali a-C/B:H. Te tanke plasti so bile pri ščitenju plazme pred onesnaženjem s kovinskimi atomi prav tako učinkovite kot a-C:H, zaradi močne vezi med

borom in ogljikom pa se je močno zmanjšala tudi vsebnost ogljika v plazmi<sup>(5,6)</sup>.

Z večanjem dosežene temperature plazme in predvsem z daljšanjem doseženega časa plazemskih pulzov pa je prišla do izraza druga lastnost ogljikovih materialov – odpornost proti visoki temperaturi in dobra toplotna prevodnost. Sprva grafit, nato pa kompozite iz ogljikovih vlaken (CFC) so uporabljali za gradnjo limitorjev in divertorjev notranjih sten, tj. mest, kjer je toplotna obremenitev stene največja. Kazalo je, kot da je CFC idealen material za tovrstno uporabo, sploh pa v slovitim, prihajajočem ITER-ju, a žal ni tako. Vodik je namreč zelo učinkovit pri jedkanju ogljika. Odjedkani ogljikovi atomi pridejo v plazmo, kasneje pa se naložijo drugod na stenah reaktorja in hkrati nase vežejo še vodikove atome, tako nastanejo amorfnih ogljikovodikovi nanosi. Odvisno od mesta, kjer se nahajajo – in s tem izdatnosti stika s plazmo – imajo različne vsebnosti vodika. Jedkanje ogljika in posledična tvorba nanosov a-C:H je problematična z različnih stališč, začeni z zmanjšano trajnostno dobo ogljikovih komponent, največja težava pa je kopičenje tritija v tokamakih, kjer dejansko nastane fuzija (in se plazma ustvarja v zmesi D – T). Tritij je radioaktiven in z nalaganjem le-tega na stene reaktorja postane radioaktivnost samega reaktorja hitro prevelika za varno obratovanje<sup>(7)</sup>. Za neprekinjeno obratovanje je torej treba iznajti dovolj učinkovit način odstanjevanja a-C:H.

Čeprav je problem zadrževanja tritija poznan že kakih 20 let, pa so se dejavnosti v smeri njegovega reševanja okrepile šele v zadnjih letih. Po eni strani je to razumljivo, saj v sedaj delujočih tokamakih ne uporabljajo tritija oz. ne dovolj pogosto, da bi njegovo zadrževanje povzročalo resne težave, po drugi strani pa bo brez rešitve ITER lahko nemoteno deloval le mesec dni. Končna rešitev problema je očitno še dokaj oddaljena, jasno pa je, da ne bo vsebovala zgolj ene metode, ampak bo treba poseči po različnih čistilnih tehnikah.

Eden izmed delov sestavljanke bi utegnili biti oksidacija sonanosov oziroma čiščenje a-C:H s kisikom. Zračenje in žganje tokamakov je že dolgo uveljavljena rešitev<sup>(4)</sup>, pred leti pa so v tokamaku TEXTOR izvedli eksperiment, pri katerem so preučevali čiščenje s svetlečo razelektrivijo v mešanici kisika in helija<sup>(8,9)</sup>. Eksperiment je bil deloma uspešen. S tem da so med razelektrivijo zaznali optična emisijska vrha CO in CO<sub>2</sub>, so sicer dokazali, da nastane erozija ogljika v reaktorju, vendar pa je bil reaktor takoj po čiščenju neprimeren za normalno obratovanje in so morali izvajati še obdelavo sten (*wall conditioning*) s svetlečo razelektrivijo v heliju in vodiku. Kljub tej neprijetnosti pa bi si želeli avtorji članka med procesom čiščenja večje količine oz. koncentracije

tracije kisika v reaktorju – večje, kot je možno zaradi narave svetleče razelektritve in razelektritve z ionsko ciklotronsko resonanco – saj je hitrost jedkanja očitno prenizka.

Na splošno je fuzijski svet glede tega vprašanja razdeljen na dva pola. Prvi zagovarja uporabo ogljikovih komponent v ITER-ju in posledično uporabo kisika za čiščenje a-C:H, drugi pa trdi, da je nevarnost oksidacije drugih komponent – predvsem berilija, ki je geter za kisik – prevelika in da bi bilo treba najti ustrezen nadomestek za ogljikove komponente.

## 1.2 Izkušnje plazemskega laboratorija IJS z ogljikovodiki

Nasprotno od fuzijskih strokovnjakov, ki se pretežno ukvarjajo z zelo vročimi vodikovimi plazmami, ima plazemski laboratorij odseka F4 Instituta "Jožef Stefan" bogate izkušnje s šibko ionizirano kisikovo plazmo in interakcijami le-te s trdnimi snovmi, sploh s polimeri, ki so tako kot a-C:H pretežno sestavljeni iz ogljika in vodika. Na tem mestu velja poudariti dve lastnosti: razmeroma visoke hitrosti jedkanja – do 20 nm/cm<sup>2</sup><sup>(10)</sup> in visoko selektivnost jedkanja<sup>(11-13)</sup>. Šibko ionizirano plazmo odlikuje predvsem visoka stopnja disociacije (tudi 100 %) pri razmeroma nizki stopnji ionizacije (10<sup>-4</sup>) in sobni temperaturi vseh plazemskih delcev, razen elektronov, katerih temperatura je okoli 4 eV. Ni vrag, da s takim virom prostih kisikovih atomov ne bi mogli odstraniti še amorfnih hidrogeniranih ogljikovih sonanosov. Na žalost pa naloga ni tako enostavna, kajti tokamaka ni mogoče kar tako razdreti in ga po kosih vstavljati v plazemske reaktorje Instituta "Jožef Stefan". Zato so se raziskovalci IJS odločili za nasproten način – naredili bodo prenosni vir šibko ionizirane kisikove plazme, ki jo bodo vpuščali v tokamake in tako čistili hidrogenizirane ogljikove obloge.

Preden se prične načrtovanje prenosnega vira, pa je treba temeljito preučiti parametre jedkanja sonanosov. Odvisno od parametrov razelektritve je lahko kisikova plazma precej agresivna in bi utegnili med odstanjevanjem sonanosov poškodovati tudi konstrukcijske elemente tokamaka (jedkanje grafitnih komponent, oksidacija kovin itd.), čemur pa se je seveda treba izogniti. Tako bo v plazemskem laboratoriju F4, IJS, potekala obsežna raziskava hitrosti jedkanja amorfnih hidrogeniziranih ogljikovih sonanosov s šibko ionizirano kisikovo plazmo. Cilj raziskave bo najti takšne razmere, pri katerih se a-C:H jedkajo zadovoljivo hitro, hkrati pa ne nastanejo bistvene poškodbe konstrukcijskih elementov. Ključni dejavniki v raziskavi bodo gostota toka kisikovih atomov na površino vzorcev, temperatura površine in vsebnost vodika v sonanosih.

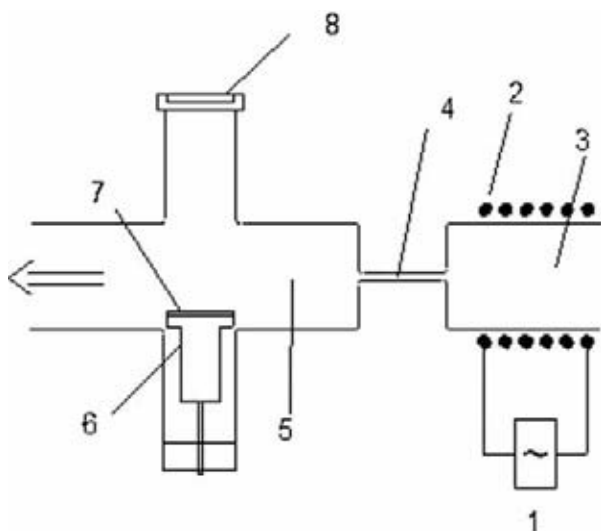
Za raziskavo bo tako potrebnih precej kvalitetnih vzorcev z različnimi in dobro definiranimi vsebnostmi vodika, česar pa ni mogoče pričakovati od vzorcev, ki pridejo iz tokamakov. Le-ti so plod dolgotrajnega, včasih tudi večletnega delovanja tokamaka in jih zato ni na razpolago v velikem številu, vsaj ne v dovolj velikem, da bi jih bilo dovolj za vse raziskovalne skupine, ki bi rade delale z njimi. Poleg tega so vzorci iz tokamakov, preprosto rečeno, takšni kakršni pač so, kar pomeni, da nimamo vpliva na vsebnost vodika, ki bo eden od predmetov raziskave.

Zato je bil odseku F3 Instituta "Jožef Stefan" dodeljen evropski projekt z naslovom *Synthesis and characterization of hydrogenated carbon deposits* (Sinteza in karakterizacija hidrogeniziranih ogljikovih depositov). V okviru tega projekta bodo raziskovalci z odseka F3 razvili metode za laboratorijsko pripravljane nanosov, ki bodo po sestavi kar se da blizu pravim vzorcem iz tokamakov, s čimer bodo tudi zadostili potrebam po vzorcih za raziskave odstranjevanja sonanosov.

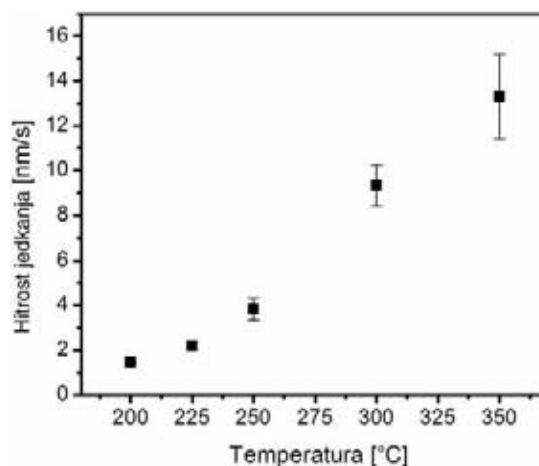
## 2 ODSTRANJEVANJE a-C:H

Hkrati z razvojem metode za pripravo nanosov na odseku F4 potekajo tudi priprave na raziskovanje odstranjevanja a-C:H. V laboratoriju za plazmo smo že izvedli uvodne eksperimente jedkanja amorfnih nanosov s kisikovimi atomi, pri čemer smo uporabili nanose iz čistega ogljika in raziskovali odvisnost hitrosti jedkanja od temperature površine. Pri tem smo uporabili eksperimentalno postavitev, kot jo prikazuje slika 1.

Vir kisikovih atomov je bila šibko ionizirana plazma, ki smo jo v čistem kisiku pri 75 Pa ustvarili z



**Slika 1:** Skica eksperimentalne postavitve: 1 – radiofrekvenčni generator, 2 – tuljava, 3 – razelektritvena komora, 4 – ločevalna cev, 5 – eksperimentalna komora, 6 – grelnik, 7 – vzorec, 8 – za IR prepustno okno. Puščica označuje smer črpanja.



**Slika 2:** Hitrosti jedkanja a-C v odvisnosti od temperature

induktivno sklopljenim radiofrekvenčnim generatorjem, čigar delovna frekvenca je 27,12 MHz, izstopna moč pa 200 W. Glavni del eksperimentalnega sistema je okrogla cev iz borosilikatnega stekla premera 36 mm, ki jo zožitev (6 mm) loči na razelektritveno in eksperimentalno komoro. Plazmo smo ustvarjali v razelektritveni komori, od koder jo je tok plina porinil proti eksperimentalni komori. Zaradi zožitve med obema komorama so od plazemskih delcev v eksperimentalno komoro prispeli le nevtralni atomi, drugi pa so se pri trkih ob steno na mestu zožitve rekombinirali ali relaksirali.

Vzorci smo postavili na grelnik oz. temperaturni stabilizator, katerega temperaturni razpon je od sobne temperature do približno 400 °C. S pirometrom smo med eksperimentom merili gostoto toplotnega toka, ki ga je izsevala površina vzorca. S tem smo lahko opazovali spremembo emisivnosti površine, ki jo povezujemo s pokritostjo površine z nanosno snovjo, in tako lahko določili začetek in konec jedkanja. Slika 2 prikazuje na opisani način dobljene rezultate.

S slike 2 je razvidno, da je hitrost jedkanja močno odvisna od temperature površine. V razponu 150 °C se hitrost jedkanja spremeni za red velikosti. Ker je odpornost proti kemični eroziji pri večji vsebnosti vodika manjša<sup>(14)</sup>, pričakujemo, da bodo pri istih temperaturah hitrosti jedkanja v z vodikom bolj bogatih a-C:H večja, kar bi pomenilo, da obstaja možnost dobre selektivnosti jedkanja, tj. jedkanja zgolj a-C:H brez hujših poškodb grafitnih konstrukcijskih elementov tokamaka.

## 3 SKLEP

Ogljik v tokamakih igra tako pozitivno kot negativno vlogo. Zaradi nizkega vrstnega števila ga uporabljajo za prevleke kovinskih sten, s čimer preprečijo vstop težkih atomov v plazmo, zaradi odličnih

toplotnih lastnosti pa ga uporabljajo za konstrukcijske elemente tistih delov stene, kjer pride do najmočnejšega stika s plazmo. Vendar pa so ogljikovi atomi zelo dovzetni za kemijsko erozijo zaradi vodikovih atomov. Tako odjedkani atomi se nato nalagajo nazaj na steno reaktorja in pri tem vežejo vodikove atome. V fuzijskih reaktorjih, kakršen bo ITER, to povzroči nabiranje tritija, zaradi česar postane reaktor po razmeroma kratkem času neuporaben zaradi povečane radioaktivnosti.

Na Institutu "Jožef Stefan" razvijamo tehnologijo za sprotno odstranjevanje amorfnih ogljikovih sonanosov (a-C:H) s prostimi kisikovimi atomi. Prva faza pri tej raziskavi je preučevanje dinamike jedkanja a-C:H v laboratoriju. Za to bodo potrebne velike količine vzorcev a-C:H, zaradi česar na Institutu hkratio poteka tudi razvoj tehnike za laboratorijsko proizvodnjo tankih plasti, ki bodo ekvivalentne a-C:H iz tokamakov.

Uvodne raziskave kažejo razmeroma dobre hitrosti jedkanja a-C in močno temperaturno občutljivost. Več bo znano, ko bo eksperiment ponovljen z vzorci z različnimi vsebnostmi vodika.

## 4 LITERATURA

- <sup>1</sup>R. C. Wolf, A Tokamak Reactor Based On Advanced Concepts, Poglavlje v predavanjih Carolus Magnus Summer School on Plasma and Fusion Energy Physics, 2003
- <sup>2</sup>Y. Gohar, J. N. Brooks, Transactions of the American Nuclear Society 38 (JUN): 232–233, 1981
- <sup>3</sup>J. Winter, Plasma Phys. Control. Fusion 38 1503–1542, 1996
- <sup>4</sup>J. Winter, J. Nucl. Mater. 145–147 131, 1987
- <sup>5</sup>F. Waelbroeck, J. Winter, G. Esser et al, Plasma Phys. Control. Fusion 31 (2), 185–192, 1989
- <sup>6</sup>J. Seggern, P. Wienhold, H. G. Esser et al, J. Nucl. Mater. 176–177 357, 1990
- <sup>7</sup>G. Counsell, P. Coad, G. Grisola, C. Hopf, W. Jacob, A. Krischner, A. Kreter, A. Krieger, J. Likonen, V. Philipps, J. Roth, M. Rubel, E. Salanon, A. Semerok, FL Tabares, A. Widdowson and JET EFDA contributors, Plasma Physics and Controlled Fusion 48 (12B) (2006), B189-B199
- <sup>8</sup>V. Philipps, G. Sergienko, A. Lysoivan, H. G. Esser, M. Freisinger, H. Reimer and U. Samm, 32nd EPS Conference on Plasma Phys. Tarragona, 27 June – 1 July 2005 ECA Vol. 29C, P-1.024 (2005)
- <sup>9</sup>V. Philipps, G. Sergienko, A. Lysoivan, H. G. Esser, M. Freisinger, A. Kreter, U. Samm, Journal of Nuclear Materials 363–365 (2007), 929–932
- <sup>10</sup>M. Mozetič, Vacuum, 71 (2003), 237–240
- <sup>11</sup>M. Kunaver, M. Klanjšek-Gunde, M. Mozetič, A. Hrovat, Dyes and Pigments, 57 (2003), 235–243
- <sup>12</sup>M. Kunaver, M. Mozetič, M. Klanjšek-Gunde, Thin Solid Films 459 (2004), 115–117
- <sup>13</sup>U. Cvelbar, M. Mozetič, M. Klanjšek Gunde, IEEE trans. plasma sci. 33(2005)2, 236–237
- <sup>14</sup>U. Samm, Plasma-wall interaction in magnetically confined fusion plasmas, Carolus Magnus Summer School on Plasma and Fusion Energy Physics, 2007