

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.039.633:533.15:546.78:533.924

ЛОВУШКИ ВОДОРОДА В ВОЛЬФРАМЕ (ОБЗОР)

© 2024 г. А. П. Персианова^а, *, А. В. Голубева^а

^а НИЦ “Курчатовский институт”, пл. Ак. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

* e-mail: Persianova_AP@nrcki.ru

Поступила в редакцию 30.08.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 03.12.2023 г.

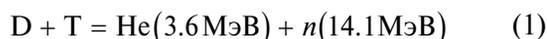
Вольфрам – на сегодняшний день наиболее перспективный обращенный к плазме материал термоядерных реакторов. Накопление радиоактивного трития в вольфраме обуславливается ловушками водорода в этом металле. Проведен анализ литературных данных, посвященных параметрам ловушек водорода в вольфраме. Результаты данного рассмотрения могут быть использованы для прогноза накопления трития в вольфрамовой облицовке термоядерных реакторов с целью обеспечения их радиационной безопасности.

Ключевые слова: водород, дейтерий, тритий, изотопы водорода, вольфрам, захват, ловушка, дефект, энергия связи, ТМАР7

DOI: 10.31857/S0015323024030086, EDN: WTNAQI

1. ВВЕДЕНИЕ

В термоядерном реакторе (ТЯР) реакция синтеза на тяжелых изотопах водорода:



будет протекать внутри вакуумной камеры в горячей плазме, удерживаемой магнитным полем. От воздействия пристеночной плазмы стенки камеры будут защищены специальной облицовкой.

Благодаря своей тугоплавкости, популярным материалом защитной облицовки ТЯР на сегодняшний день является вольфрам. Его используют в установках JET [1], WEST [2] и реакторе ИТЭР [3]. Не исключено, что в установках следующего поколения для защиты первой стенки будет использоваться вольфрамовый войлок, смоченный литием [4].

Вольфрам – не гидридообразующий материал. В вольфраме изотопы водорода могут быть или растворены, или захвачены дефектами кристаллической структуры. В растворенном состоянии водород находится в междоузлиях кристаллической решетки. Однозначного общепринятого мнения о том, в каком виде водород растворяется в металлах, нет. В современной литературе можно встретить утверждения, что растворенный водород является атомом [5, 6], протоном [7], экранированным протоном [8]. Тот факт, что во многих металлах водород движется много быстрее, чем гелий, говорит не в пользу первого предположения. Перемещения растворенных частиц по междоузлиям под действием

градиента концентрации, температуры, механических напряжений формируют диффузионный поток водорода.

Разнообразные дефекты кристаллической структуры (например, вакансии, вакансионные кластеры, полости, дислокационные петли и др.) являются ловушками водорода в металле. Концентрации ловушек определяют, какое количество водорода может быть захвачено в материале, а энергия связи водорода с ловушкой – какую энергию нужно сообщить атому, чтобы высвободить его из ловушки данного типа.

Поскольку тритий, используемый в реакции (1), дорог и радиоактивен, количество трития, захваченного в контактирующих с ним материалах, необходимо прогнозировать и насколько возможно снижать. Этого можно достичь, если при выборе условий эксплуатации руководствоваться, в том числе, знаниями о ловушках водорода в конкретном материале.

Взаимодействие водорода с вольфрамовыми материалами для ТЯР – объект тщательного исследования в последние 20 лет. Необходимость обзора публикаций, посвященных ловушкам водорода в вольфраме, обусловлена тем, что последний масштабный обзор на эту тему был опубликован в 2001 г. [9], и за прошедшее с тех пор время по данному вопросу был накоплен обширнейший материал и опубликовано множество статей, касающихся захвата изотопов водорода в материалах на основе вольфрама. В некоторых из этих работ авторы предприни-

мают попытки идентифицировать ловушки водорода в вольфраме и определить энергии связи водорода с ловушками конкретных типов. Результаты таких исследований неоднозначны и зачастую противоречат друг другу. Причин тому много. Во-первых, микроструктура исследуемого образца существенно зависит от способа производства материала и способа подготовки конкретного образца. Кроме того, постановка экспериментов и способы обработки экспериментальных данных налагают отпечаток на получаемые результаты. Например, в [10, 11], описывая экспериментальные результаты, авторы предполагали при моделировании наличие одного типа ловушек водорода. Будут ли корректными полученные ими концентрация ловушек и энергия связи с ловушкой, если в реальности в вольфраме присутствует несколько типов ловушек с разными энергиями связи?

Цель данного обзора – систематизировать и обобщить доступные данные о параметрах ловушек водорода в вольфраме.

Авторы выражают надежду, что данный обзор будет полезен для расчетов и прогнозирования захвата водорода в вольфрамовых материалах в масштабе термоядерных установок.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАХВАТА ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ

К наиболее распространенным способам изучения захвата изотопов водорода в материале можно отнести термодесорбционную спектроскопию, метод проницаемости, анализ методом ядерных реакций, масс-спектрометрию вторичных ионов, позитронную аннигиляционную спектроскопию. Для анализа микроструктуры широко используются различные виды микроскопии: сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

2.1. Термодесорбционная спектроскопия

Термодесорбционная спектроскопия (ТДС) – самый распространенный способ анализа захвата водорода в конструкционные материалы. Ее методология была окончательно разработана в 80-х годах прошлого века [12, 13]. В этом методе образец, насыщенный водородом, нагревают в вакуумной камере с постоянной скоростью β [К/с] и при этом регистрируют поток десорбции водорода J [частиц/(м²·с)]. Зависимость потока десорбции от температуры образца (или от времени нагрева) называют термодесорбционным спектром (ТДС-спектр), см. рис. 1.

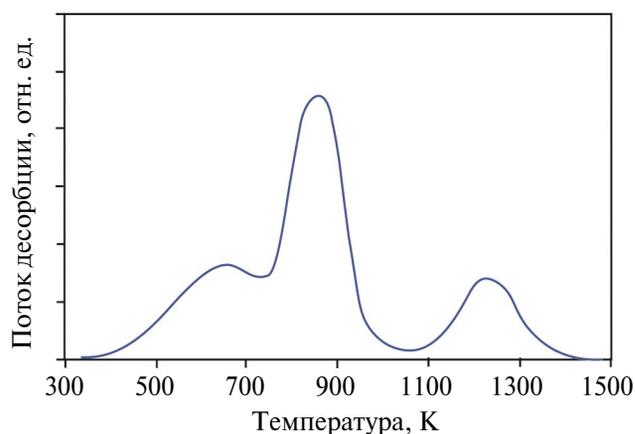


Рис. 1. Типичный вид ТДС-спектра выхода дейтерия из поликристаллического вольфрама.

Интегрирование ТДС-спектра дает полное количество водорода, высвободившееся из образца при прогреве. Как правило, на спектре можно выделить несколько пиков. Чаще всего при анализе полагают, что каждый пик связан с захватом водорода в ловушки определенного типа, но иногда пики могут возникать из-за неравномерного распределения водорода по толщине образца. В качестве ловушек могут выступать дефекты микроструктуры, атомы примесей, оксидные пленки [14].

Несмотря на простоту метода, результаты термодесорбционной спектроскопии трудно интерпретировать однозначно. Это связано как с приборной, так и с методологической составляющей. На вид ТДС-спектра может повлиять множество факторов, связанных с используемой аппаратурой [15]: характеристики масс-спектрометра и способ его калибровки, уровень вакуума (в первую очередь, количество воды и водорода в составе остаточного газа), выделение водорода в камере в процессе ТДС не только из образца, но из окружающих конструкций, неравномерность прогрева образца. Чтобы анализировать выделение конкретного изотопа водорода, необходимо учитывать, что изотопы могут выделяться в составе различных молекул, например, дейтерий – в составе молекул HD и D₂, в составе воды (HDO, D₂O) и ряда углеводородов (в первую очередь CD₄). Больше информации предоставляют серии ТДС-экспериментов, в которых варьируется один параметр, например, начальная температура нагрева [16]. Методика подготовки образца к эксперименту и предыстория конкретного образца повлияют на микроструктуру и поэтому также влияют на термодесорбционный спектр, что особенно видно, если образец многократно используется в измерениях, подвергаясь облучению плазмой и прогреву [17].

2.2. Метод проницаемости

В методе проницаемости (МП) между камерой высокого давления (заполняемой водородом) и камерой низкого давления (предварительно откачанной) находится нагреваемая мембрана. Через мембрану водород начинает проникать из камеры высокого давления в камеру низкого давления; замеряя изменение давления во второй камере, можно найти поступающее в нее количество водорода. Зная зависимость количества водорода в камере от времени и подключая математический анализ, можно определить коэффициент диффузии водорода в мембране [18]. Таким образом находят коэффициенты диффузии водорода при разных температурах, при этом на полученное значение коэффициента диффузии будут влиять ловушки, присутствующие в образце, так как они “задерживают” диффузию водорода в металле. Это влияние исчезает при повышенных температурах (от 1200 К [19]), когда весь водород в вольфраме обладает достаточной энергией для мгновенного высвобождения из ловушки и дальнейшей диффузии по кристаллической решетке металла.

2.3. Масс-спектрометрия вторичных ионов

Масс-спектрометрия вторичных ионов (также вторично-ионная масс-спектрометрия, ВИМС) — широко распространенный и эффективный метод анализа поверхности [20]. Его принцип основан на распылении поверхности образца пучком ионов высокой энергии и детектировании вторичных ионов из распыляемого слоя. Данный метод позволяет получать информацию о составе материала, строить двухмерные и трехмерные изображения приповерхностного слоя. Послойное разрешение метода может достигать 0.3 нм (монослой атомов), поверхностное — до 50 нм (эта величина определяется шириной пучка ионов). К недостаткам метода можно отнести разрушение образца в процессе анализа, ограниченную глубину (до десятков мкм). Метод ВИМС часто применяется для исследования обращенных к плазме материалов [21, 22], в том числе элементов облицовки токамаков после экспериментальной кампании [23, 24, 25].

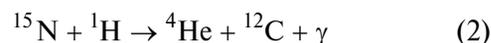
С помощью метода ВИМС можно изучать проникновение изотопов водорода в образец: определять глубину внедрения, профиль концентрации водорода по толщине. Профиль концентрации дается или в относительных единицах, например, [число событий/сек], или в единицах концентрации водорода в зависимости от толщины. Чувствительность метода по водороду может достигать 0.1 ат. % [26]. Повысить чувствительность далее невозможно

прежде всего, из-за наличия остаточного водорода в камере и конечной чувствительности масс-спектрометров.

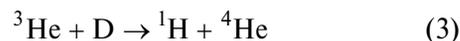
2.4. Метод ядерных реакций

При исследованиях методом ядерных реакций (МЯР) образец облучают легкими ионами высоких энергий (порядка нескольких МэВ), вступающими в ядерную реакцию с атомами водорода в мишени. Для МЯР необходим ускоритель ионов высоких энергий.

Регистрируя спектр продуктов ядерной реакции, можно судить о количестве водорода в образце и его распределении по глубине. Выход реакции будет пропорционален сечению ядерной реакции (уникальному для каждой пары ядер), числу падающих ионов и количеству водорода в мишени. МЯР позволяет детектировать изотопы водорода, проводить количественный анализ их содержания в образце [27]. Для исследования содержания изотопов водорода в вольфраме в основном применяются две ядерные реакции:



для анализа содержания протия и



для дейтерия. Для преобразования энергетического спектра вылетевших частиц в распределение исследуемых атомов по глубине образца разработаны специальные программные коды, например, SIMNRA [28], которые содержат в себе большой набор экспериментально полученных сечений ядерных реакций.

Определяя концентрацию дейтерия с помощью реакции (3), анализируют энергетический спектр как ^4He , так и ^1H [29]. Для исследования приповерхностной области образца на глубине < 1 мкм исследуют спектр ^4He . Это связано с тем, что более тяжелые ионы обладают большими средними потерями энергии на единицу длины пробега в материале, поэтому разрешающая способность спектра альфа-частиц выше — до 0.01 мкм [30]. Чтобы определить содержание дейтерия на большей глубине, измеряют выход протонов при нескольких энергиях падающего пучка.

Интегрирование концентрационного профиля по толщине мишени позволяет найти полное содержание водорода в приповерхностном слое. Чувствительность метода по водороду составляет 10^{-4} ат. % [27]. Максимальная глубина анализа для данного метода зависит от энергии пучка ионов и от исследуемого материала — чем выше его тормозная способность, тем меньшая глубина доступна для изучения. Так, при энер-

гии пучка до 4 МэВ для карбида бора BC_4 максимальная глубина составляет 50 мкм, а разрешение по глубине – 2 мкм [31]; при этой же энергии пучка для вольфрама максимальная глубина исследования материала составляет около 7 мкм с разрешением по глубине 0.3 мкм. Пучок ионов 3He с энергией 4.5 МэВ дает информацию о вольфрамовом образце на глубине до 8 мкм, пучок с энергией 6 МэВ – уже до 12 мкм [32]. Однако следует учитывать, что слишком большая энергия падающих ионов приводит к смещению узлов кристаллической решетки в облучаемой мишени [33].

МЯР успешно применяется в исследовании захвата водорода в радиационно-поврежденный вольфрам [34], имплантированного в вольфрам гелия [35], эффекта изотопного обмена [36, 37].

2.5. Позитронная спектроскопия

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) – уникальный высокочувствительный инструмент для исследования дефектов в материале на атомарном уровне. В этом методе образец облучают позитронами высоких энергий. Позитрон может захватываться в дефекты кристаллической решетки материала, и его время жизни в образце при наличии в нем дефектов выше, чем время жизни в бездефектном материале (различие до пяти раз) [38]. Когда позитрон, проникая в образец, взаимодействует с электроном, они аннигилируют, испуская два фотона в противоположных направлениях. С помощью специальных детекторов можно зафиксировать время жизни позитрона, энергию фотонов и угол их разлета. Чаще всего в исследованиях используют время жизни позитрона и/или энергию фотонов [39].

Позитронная спектроскопия позволяет определять размер дефектов в материале, их концентрацию (с точностью до 10^{-7} ат. долей [40]) и тип (смещения, моновакансии, вакансионные кластеры с числом вакансий от 50 до 100 [41]). Данный метод является неразрушающим, а его точность на атомарном уровне позволяет исследовать начальные этапы образования дефектов и их дальнейшее развитие. Глубина проникновения позитронов – от 1 ангстрема до 1 см, определяемые размеры дефектов – от 0.1 до 1–2 нм [42].

Позитронная спектроскопия широко применяется в исследовании точечных дефектов радиационно-поврежденного вольфрама как детектированием энергии фотонов [43, 44, 45], так и временем жизни позитрона [46, 47]. Методом позитронной спектроскопии также изучают температуры отжига различных дефектов в вольфраме [38, 48].

2.6. Микроскопия

Микроскопия – важнейший способ исследования морфологии поверхности и дефектов в объеме металла. Дефекты микроstructures, наблюдаемые с помощью микроскопии (полости, трещины, примеси, блистеры), могут служить ловушками изотопов водорода.

Один из основных инструментов исследования микроstructures металлов – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), принцип действия которой основан на регистрации и анализе ответных сигналов (вторичные электроны, Оже-электроны, обратно-отраженные электроны, рентгеновское излучение и др.) при облучении образца сфокусированным пучком электронов [49]. Измерения проводятся в вакууме. Пространственное разрешение СЭМ гораздо лучше, чем у самых точных оптических микроскопов (2–10 нм в сравнении с 140 нм) [50]. Метод широко используют для анализа рельефа поверхности и поперечных сечений образцов. На СЭМ-изображениях можно увидеть границы зерен вольфрама [51], структуру напыленного вольфрамового покрытия [52]. С помощью СЭМ-изображений получают информацию о плотности трещин и пор в образцах [53], об их геометрических размерах [54].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – широко применяемый метод изучения структуры металлов. В ПЭМ ультратонкий образец толщиной ~ 0.1 мкм [55] просвечивается пучком электронов, которые после прохождения через мишень фокусируются на регистрирующей поверхности, чувствительной к электронному излучению. Принцип получения изображения заключается в том, что поглощение электронов в материале неоднородно, если неоднородна микроstructure. Необходимость подготовки таких тонких образцов является некоторой сложностью данного метода; так же, как и СЭМ, ПЭМ может работать только с использованием вакуума. Однако этот метод отличается рекордными увеличением – в 10^6 раз – и разрешением – до 0.5 нм [56]. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет детектировать в вольфраме такие ловушки водорода, как вакансионные поры и дислокационные петли [57], находить поверхностную концентрацию дефектов [58, 59].

Подведем итог. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, а также позитронная аннигиляционная спектроскопия используются для исследования дефектов в вольфраме, которые могут выступать в качестве ловушек атомов водорода (дефекты размером больше 1 нм обнаруживаются методами сканирующей

и просвечивающей микроскопии, меньше 1 нм — позитронно-аннигиляционной спектроскопии). Количественно захват водорода в ловушки изучают с помощью термодесорбционной спектроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии и метода ядерных реакций. ВИМС и метод ядерных реакций используют для определения профиля захваченного водорода у поверхности образца вольфрама (при этом метод ядерных реакций имеет большую точность, чем ВИМС), а ТДС — для исследования захвата водорода по всей толщине образца.

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И СУЩЕСТВУЮЩИЕ КОДЫ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАХВАТА ВОДОРОДА В ЛОВУШКИ В МЕТАЛЛАХ

3.1. Математическая модель

Подход к описанию процесса захвата водорода в ловушки может быть микроскопическим и макроскопическим [60]. В микроскопическом подходе методами молекулярной динамики и теории функционала плотности моделируется взаимодействие атомов водорода с кристаллической решеткой вольфрама в масштабе нескольких кристаллических ячеек за времена порядка пико- или наносекунд. Такие расчеты позволяют находить энергии связи атома водорода с дефектом кристаллической решетки, но они не дают возможности рассмотреть весь процесс диффузии и захвата водорода в масштабах реального эксперимента. В макроскопическом подходе предполагается, что большинство процессов протекает со скоростями, имеющими аррениусовскую температурную зависимость. К этому подходу относят моделирование методом Монте-Карло (а именно object kinetic Monte-Carlo model) и моделирование с помощью системы кинетических уравнений. Моделирование методом Монте-Карло применяется для изучения поведения водорода в металлах [61, 62], однако он работает на масштабах порядка микрометров и используется в основном для исследования эволюции различных типов дефектов кристаллической решетки. Современные вычислительные мощности не позволяют применить этот метод для моделирования транспорта водорода в масштабах конкретной установки [63]. При использовании системы кинетических уравнений рассматриваются уже не отдельные объекты, а их плотность или концентрация. Это дает возможность решать задачи в пространственных масштабах, сопоставимых с толщиной образцов, а во временных масштабах использовать часы или дни, моделируя все этапы эксперимента по захвату и десорбции водо-

рода и получая полную картину его накопления и высвобождения. Далее в нашем обзоре основное внимание будет уделено системам кинетических уравнений, так как большинство исследователей моделирует с использованием именно систем кинетических уравнений, что позволяет путем сопоставления экспериментальных результатов и результатов моделирования извлечь ряд параметров взаимодействия водорода с металлом.

Для упрощения процесса моделирования ловушки в материале принято рассматривать как узлы, аналогичные узлам в кристаллической решетке атомов металла. Они не имеют геометрической формы, отражающей форму реальных ловушек. Такие узлы-ловушки характеризуются энергией связи с атомом водорода и концентрацией ([число узлов/м³] или [ат. доли]) в образце, при этом концентрация ловушек может быть неравномерной по толщине.

Обычно для описания процесса диффузии водорода в металле и его захвата в ловушки используется следующая одномерная система уравнений [64], впервые предложенная Макнэббом и Фостером в 1963 году:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D(T(t)) \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \sum_{i=1}^k \frac{\partial C_{tr}^i(x,t)}{\partial t} + G(x,t); \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{tr}^i(x,t)}{\partial t} = \frac{D(T(t))}{\lambda^2} C(x,t) \times \times \frac{N_i(x,t) - \sum_{i=1}^k C_{tr}^i(x,t)}{N} - \alpha_{dt}^i \cdot C_{tr}^i(x,t), \quad (5)$$

где $C(x, t)$ — концентрация растворенного в образце водорода, $C_{tr}^i(x, t)$ — концентрация водорода, захваченного в i -ю ловушку, N_i — концентрация i -й ловушки, $G(x, t)$ — внутренний источник водорода (обычно связан с внедрением ионов водорода),

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad (6)$$

— коэффициент диффузии водорода в данном материале, λ — постоянная кристаллической решетки материала, k — постоянная Больцмана,

$$\alpha_{dt}^i = \nu_{dt}^i \cdot \exp\left(-\frac{E_{dt}^i}{kT}\right), \quad (7)$$

— скорость выхода атома водорода из i -й ловушки, ν_{dt}^i — частота колебаний водорода в i -й ловушке, E_{dt}^i — энергия выхода из i -й ловушки.

Для этого подхода используется следующее граничное условие, связывающее между собой поток десорбции водорода J_{H_2} и поток диффузии через коэффициент рекомбинации K_r :

$$J_{H_2} = -D \left. \frac{\partial C(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = K_r \cdot C(0)^2, \quad (8)$$

где $C(0)$ – объемная концентрация растворенного водорода у поверхности образца. Подход, при котором поток диффузии атомов водорода из объема образца приравнивается к потоку десорбции молекул водорода с поверхности, справедлив для большинства задач [65].

Как правило, в математических моделях делается два основных допущения: во-первых, предполагается, что в одну ловушку захватывается только один атом водорода. Во-вторых, ловушки считаются статичными, то есть они не меняют своего положения и их число остается постоянным в течение всего выбранного отрезка времени. Расчеты с такими допущениями проще всего реализовать.

3.2. Численные подходы

Множество кодов было разработано для исследования поведения водорода в обращенных к плазме материалах. Самым распространенным остается одномерный код TMAP – Tritium Migration Analysis Program, его последняя версия – TMAP7 [66]. В его основе лежит решение одномерной системы уравнений (4)–(5). TMAP7 позволяет проводить моделирование с тремя типами стационарных ловушек в любых металлах, причем в моделировании могут быть задействованы не только атомы и гомоядерные молекулы, но и гетероядерные молекулы. В большинстве публикаций, где моделировалось взаимодействие водорода с вольфрамом, использовали код TMAP7. Ограничения кода TMAP – три типа ловушек, стационарность ловушек, захват в одну ловушку одного атома водорода, а также ограниченный набор граничных условий – не позволяют моделировать в TMAP7 весь спектр физических явлений, наблюдаемых при захвате водорода в металлы. Поэтому некоторые исследователи предпринимали попытки увеличить доступное количество ловушек в TMAP7 [67, 68]. Некоторые коллективы авторов разрабатывают свои собственные программные коды, внося в ядро базовых уравнений то, чего им не хватает в коде TMAP7.

Коды DIFTRAP [69], Гутерла и др. [70] и HИDT [71] (Hydrogen Isotope Diffusion and Trapping) построены на тех же принципах, что и TMAP7, но количество ловушек в DIFTRAP

и у Гутерла не ограничено, а в коде HИDT профиль радиационных повреждений зависит от координаты и от времени. Те же особенности, а также модель поверхности Пика–Сонненберга [72] присутствуют в моделировании Огородниковой [73]. В работе Ху и Хасанена [74] процесс диффузии обуславливается градиентом температуры и давления, а система дифференциальных уравнений решается с помощью математического пакета SUNDIALS [75]. У Альгрена и др. в модели большое внимание уделено развитию и исчезновению разных типов дефектов (“стоков”) в вольфраме: они рассматривают сферические стоки (точечные дефекты и кластеры), линейные стоки (дислокации) и плоские стоки (границы зерен) [76]. В работе Григорьева и др. [77] система уравнений строится вокруг захвата водорода в пузырьки на поверхности и в границы зерен металла (с учетом их геометрических размеров) при высокой температуре и плотности потока плазмы.

Код HИPC – Hydrogen Isotope Inventory Processes Code – позволяет проводить расчет транспорта водорода в вольфраме и бериллии [78, 79]. Решая одномерную систему уравнений, он дает возможность включить в расчет два типа ловушек (связанных с внутренними дефектами и создаваемыми зависящим от координаты и времени радиационным повреждением), а также пористый материал (например, соосаженный слой) на поверхности основного металла.

Подход CRDS – Coupled Reaction-Diffusion Systems – изначально был предназначен для бериллии [80], но затем был модифицирован под вольфрам [81, 82]. В нем система одномерных уравнений решается с помощью среды для решения алгебраических уравнений Wolfram Mathematica. Особенностью подхода CRDS является то, что в нем процессы диффузии и захвата водорода в ловушку рассматриваются как локальные реакции между компонентами – изотопом водорода, ловушкой водорода и захваченным в ловушку водородом – протекающие с определенной скоростью. Этот подход делает расчеты с CRDS очень гибкими, в них можно встраивать любые необходимые компоненты и реакции [83].

Классическая система одномерных уравнений также лежит в основе кода MHIMS – Migration of Hydrogen Isotopes in MaterialS [84]. В отличие от TMAP7, в MHIMS типов ловушек может быть больше трех, а число ловушек зависит от времени. Код продолжил свое развитие – в него был добавлен расчет захвата нескольких изотопов водорода в вакансию [85] (версия MHIMS-R(eservoir)), более корректно учтено взаимодействие водорода с поверхностью [86], добавлен профиль радиационных повреждений материала и выход на насыщение содержания водорода

да [87]. На основе кода MHIMS был разработан код FESTIM – Finite Element Simulation of Tritium in Materials – который позволяет проводить 1D-, 2D- и 3D-моделирование транспорта изотопов водорода [88]. Бенаннун и др. недавно представили аналогичный код [89], в котором можно проводить трехмерные расчеты, реализованные в программном обеспечении Abaqus FE [90].

Код TESSIM [91] представляет собой систему вышеописанных одномерных уравнений на базе Wolfram Mathematica, что делает его весьма гибким к вносимым изменениям без потери производительности [92]. TESSIM отличается от TMAP7 неограниченным числом типов ловушек и возможностью задать зависимость профиля от времени. Как и MHIMS, код TESSIM позволяет рассчитывать захват нескольких изотопов водорода в одну вакансию [93], затем в него была встроена модель поверхности Пика–Сонненберга [94].

Упрощенные математические модели дают не самый точный результат, но попытка учесть все известные особенности захвата водорода в металл или провести двумерное либо трехмерное моделирование может привести к большим временным затратам и необходимости задействовать серьезные вычислительные мощности.

4. ДОСТУПНЫЕ ДАННЫЕ О ЛОВУШКАХ ВОДОРОДА В МАТЕРИАЛАХ

Энергия выхода атома водорода из ловушки определяется как $E_{dt} = E_b + E_D$, где E_b – энергия связи с ловушкой, E_D – энергия активации диффузии атома водорода в металле. В литературе чаще используют термин “энергия связи водорода с ловушкой”, имея в виду не E_b , а E_{dt} . В данном обзоре встречаются словосочетания как “энергия связи водорода с ловушкой”, так и “энергия выхода водорода из ловушки”, и под ними везде мы подразумеваем именно E_{dt} .

4.1. Способы нахождения энергии связи водорода с ловушкой

Существует два основных способа нахождения энергии связи изотопов водорода с ловушками: экспериментальный и численный. В экспериментальном способе (метод Киссинджера [95, 96]) ТДС-спектры одинаковых образцов, содержащих одинаковое количество водорода, регистрируют при нескольких скоростях нагрева. Связь между энергией выхода из ловушки и температурой, соответствующей пику в ТДС-спектре, имеет вид:

$$-\ln(\beta) + 2\ln(T_{\max}) = E_{dt} \cdot \frac{1}{T_{\max}} - \ln\left(\frac{v_{dt}}{E_{dt}}\right), \quad (9)$$

где β – скорость нагрева образца, T_{\max} – температура, соответствующая максимуму потока десорбции, E_{dt} – энергия выхода из ловушки, v_{dt} – частота колебаний атома водорода.

Нагревая образец с разными скоростями β , можно получить линейную зависимость $-\ln(\beta) + 2\ln(T_{\max})$ от $1/T_{\max}$, у которой угол наклона будет соответствовать энергии E_{dt} . При этом важно, чтобы термодесорбционный пик был хорошо разрешен и не сливался с другими пиками.

Границы применимости метода Киссинджера определяются состоянием поверхности во время эксперимента по термодесорбционной спектроскопии – процесс рекомбинации водорода на поверхности должен быть очень быстрым, чтобы он не успел повлиять на форму и положение пиков ТДС-спектров. Это ограничение метода исследовалось в работах [97, 98] в предположении бесконечно большой скорости рекомбинации, а в работе [99] – с учетом конечной скорости рекомбинации. Трудности в использовании метода Киссинджера также связаны с подготовкой для эксперимента полностью идентичных образцов, одинаково изготовленных и одинаково насыщенных водородом.

Численный способ нахождения энергии связи водорода с ловушками из экспериментов по методу термодесорбционной спектроскопии подразумевает моделирование и подгонку с помощью программного кода экспериментально полученного ТДС-спектра. Варьируя задаваемые в коде энергии связи и концентрации ловушек различных типов в образце, можно добиться максимального совпадения “подгоночного” спектра с экспериментальным. При этом предполагается, что набор энергий связи и концентраций, при которых достигается наилучший результат, наиболее близок к реальному.

У численного подхода к определению энергии связи по подгонке ТДС-спектров есть несколько недостатков. Во-первых, результат расчетов будет зависеть от заданных при моделировании коэффициентов диффузии и рекомбинации, частоты столкновений, профиля ловушек в материале и т.д., которые, как правило, берутся из литературных источников других исследователей, причем данные разных авторов по одному параметру могут не совпадать между собой. Во-вторых, обилие свободных параметров приводит к возможности получить не одно, а несколько решений, которые хорошо опишут ТДС-спектр, но при этом в своей основе будут иметь разные значения энергий связи водорода с ловушками. В-третьих, используемые для моделирования коды могут базироваться на упрощенной математической модели, например, на допущении о стационарности ловушек, связанных с радиационными дефекта-

ми, тогда как в реальности профиль таких ловушек меняется со временем. Поэтому к результатам, полученным из численного моделирования, следует относиться с осторожностью.

Энергию связи водорода с ловушкой E_b можно оценить по методу проницаемости (п. 2.2). Если в исследуемой мембране существуют ловушки водорода, вводят понятие эффективного коэффициента диффузии D_{eff} [100]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \frac{N_t}{N_W} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right)}, \quad (10)$$

где $D = D_0 \cdot \exp(-E_D/kT)$ – коэффициент диффузии водорода, N_t – число узлов ловушек в объеме мембраны, N_W – число атомов металла в объеме мембраны, $E_b = E_{dt} - E_D$ – энергия связи водорода с ловушкой, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Зная коэффициент диффузии водорода в высокотемпературной области, где ловушки перестают влиять на захват водорода, можно построить аппроксимационную кривую по нескольким рассчитанным из эксперимента значениям D_{eff} , подобрав наиболее подходящие значения N_t и энергии связи водорода с ловушками E_b . Данный способ не учитывает, что в материале может быть несколько типов ловушек с разными энергиями связи и концентрациями, поэтому полученные таким образом энергия связи и концентрация представляют собой некое усредненное значение по разным типам ловушек водорода в образце.

4.2. Обзор данных по параметрам ловушек водорода в вольфраме

В этом разделе собрана информация по энергиям связи изотопов водорода с ловушками в вольфраме, определенным на основе экспериментальных данных. Здесь не рассматриваются энергии связи, рассчитанные методами молекулярной динамики или теории функционала плотности. Основным критерием для отбора было понятное, полное, однозначное описание эксперимента и методики нахождения энергии связи водорода с ловушкой. При выборе статей, включаемых в обзор, авторы стремились охватить максимально широкий диапазон условий эксперимента, его методик и существующих подходов к описанию и моделированию захвата водорода в дефекты в вольфраме.

У водорода есть три изотопа: протий, дейтерий и тритий с атомными массами 1, 2 и 3 а. е. м. Для термоядерной и гибридной энергетики необходимо знать параметры захвата и проникновения трития сквозь материалы. Однако, так как тритий радиоактивен и дорог, эксперименты с ним

сложны. В рамках классической теории диффузии предполагается, что отношение коэффициентов диффузии двух изотопов равно обратному соотношению корня из их масс, и, зная коэффициент диффузии протия или дейтерия в материале, можно легко оценить коэффициент диффузии трития в том же материале [101].

В табл. 1 сведены условия экспериментов и полученные на их основании значения энергий связи водорода с ловушкой. Рассмотренные эксперименты делятся на две группы:

1) вольфрамовые образцы не были повреждены облучением ионами высоких энергий;

2) вольфрам был предварительно облучен ионами высоких энергий с целью создания дефектов смещения.

В каждой из этих двух групп статьи скомпонованы по способу ввода водорода в вольфрам: выдержка в газе, атомарный пучок, ионный пучок, плазменное облучение. Порядок статей в табл. 1 имеет следующую структуру:

1. Неповрежденные образцы
 - 1.1. Выдержка в газообразном водороде [102, 103, 104];
 - 1.2. Ввод водорода путем облучения ионным пучком;
 - 1.2.1. В монокристаллический вольфрам (моно-W) [105, 106];
 - 1.2.2. В поликристаллический вольфрам (поли-W) [53, 107, 108, 109, 110];
 - 1.3. Ввод водорода плазменным облучением [32, 104, 110, 111].
2. Поврежденные облучением образцы
 - 2.1. Облучение легкими ионами;
 - 2.1.1. D^+ [96, 112, 113];
 - 2.1.2. He^+ , Ar^+ и др. [114, 115];
 - 2.2. Облучение нейтронами [10, 11, 116, 117];
 - 2.3. Облучение тяжелыми ионами (Fe^+ , W^+ и др.);
 - 2.3.1. Выдержка в газообразном водороде [11];
 - 2.3.2. Облучение атомарным пучком водорода [69, 118, 119];
 - 2.3.3. Ввод водорода с помощью ионного пучка [120, 121];
 - 2.3.4. Ввод водорода плазменным облучением [121, 122, 123].

Подготовка вольфрамовых образцов к эксперименту, как правило, состоит из этапов полировки, очистки поверхности, прогрева в вакуумной камере. Если специальная подготовка образцов исследователями не проводилась, в табл. 1 это будет указано.

Следует иметь в виду, что в некоторых работах число типов ловушек, выделенных исследователями для обработки экспериментальных данных, может быть меньше числа наблюдаемых ими пиков на ТДС-спектре.

Таблица 1. Эксперименты, на основании которых определяли энергии связи водорода с ловушками в вольфраме

[Ссылка на работу], год, первый автор	Материал	Отжиг	Повреждение	Процедура ввода водорода	Метод	Способ определения энергии связи	Энергия связи, концентрация, природа ловушек
[102], 2014 Liu	поли-W 99,95 %	6 ч, 953 К	Нет	Г: D ₂ , 850–950 К	МП, ТДС	Ч	1.70 эВ: вакансионные кластеры, поры
[103], 2021 Ye	поли-W 99,95 %	1 ч, 1273 К	Нет	Г: T ₂ , 4 ч, 100 кПа, 773 К	ТДС in situ, ПАС	Э, 0.05– 0.33 К/с	2.18 ± 0.02 эВ: вакансионные кластеры
[104], 2020 Ye	поли-W >99,95 %	1 ч, 1273 К	Нет	1) Г: D ₂ , 4 ч, 500 кПа, 773 К 2) П: 35 эВ, 3.8 · 10 ²⁴ D/м ² , 2.1 · 10 ²¹ D/(м ² · с), 393 К	ТДС, СЭМ	Э, 0.083– 0.33 К/с	1.04 ± 0.05 эВ (П): вакансии 2.17 ± 0.22 эВ (Г): вакансионные кластеры, пустоты
[105], 2008 Poop	моно-W 99,9 %	30 мин, 1775 К	Нет	И: 500 эВ, 10 ²² –10 ²⁴ D/м ² , (0.5–1) · 10 ²⁰ D/(м ² · с), 300, 500 К	ТДС, ВИМС	Ч	0.65 эВ [124]: 2.5 · 10 ⁻² ат. %, дислокации 1.34 ± 0.03 эВ: 1-й атом в вакансии 1.07 ± 0.03 эВ: 2-й атом в вакансии 2.1 ± 0.05 эВ (500 К): атом водорода на стенках пустот
[106], 2012 Roszell	моно-W 99,98 %	2 ч, 1500 К	Нет	И: 500 эВ, 3 · 10 ²³ D/м ² , 3 · 10 ¹⁸ D/(м ² · с), 300, 500 К	ТДС	Ч	1.0 эВ: 2-й атом в вакансии 1.3 эВ: 1-й атом в вакансии 2.1 эВ: нано-пузыри
[107], 1992 Anderl	поли-W* 99,95 %	Без отжига; 1 ч, 1273 К; 1 ч, 1673 К	Нет	И: 1 кэВ, 5 · 10 ¹⁹ D/(м ² · с), 730 К	МП	Ч	1.56 эВ (без отжига): 6.9 · 10 ⁻³ ат. %; Н–Н в узле ловушки 1.42 эВ (1273 К): 2.6 · 10 ⁻³ ат. %; Н–Н в узле ловушки 1.34 эВ (1673 К): 1.3 · 10 ⁻³ ат. %; Н–Н в узле ловушки
[108], 2008 Ogorodnikova	поли-W 99,99 %	3 ч, 1573 К	Нет	И: 200 эВ и 3 кэВ, 10 ²¹ –5 · 10 ²⁴ D/м ² , (2.5–9) · 10 ¹⁹ D/(м ² · с), 300–400 К	ТДС in situ, СЭМ	Ч	0.85 эВ: дислокации, границы зерен 1.45 эВ: вакансии, водород в молекулярном виде
[53], 2011 Gasparyan	поли-W 99,97 %	10 ч, 900 К	Нет	И: 600 эВ, 10 ¹⁷ –10 ¹⁸ D/(м ² · с), 820–920 К	МП, СЭМ	Ч	2.05 ± 0.15 эВ: ~10 ⁻³ ат. %; трещины, поры
[109], 2001 Nakamura	поли-W* >99,5 %	Без отжига	Нет	И: 1 кэВ/D ⁺ , 9 · 10 ¹⁸ D/(м ² · с), 512–647 К	МП	Ч	0.9 эВ: 4 · 10 ⁻³ ат. %

Таблица 1. Продолжение

Ссылка на работу], год, первый автор	Материал	Отжиг	Повреждение	Процедура ввода водорода	Метод	Способ определения энергии связи	Энергия связи, концентрация, природа ловушек
[110], 2011 Ogorodnikov	Вольфрамовые покрытия	Без отжига	Нет	1) И: $200 \text{ эВ}/D$, $(2-3) \cdot 10^{19} D/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ 2) П: $20-200 \text{ эВ}$, $10^{20} D/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ $320-650 \text{ К}$, $10^{23}-2 \cdot 10^{25} D/\text{м}^2$	ТДС, МЯР, СЭМ	ч	0.85 эВ : дислокации, границы зерен 1.45 эВ : вакансии 1.85 эВ : вакансионные кластеры, поры
[111], 2020 Liu	поли-W 99.95 %	1 ч, 1973 К	Нет	П: 40 эВ , $3.2 \cdot 10^{26}-10^{28} D/\text{м}^2$, $4.4 \cdot 10^{22} D/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, 500 К	ТДС, МЯР, ПАС, СЭМ, ПЭМ	ч	1.10 эВ : дислокации 1.35 эВ : вакансии
[32], 2012 Manhard	поли-W 99.97 %	1 ч, 1200 К	Нет	П: $38 \text{ эВ}/D^+$, $6 \cdot 10^{24} D/\text{м}^2$, $10^{20} D/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, 370 К	ТДС in situ, МЯР, СЭМ, ПЭМ	Э, $0.005-10 \text{ К/с}$	$1.25 \pm 0.11 \text{ эВ}$: дислокации
[112], 1992 Eieveld, van Veen	моно-W*	2400 К	D^+ : 30 кэВ , $4.5 \cdot 10^{16}-2.4 \cdot 10^{17} D/\text{м}^2$, 293 К	И: 30 кэВ , $4.5 \cdot 10^{16}-2.4 \cdot 10^{17} D/\text{м}^2$, 293 К (при повреждении)	ТДС	ч	$1.43 \pm 0.02 \text{ эВ}$: $1.3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$; вакансии
[96], 2016 Zibrov	поли-W* 99.97 %	30 мин, 1800 К	D^+ : 10 кэВ , $3 \cdot 10^{19} D/\text{м}^2$ $(6.3 \cdot 10^{-3} \text{ сна})$, 313 К ; дегазация 5 мин , 550 К	И: 670 эВ , $10^{19} D/\text{м}^2$, $(3-6) \cdot 10^{16} D/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, 313 К	ТДС in situ	Э, $0.15-4 \text{ К/с}$	$1.56 \pm 0.06 \text{ эВ}$: вакансии
[113], 2016 Ryabtsev	поли-W* 99.97 %	30 мин, 1800 К	D^+ : 10 кэВ , $3 \cdot 10^{19} D/\text{м}^2$ $(6.3 \cdot 10^{-3} \text{ сна})$, 313 К ; дегазация 5 мин , 800 К	И: 670 эВ , $10^{19} D/\text{м}^2$, $(3-6) \cdot 10^{16} D/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, 313 К	ТДС in situ	Э, $0.25-4 \text{ К/с}$	$2.10 \pm 0.02 \text{ эВ}$: вакансионные кластеры
[114], 2021 Narytulyan	поли-W 99.95 %	30 мин, 2000 К	He^+ : 3 кэВ , $10^{19}-10^{21} \text{ He}/\text{м}^2$, $3.5 \cdot 10^{17} \text{ He}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, 293 К	И: 670 эВ , $10^{19} D/\text{м}^2$, $1.2 \cdot 10^{17} D/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, 293 К	ТДС in situ, СЭМ	ч	1.16 эВ ($10^{19} \text{ He}/\text{м}^2$), 1.31 эВ ($10^{19} \text{ He}/\text{м}^2$): D в V-He 1.48 эВ ($10^{19} \text{ He}/\text{м}^2$): вакансии; 1.78 эВ ($10^{20} \text{ He}/\text{м}^2$): D в VC-He; 2.08 эВ ($10^{21} \text{ He}/\text{м}^2$), 2.27 эВ ($10^{21} \text{ He}/\text{м}^2$): вакансионные кластеры, пустоты

Таблица 1. Продолжение

Ссылка на работу], год, первый автор	Материал	Отжиг	Повреждение	Процедура ввода водорода	Метод	Способ определения энергии связи	Энергия связи, концентрация, природа ловушек
[115], 2017 Qin	поли-W > 99.95 %	1 ч, 1273 К	1) He ⁺ : 20 кэВ, 1.12 · 10 ²⁰ He/м ² , 9.03 · 10 ¹⁶ He/(м ² · с); 2) Ne ⁺ : 80 кэВ, 4.87 · 10 ¹⁸ Ne/м ² , 5.16 · 10 ¹⁶ Ne/(м ² · с); 3) Ag ⁺ : 140 кэВ, 1.87 · 10 ¹⁸ Ag/м ² , 9.7 · 10 ¹⁵ Ag/(м ² · с) 0.3 сна, 473 К	П: 40 эВ, 1.0 · 10 ²⁶ D/м ² , 1.4 · 10 ²⁴ D/(м ² · с), 520 К	ТДС, ПАС	ч	1.13 эВ (W): 4–6-й атом в вакансии 1.40 эВ (W): 1–3-й атом в вакансии 1.70 эВ (W): дивакансии; 1.28 эВ (W+Ne): 1–2-й атом в вакансии 1.40 эВ (W+Ne): 1–3-й атом в вакансии 1.70 эВ (W+Ne): дивакансии; 1.14 эВ (W+Ne): 4–6-й атом в вакансии 1.40 эВ (W+Ne): 1–3-й атом в вакансии 1.67 эВ (W+Ne): дивакансии; 1.13 эВ (W+Ag): 4–6-й атом в вакансии 1.44 эВ (W+Ag): 1–3-й атом в вакансии 1.96 эВ (W+Ag): пустоты
[116], 2020 Oya	моно-W	Без отжига	n: >0.1 МэВ, 5 · 10 ²⁴ н/м ² (0.1 сна), 633, 963 и 1073 К	П: 100 эВ, 5.0 · 10 ²⁵ D/м ² , 1 · 10 ²² D/(м ² · с), 673, 873, 973 К	ТДС, МЯР	ч	1.82 эВ (673 К): 2.2 · 10 ⁻¹ ат. %; дислокационные петли, вакансии, небольшие вакансионные кластеры 2.31 эВ (873 К): 1.5 · 10 ⁻² ат. %; пустоты 2.46 эВ (973 К): 4.9 · 10 ⁻³ ат. %; пустоты
[10], 2013 Hatano	поли-W 99.99 %	1 ч, 1173 К	n: >0.1 МэВ, 0.025 сна, 323 К	П: 100 эВ, 5 · 10 ²⁵ D/м ² , 5 · 10 ²¹ D/(м ² · с), 773 К	ТДС, МЯР	ч	1.8 эВ: 0.2 ат. %
[117], 2011 Shimada	поли-W 99.99 %	1 ч, 1173 К	n: >0.1 МэВ, 0.025 сна, 323 К	П: 100 эВ, 5 · 10 ²⁵ D/м ² , 5 · 10 ²¹ D/(м ² · с), 473 К	ТДС, МЯР	ч	0.9 эВ (только поврежденный), 1.1 эВ, 1.3 эВ, 1.5 эВ (только поврежденный), 1.75 эВ (только поврежденный), 2.0 эВ (только поврежденный)
[11], 2021 Kobayashi	поли-W 99.99 %	1 ч, 1173 К	1) n: 0.43 сна, 918 К; 0.74 сна, 1079 К 2) Fe ⁺ : 6.4 МэВ, 0.3 сна, 293 К	Г: D ₂ (99.4%), 20 ч, 80 кПа, 873 К	ТДС	ч	1.85 эВ (Fe ⁺): радиационные дефекты 2.05 эВ (n): пустоты
[69], 2014 Gasparyan	поли-W 99.98 %	20 мин, 1000 К	W ⁺ : 20–2 МэВ, 1.4 · 10 ¹⁸ – 1.38 · 10 ¹⁷ W/м ² (0.9 сна), 293 К	А: 0.2 эВ, (0.38–2) · 10 ²³ D/м ² , 3.0 · 10 ¹⁹ D/(м ² · с), 600, 700, 800 К	ТДС	ч	1.7–1.9 эВ (600 К): вакансионные кластеры 1.8–2.0 эВ (700, 800 К): вакансионные кластеры больших размеров, пустоты

Таблица 1. Окончание

Ссылка на работу], год, первый автор	Материал	Отжиг	Повреждение	Процедура ввода водорода	Метод	Способ определения энергии связи	Энергия связи, концентрация, природа ловушек
[118], 2017 Hodille	поли-W 99.97 %	2 мин, 2000 К	W ⁺ : 20 МэВ, 7.8 · 10 ¹⁷ W/м ² , (0.5 сна), 293 К [127]: отжиг 1 час при 600, 800, 1000, 1200 К после повреждения	[127] А: 0.3 эВ, 1.3 · 10 ²⁵ D/м ² , 2.6 · 10 ¹⁹ D/(м ² · с), 500 К [128] А: 0.3 эВ, 10 ²⁴ D/м ² , 5.8 · 10 ¹⁸ D/(м ² · с), 600 К	ТДС, МЯР	Ч	0.85 эВ (исходные) 1.00 эВ (исходные) 1.65 эВ: дислокации перегиба (после облучения) 1.85 эВ: дислокационные петли (после облучения) 2.06 эВ: полости (после облучения)
[119], 2018 Hodille	поли-W 99.997 %	2 мин, 2000 К	W ⁺ : 10.8 МэВ, 1.4 · 10 ¹⁸ W/м ² (0.47 сна), 300— 1000 К и 450—1000 К	А: 0.28 эВ, 5.4 · 10 ¹⁸ D/(м ² · с), 4.7 · 10 ²³ D/м ² и 3.7 · 10 ²³ D/м ² , 600 К	ТДС, МЯР	Ч	1.83 ± 0.05 эВ: дислокационные петли или малые вакансионные кластеры 2.10 ± 0.06 эВ: вакансионные кластеры
[120], 1991 Fransens	поли-W 99.95 %	30 мин, 1273 К	¹¹¹ In ⁺ : 50 кэВ, ≤ 10 ¹⁶ м ⁻² (0.005 сна), 293 К	И: 500 эВ, 10 ¹⁷ —10 ²¹ Н ⁺ /м ² , 293 К	ВУК	Ч	1.55(2) эВ: 1-й атом в вакансии 1.38(2) эВ: 2-й атом в вакансии 1.30 эВ: пузырелодобный дефект
[121], 2011 Ogorodnikova	поли-W 99.95 %	2 ч, 1200 К	W ⁺ : 5—20 МэВ, 3.5 · 10 ¹⁶ —1.0 · 10 ¹⁸ W/м ² (0.28—0.84 сна), 290 К	1) И: 200 эВ, (0.1—3) · 10 ²⁴ D ⁺ /м ² , 4 · 10 ¹⁹ D/м ² · с 2) П: 38 эВ/D ⁺ , 10 ²⁶ —10 ²⁷ D/м ² , 10 ²² D/(м ² · с), 320—750 К	ТДС, МЯР	Ч	0.85 эВ: дислокации, границы зерен 1.45 эВ: вакансии 1.85 эВ: вакансионные кластеры
[122], 2011 Wright	поли-W* 99.97 %	Без отжига	W ⁺ : 12.3 МэВ, 2 сна, 300 К	П: 1.6 эВ, 2.2 · 10 ²⁶ D/м ² , (0.3—2.7) · 10 ²⁴ D/(м ² · с), 360—480 К и 650—950 К	ТДС, МЯР	Ч	1.0 эВ: дислокации, вакансии 1.25 эВ 1.7 эВ: вакансионные кластеры
[123], 2013 t'Hoep	поли-W 99.96 %	1 ч, 1273 К	W ⁺ : 12.3 МэВ, 3 · 10 ¹⁷ W/м ² (0.22 сна), 293 К	П: 1.6 эВ, (3—5) · 10 ²⁴ D/(м ² · с), 525, 800, 1050, 1185, 1195 К	ТДС, МЯР, ПАС	Ч	1.2 эВ (525, 1000 К), 1.4 эВ (525, 1000 К): моновакансии 1.85 эВ (525 К): малые вакансионные кластеры 2.05 эВ (1000 К): пустоты
[129], 2018 Krat	Пленки D-W, 293—800 К	Без отжига	Нет		ТДС in situ	Ч	1.18 ± 0.12 эВ: 1.8 ат. %; 2-й атом D в вакансии 1.56 ± 0.16 эВ: 1.0 ат. %; 1-й атом D в вакансии

Обозначения способов ввода водорода в образец: Г — газ, П — плазма, И — ионный пучок, А — пучок атомов; * — пропущен один из этапов подготовки образцов; обозначения материала: поли-W — поликристаллический вольфрам, моно-W — монокристаллический вольфрам; обозначения способа определения энергии связи: Э — метод Киссинджера (экспериментальный), Ч — моделирование (численный).

Методом проникаемости в [102] при температурах 854, 902 и 957 К были исследованы фольги из поликристаллического вольфрама. Авторы получили коэффициент диффузии дейтерия, затем при помощи ТДС изучили образцы, насыщенные дейтерием после экспериментов по проникаемости. Они наблюдали один пик, который промоделировали в TMAP4 с одной ловушкой. Для всех трех образцов энергия связи с ловушкой составила 1.70 эВ. Природу ловушки авторы объясняют десорбцией дейтерия с внутренней поверхности вакансионных кластеров или пор.

В [103] поликристаллический вольфрам насыщали тритием, выдерживая образцы в атмосфере T_2 при давлении 100 кПа и температуре 773 К в течение 4-х ч, после чего образцы быстро охлаждали в атмосфере трития. Нагревая образцы со скоростями 3–20 К/мин, авторы методом Киссинджера по последнему из трех пиков определили энергию выхода трития из ловушек, равную 2.18 ± 0.02 эВ. Авторы предполагают, что эта ловушка связана с вакансионными кластерами, которые могли образоваться в материале на этапе производства. Интересно отметить следующее: авторы сравнили насыщение вольфрамовых образцов в газообразных дейтерии и тритии и обнаружили, что высокотемпературный пик десорбции трития приходится на более низкую температуру, чем дейтерия (при 895 и 953 К соответственно). По мнению авторов, это может означать, что дейтерий в вольфраме более стабилен, чем тритий.

В [104] изучали захват дейтерия в образцы поликристаллического вольфрама, облученные плазмой с энергией 35 эВ (D_3^+ , D_2^+ и $D^+ < 10\%$) до дозы $3.8 \cdot 10^{24}$ D/м² при температуре 393 К. Также исследовали захват после выдержки в D_2 в течение 4 ч при давлении 500 кПа и температуре 773 К. Энергию связи с ловушками определяли методом Киссинджера, нагревая образцы со скоростями 5–20 К/мин. При выдержке в газе ТДС-спектр состоит из двух пиков при ~750 и ~950 К, а после облучения плазмой газовыделение происходит в основном в интервале 600–800 К. Полученные энергии связи составили 1.04 эВ для образцов, насыщенных дейтерием в плазме, и 2.17 эВ для образцов, выдержанных в D_2 -газе. Природу первой ловушки авторы отнесли к вакансиям, а второй — к вакансионным кластерам или пустотам, образованным при слиянии вакансий, так как процесс миграции вакансий в материале начинается при температурах > 550 К.

В [105] монокристаллический вольфрам облучался пучком ионов дейтерия (500 эВ/ D^+) при температурах 300 и 500 К до дозы 10^{22} – 10^{24} D/м². Авторы предполагали, что при такой энергии ионного пучка в процессе облучения образцов не будут

созданы радиационные дефекты. ТДС-спектры, полученные после облучения при 300 К, укладывались в диапазон 400–800 К, а когда облучение проводилось при 500 К, газовыделение при ТДС приходилось на диапазон 600–1000 К. При помощи ВИМС авторами были получены профили захваченного дейтерия на глубине до ~80 нм. Эта информация послужила вводной для моделирования ТДС-спектров в коде TMAP7. Полученная энергия выхода из ловушки 1.34 ± 0.03 эВ была отнесена к первому захваченному в вакансию атому водорода, 1.07 ± 0.03 эВ — ко второму. Авторы связывают третью ловушку с энергией 2.1 ± 0.05 эВ с захватом атомарного водорода в пустоты, которые образуются при слиянии вакансий. Пик, связанный с этой ловушкой, наблюдался после облучения образцов при температуре 500 К и отсутствовал, когда облучение проводили при 300 К. Также авторы рассмотрели ТДС-спектры из работы [124], которые были получены при тех же условиях и с теми же образцами, что и в работе [105], но время между облучением образца и началом ТДС-эксперимента в работе [124] было 20 мин, а в работе Пуна и др. — несколько дней. В ТДС-спектрах из [124] наблюдался пик при ~400 К, которого не было в работе Пуна. Этому пику соответствует энергия связи 0.65 эВ, и он обусловлен слабо связанным с ловушками дейтерием и поэтому уже не наблюдался спустя несколько дней в экспериментах Пуна. Авторы отнесли этот слабый тип ловушек к дислокациям.

На той же установке и при тех же условиях, что и в работах [105, 124], исследовали захват дейтерия в монокристаллическом вольфраме [106]. При температуре облучения 300 К авторы предположили, что в образцах есть два типа ловушек с энергией 1.3 и 1.0 эВ, которые они отнесли к энергии связи первого и второго атомов дейтерия с вакансией, в то время как при температуре облучения 500 К была найдена только одна ловушка с энергией связи 2.1 эВ. Авторы высказали гипотезу, что эта ловушка образуется во время диффузии и слияния комплексов дейтерий-вакансия во время внедрения ионов при $T > 350$ К и представляет собой нано-пузыри, сгруппированные около поверхности образцов. Эти пузыри служат диффузионным барьером для ионов дейтерия и уменьшают общее количество дейтерия, захваченного в вольфрам.

В эксперименте по проникаемости Андерл и др. облучали фольгу из поликристаллического вольфрама пучком ионов D_3^+ с энергией 1 кэВ/ D^+ . Часть образцов не отжигалась, часть отжигали при температурах 1273 и 1673 К [107]. Авторы предположили, что в материале присутствуют ловушки одного типа. Энергия выхода во-

дорода из ловушек в неотожженном образце у авторов получилась равна 1.56 эВ, для отожженных при 1273 и 1673 К образцов она составила 1.42 эВ и 1.34 эВ соответственно. Хотя с помощью ПЭМ и было установлено, что при отжиге в образцах уменьшалась плотность дислокаций, а полученные значения концентрации ловушек были меньше для отожженных образцов, авторы связали полученные энергии выхода не с дислокациями, а с возникновением связи водород-водород в дефекте структуры.

В [108] Огородникова и др. проводили эксперименты по облучению поликристаллического вольфрама пучками ионов с энергией 200 эВ/D и 3 кэВ/D до дозы 10^{21} – $5 \cdot 10^{24}$ D/m² при 300–400 К. При моделировании ТДС-спектров предполагалось, что в образцах есть два типа ловушек: низкоэнергетичные с энергией связи 0.85 эВ, обусловленные дислокациями и границами зерен, и высокоэнергетичные с энергией связи 1.45 эВ, относимые к вакансиям и молекулам D₂ в кластерах. Эти типы ловушек присутствуют в образце до облучения и увеличивают свою концентрацию во время облучения. Таким образом, внедрение D⁺ даже с малой энергией ионов (200 эВ/D⁺) с помощью ионного пучка ведет к образованию новых ловушек в материале. Авторы объясняют это возникновением полей напряжений (из-за перенасыщения приповерхностного слоя дейтерием), которые приводят к смещению узлов кристаллической решетки вольфрама.

В [53] Гаспаряном и др. энергия выхода дейтерия из ловушек в поликристаллическом вольфраме была получена из экспериментов по проницаемости. Вольфрамовая фольга облучалась пучком ионов D³⁺ с энергией 600 эВ при температуре 820–920 К. Энергия выхода из ловушки, определенная по кривой проницаемости, составила 2.05 эВ. Авторы относят эту ловушку к пустотам в материале – порам и трещинам, которые они наблюдали на СЭМ-изображениях среза вольфрамовых образцов. Концентрация ловушек, определенная по этим изображениям, равна $\sim 10^{-3}$ ат. %, такое же значение было получено при моделировании эксперимента в TMAP7.

Проницаемость отожженного и неотожженного вольфрама была исследована Накамурай и др. [109]. В этой работе поликристаллическую вольфрамовую фольгу толщиной 25 мкм облучали ионным пучком с энергией 1 кэВ/D⁺, поток ионов был равен $9.0 \cdot 10^{18}$ D/(м²·с). Для неотожженного вольфрама было получено значение энергии связи с ловушкой, равное 0.9 эВ, при равномерной концентрации ловушки $4 \cdot 10^{-3}$ ат. %. После отжига вольфрамовых образцов при температуре 1273 К в течение трех часов эта ловушка исчезала. Стоит уточнить, что авторы прене-

брегли зоной имплантации и связанными с ней эффектами в своих расчетах, так как, по их мнению, энергия пучка в 1 кэВ относительно мала для того, чтобы принимать ее эффекты во внимание. В работе [125] тот же коллектив авторов исследовал проницаемость вольфрама в диапазоне температур 470–670 К с такими же параметрами энергии ионного пучка и потока, но перед этим вольфрам прогревали при температуре 660 К для дегазации в течение нескольких часов. Попытка авторов промоделировать кривые проницаемости с параметрами ловушек для неотожженного вольфрама из работы Андерла [107] (упомянута выше) оказалась безуспешной, хотя физические условия эксперимента были очень близки. Промоделировать все полученные кривые проницаемости с другим набором параметров не удалось. В результате для температуры 512 К ими была найдена энергия связи с ловушкой, равная 1.2 эВ, а для 616 К – 1.3 эВ. Авторы скептически отнеслись к полученным значениям и предположили, что трудности в моделировании обусловлены недостоверным коэффициентом диффузии для их диапазона температур. В заключение сказано, что энергия связи с ловушкой в вольфрамовом образце имеет порядок ~ 1 эВ и концентрацию около нескольких тысячных ат. %.

В работе [110] Огородниковой и др. был изучен захват дейтерия в вольфрамовые покрытия на углеродных подложках. Вольфрам наносился тремя способами: плазменным напылением в вакууме (PSW) до толщины 200 мкм, физическим вакуумным напылением (PVD-W) до толщины 4–5 мкм и магнетронно-ионным напылением (CMSII-W) до толщины 7 мкм; углеродная подложка имела толщину 1 мм. Сканирующая электронная микроскопия показала, что покрытия CMSII-W и PSW имеют более шероховатую поверхность, чем PVD-W покрытия. Для насыщения образцов дейтерием использовался как ионный пучок (200 эВ/D⁺), так и облучение плазмой (20–200 эВ, 97% D₃⁺). Температура образцов была 320–650 К, поток и доза варьировались в пределах 10^{19} – 10^{20} D/(м²·с) и 10^{23} – 10^{25} D/m² соответственно. Было обнаружено три типа ловушек с энергиями 0.85 эВ (дислокации, границы зерен), 1.45 эВ (вакансии) и 1.85 эВ (вакансионные кластеры, поры). Интересно отметить, что при температуре 320 К и дозе дейтерия $2 \cdot 10^{25}$ D/m² (образцы выдерживались в плазме с энергией дейтронов 20 эВ) захват дейтерия в низкоэнергетичную ловушку в CMSII-W покрытии был в два раза выше, чем в PSW, а захват в ловушки с энергией 1.45 и 1.85 эВ – в четыре раза выше. Авторы связали эту особенность с технологическим процессом получения покрытия методом CMSII, при котором в вольфрамовом покрытии возникает

множество крупных дефектов и примесей. Захват дейтерия, измеренный методами МЯР и ТДС для SMSII и PVD покрытий, совпал, в то время как для более толстого покрытия PSW, согласно ТДС, захват в ~ 5 раз больше, чем определенный МЯР. Это говорит о том, в PVD и SMSII вольфрамовых покрытиях внедренный дейтерий оставался в приповерхностном слое, а в PSW — диффундировал на большую толщину, чем глубина детектирования МЯР.

В работе [111] изучалось влияние блистеров на захват водорода в поликристаллический вольфрам. Неповрежденные образцы облучали дейтериевой плазмой (энергия ~ 40 эВ) при температуре 500 К до высоких доз от $3.2 \cdot 10^{26}$ до $1.0 \cdot 10^{28}$ D/m², в результате чего на поверхности вольфрама образовывались блистеры. Был использован широкий спектр диагностик: СЭМ, ПЭМ, МЯР, ТДС и ПАС. Моделирование ТДС-спектров было проведено в предположении, что в образцах существует два типа ловушек с энергиями 1.10 эВ и 1.35 эВ с неравномерными профилями концентрации по толщине образцов. Авторы обнаружили, что концентрация дефектов первого типа резко падает на глубине $> \sim 40$ мкм; концентрация дефектов второго типа тоже снижается на глубине ~ 40 мкм, но при этом остается на значимом уровне и после 40 мкм. Авторы связали эту характерную глубину в ~ 40 мкм со средней толщиной первого от поверхности образцов слоя зерен ~ 33 мкм. Это, а также анализ данных ПЭМ и ПАС позволили авторам предположить, что дефект первого типа — это дислокации, которые аннигилируют при достижении границ зерна, а дефект второго типа — это вакансии. Авторы предложили следующий механизм их образования: возникновение блистеров на поверхности образцов ведет к возникновению напряжений в кристаллической решетке металла, что приводит к образованию дислокаций, а пересечение дислокаций и их миграция вглубь материала уже порождают вакансии.

Захват ионов дейтерия при облучении поликристаллического вольфрама плазмой (основной компонент — D₃⁺, 38 эВ) при разных температурах отжига исследовал Манхард [32]. С помощью ПЭМ была определена плотность дислокаций, которая составила $3.2 \cdot 10^{14}$ м⁻² для вольфрама, отожженного при 1200 К, и до $1.9 \cdot 10^{12}$ м⁻² для отожженного при 2000 К вольфрама. Энергия выхода из ловушек была определена по методу Киссинджера и составила 1.25 ± 0.11 эВ. Автор отнес эту ловушку к дислокациям.

В работе [112] Элевельд и ван Вин пучком ионов D₂⁺ с энергией 30 кэВ облучали отожженный монокристаллический вольфрам, создавая вакансионные дефекты в образце. Полученное ими

значение энергии связи водорода с вакансией 1.43 ± 0.02 эВ считается эталонным.

В экспериментах Зиброва и др. [96] поликристаллический вольфрам облучали пучком ионов с энергией 10 кэВ/D⁺. Уровень повреждения составил $6.3 \cdot 10^{-3}$ сна. Предполагается, что созданные дефекты — в основном пары Френкеля. Затем образец отжигался при 550 К в течение 5 мин (в таких условиях дейтерий покидает вакансии, но сами вакансии еще неподвижны), после чего образец повторно облучали ионами D⁺, но уже с энергией 670 эВ/D⁺ — чтобы заполнить образовавшиеся вакансии, не создавая новые. Методом Киссинджера по второму из двух пиков была определена энергия связи водорода с вакансией — 1.56 ± 0.06 эВ. Уточним, что в ходе экспериментов образцы использовались повторно и отжигались 1 час при 1700 К перед каждым новым экспериментом.

Эксперимент, практически аналогичный эксперименту из [96], был проведен Рябцевым и др. [113]. Поликристаллический вольфрам облучался пучком ионов с энергией 10 кэВ/D⁺, чтобы создать в образце вакансионные дефекты, но дегазация проводилась не при 550 К, а при 800 К — при данной температуре вакансии становятся подвижными и сливаются в вакансионные кластеры, состоящие из 4–10 вакансий. Энергия связи водорода с вакансионными кластерами была определена методом Киссинджера по второму из двух пиков при скоростях нагрева 0.25–4 К/с и составила 2.10 ± 0.02 эВ.

Влияние облучения гелием на захват дейтерия в вольфрам исследовали Арутюнян и др. в работе [114]. Поликристаллические вольфрамовые образцы последовательно облучались ионами He⁺ с энергией 3 кэВ до дозы 10^{19} , 10^{20} и 10^{21} He/m² при комнатной температуре. После каждого этапа облучения ионами He⁺ образцы облучались пучком ионов дейтерия с энергией 670 эВ/D⁺ до дозы 10^{19} D/m² также при комнатной температуре, и в этой же камере проводился ТДС-эксперимент, после чего образец облучался ионами гелия до следующей дозы. При дозе облучения 10^{19} He/m² в образце наблюдались ловушки с энергиями выхода 1.16 эВ, 1.31 эВ и 1.48 эВ. Первые две энергии были отнесены авторами к захвату дейтерия в комплексы V-He (вакансия V, занятая атомами гелия He), а третья энергия — к захвату дейтерия в вакансию. Для дозы облучения 10^{20} He/m² основной ловушкой был дефект с энергией связи 1.78 эВ, который обусловлен захватом дейтерия в вакансионные кластеры (VC), частично заполненные атомами He. В случае дозы облучения 10^{21} He/m² были найдены энергии связи 2.08 эВ и 2.27 эВ, соответствующие адсорбции дейтерия с внутренних поверхностей вакансионных кластеров или

пустот. Интересно отметить, что при дозе облучения $5 \cdot 10^{21}$ He/м² захват дейтерия в вольфрам резко падал, так как при такой дозе, по-видимому, большинство дефектов в зоне внедрения гелия заполнены гелием.

В работе [115] было исследовано влияние облучения ионами инертных газов на захват дейтерия в поликристаллическом вольфраме. Авторы подготовили четыре вольфрамовых образца: один из них не облучали ионами инертных газов, три другие облучили ионами соответственно He, Ne и Ar до дозы 0.3 сна при температуре 473 К. Все образцы облучали дейтериевой плазмой с энергией 40 эВ до дозы $1.0 \cdot 10^{26}$ D/м² при температуре 520 К. Четыре полученных ТДС-спектра были промоделированы с тремя типами ловушек для каждой группы, итого было получено 12 значений энергии выхода из ловушек, значения которых приведены в табл 1. Авторы предположили, что первый и второй тип ловушек с энергией 1.13–1.28 эВ и 1.40–1.44 эВ соответственно связан с захватом нескольких атомов дейтерия в одну вакансию, причем первый тип – это 4–6-й атомы в вакансии, а второй тип – 1–3-й атомы в вакансии. Исключением является гелий, у которого энергия связи 1.28 эВ с первым типом ловушки была отнесена авторами к 1–2-му атому в вакансии. В основе третьей ловушки с энергией 1.67–1.96 эВ лежит образование вакансионных кластеров из двух вакансий, но в случае аргона вакансионные кластеры состоят из большего числа вакансий и образуют пустоты в вольфраме. Авторы отмечают, что предварительное облучение вольфрама гелием немного уменьшило захват дейтерия в вольфраме по сравнению с необлученными образцами; Ne уменьшил захват в моновакансии, но заметно увеличил захват в вакансионные кластеры, а Ar незначительно снизил захват нескольких атомов дейтерия в одну вакансию, при этом значительно повысив захват в другие ловушки, особенно за счет создания пустот.

В работе [116] три группы монокристаллических вольфрамовых образцов облучили нейтронами до дозы 0.1 сна при трех разных температурах 633, 963 и 1073 К, после чего облучили дейтериевой плазмой до дозы $5.0 \cdot 10^{25}$ D/м² при температуре 673, 873 и 973 К (температуры были подобраны так, чтобы примерно соответствовать температурам при нейтронном облучении). После этого с одной половиной образцов провели ТДС-эксперимент, а другую исследовали методом ядерных реакций. На ТДС-спектрах наблюдался один пик. Авторы промоделировали ТДС-спектры одним типом ловушек (с равномерной концентрацией по толщине), но с разными энергиями связи для каждой группы образцов: 1.82, 2.31 и 2.46 эВ. Для первой группы вольфрамовых образцов ос-

новными видами ловушек являются дислокационные петли, вакансии и небольшие вакансионные кластеры. С повышением температуры образцов часть этих ловушек аннигилируют, а вакансионные кластеры объединяются в большие образования типа пустот. При этом было замечено, что при высоких температурах захват дейтерия будет меньшим, но сам дейтерий будет распределен на большей глубине.

Энергия связи водорода с нейтронными повреждениями в вольфраме была определена в работе [10]. Поликристаллические образцы подвергали нейтронной нагрузке до дозы 0.025 сна при 323 К, затем выдерживали в дейтериевой плазме с энергией 100 эВ до дозы $(5-7) \cdot 10^{25}$ D/м² при 773 К. После ТДС-эксперимента полученный термодесорбционный спектр с одним пиком был промоделирован одним типом ловушек, равномерно распределенным по толщине образца. Энергия выхода из ловушек составила 1.8 эВ. Авторы отметили, что эту энергию выхода можно считать некой средней энергией для нескольких типов ловушек в образце, и не стали анализировать их происхождение.

Захват водорода при низких температурах в поврежденный нейтронным облучением поликристаллический вольфрам исследовался в работе [117]. Доза нейтронов составила 0.025 сна, температура образцов во время нейтронного повреждения была 323 К (50 °С); насыщение происходило при температуре 473 К (200 °С) в дейтериевой плазме с энергией 100 эВ до дозы $(5-7) \cdot 10^{25}$ D/м². Моделирование ТДС-спектров неповрежденных и облученных образцов показало, что в образцах можно предположить наличие шести ловушек с энергиями 0.9, 1.1, 1.3, 1.5, 1.75 и 2.0 эВ, причем ловушки с энергиями 1.1 и 1.3 эВ были как в неповрежденных, так и в поврежденных образцах. Авторы заключают, что существуют различные механизмы захвата изотопов водорода для неповрежденного и поврежденного вольфрама.

Кобаяси и др. облучали поликристаллические образцы вольфрама тяжелыми ионами (Fe⁺ с энергией 6.4 МэВ) и нейтронами с энергией > 0.1 МэВ в работах [126] и [11]. В работе [126] вольфрамовые образцы облучались отдельно нейтронами при температурах 9173, 1373 К и ионами железа при температурах 918 и 1079 К, затем облучали дейтериевой плазмой, а в работе [11] образцы вольфрама облучались нейтронами при температурах 918 и 1079 К и ионами железа при комнатной температуре и насыщались в атмосфере дейтерия. Моделирование ТДС-спектров проводилось в коде, разработанном самими авторами. Энергия связи с ловушками, полученная из численного моделирования для облучения мише-

ни ионами железа, составила 1.85 эВ в обеих работах, но, хотя в первой работе авторы и связывали ее с вакансионными кластерами, во второй работе они обозначили ее происхождение более общей формулировкой “радиационные дефекты”. Энергию связи водорода с ловушками, образованными в результате нейтронного повреждения, в первой работе авторы определили как 1.52 эВ, а во второй – 2.05 эВ. Значение 1.52 эВ было неожиданным для авторов, и они затруднились идентифицировать эту ловушку, но значение 2.05 эВ, полученное во второй работе, они уверенно относят к дефектам типа пустот. Таким образом, эксперименты, проведенные Кобаяси и др., крайне интересны с точки зрения моделирования нейтронных повреждений в термоядерных реакторах, но обработку результатов и полученные значения энергий выхода из ловушек для работы [126] нельзя назвать однозначными.

Нейтронные повреждения в вольфраме часто имитируются облучением тяжелыми ионами, в частности, ионами W (так называемое “самоповреждение вольфрама”). Гаспарян и др. в работе [69] повреждали до дозы 0.9 сна поликристаллические вольфрамовые образцы ионами вольфрама W^{6+} с энергиями 2–20 Мэ В. Такой диапазон энергий нужен был для того, чтобы добиться равномерного повреждения вольфрама на глубине до 2 мкм. Затем образцы облучали потоком атомов дейтерия с энергией 0.2 эВ при температурах 600, 700 и 800 К. ТДС-спектр с одним пиком был промоделирован численно. Полученная энергия связи водорода с дефектами варьировалась от 1.7 до 2.0 эВ. Дефекты авторы связали с вакансионными кластерами и пустотами, причем ТДС-спектр при температуре насыщения 600 К моделировался с энергией ловушек 1.7–1.9 эВ, а при температурах 700 и 800 К энергия связи находилась в диапазоне 1.8–2.0 эВ. Авторы предположили, что с ростом температуры вакансионные кластеры увеличиваются в размерах, а энергия выхода из этих ловушек растет.

Детальный анализ энергий связи с ловушками в самоповрежденном вольфраме был проведен в работе [118]. Авторы моделировали ТДС-спектры из [127] и профили распределения дейтерия по глубине из [128]. В [127, 128] поликристаллический вольфрам отжигали при 2000 К для рекристаллизации, затем облучали ионами W^{6+} с энергией 20 МэВ до дозы $7.8 \cdot 10^{17}$ W/m² (0.5 сна в максимуме), а после облучали атомами дейтерия при 500 К до дозы $1.3 \cdot 10^{25}$ D/m² в первом эксперименте и атомами дейтерия и протия при 600 К до дозы 10^{24} D/m² во втором эксперименте. И ТДС-спектры, и профили распределения дейтерия по глубине образца, полученные методом МЯР,

были промоделированы пятью ловушками: ловушки с энергией связи 0.85 эВ и 1.00 эВ были отнесены к внутренним дефектам самого материала до повреждения, ловушки с энергией 1.65 эВ и 1.85 эВ были связаны с дислокационными дефектами и петлями с разной степенью заполненности дейтерием, а ловушка с энергией 2.06 эВ – с возникновением полостей в вольфраме в результате миграции моновакансий.

В статье [119] было показано, как захват водорода во время повреждающего облучения влияет на стабилизацию ловушек. Авторы провели две серии экспериментов: в первой серии вольфрамовые образцы сначала повреждались ионами W^{6+} , затем насыщались пучком атомов дейтерия, а во второй серии повреждение ионами вольфрама и насыщение дейтерием происходило одновременно. В обоих случаях повреждающая доза была одинакова и составила $1.4 \cdot 10^{18}$ W/m² (0.47 сна в максимуме) с энергией ионов 10.8 Мэ В. Для “последовательного” эксперимента повреждение происходило при температурах 300, 600, 800 и 1000 К, насыщение дейтерием до дозы $4.7 \cdot 10^{23}$ D/m² – при 600 К; для “одновременного” эксперимента облучение и насыщение происходило при температурах 450, 600, 800, 900 и 1000 К в течение четырех часов, затем образцы дополнительно насыщались дейтерием при температуре 600 К до дозы $3.7 \cdot 10^{23}$ D/m² (чтобы заполнить ловушки, которые возникли при совместном облучении). ТДС-спектры и профили концентрации дейтерия (получены методом МЯР) были промоделированы в предположении существования двух типов ловушек с энергией 1.83 и 2.10 эВ. По мнению авторов, ловушка первого типа возникает из-за образования дислокационных петель или небольших вакансионных кластеров, а ловушка второго типа – из-за вакансионных кластеров больших размеров. При этом концентрации ловушек обоих типов были выше в тех образцах, которые подверглись одновременному облучению, то есть “одновременное” облучение затрудняет отжиг ловушек. Интересно отметить, что концентрация ловушек первого типа сильнее зависела от температуры облучения, чем концентрация ловушек второго типа.

Методом возмущенных угловых корреляций (ВУК) Франсеном и др. изучалось взаимодействие водорода с вакансиями, созданными при облучении поликристаллического вольфрамового образца ¹¹¹In с энергией 50 кэВ [120]. В эксперименте наблюдался захват нескольких атомов водорода в одну вакансию; при этом было обнаружено, что замещенный атом ¹¹¹In не захватывает водород при комнатной температуре. Для первого атома водорода энергия связи с вакансией

равна 1.55(2) эВ, для второго – 1.38(2) эВ. Также в образце был обнаружен дефект с энергией связи 1.30 эВ, который, предположительно, был обусловлен пузырями, заполненными большим количеством водорода.

Свойства самоповрежденного вольфрама исследовались Огородниковой и др. в работе [121]. Исследовали вольфрам марок Goodfellow и Plansee, использовали широкий диапазон энергий повреждающего облучения (5–20 МэВ/W⁺ или 0.28–0.84 сна). Для насыщения образцов дейтерием использовался как ионный пучок (200 эВ/D⁺), так и облучение дейтериевой плазмой (38 эВ/D⁺). Поток ионов дейтерия был достаточно интенсивным, составляя $4 \cdot 10^{19}$ D/(м²·с) для ионного пучка и 10^{22} D/(м²·с) для плазмы, температура образцов во время облучения и плазмой, и ионным пучком варьировалась от 320 К до 750 К. В ТДС-спектрах неповрежденных и поврежденных образцов наблюдается два пика, которым, согласно моделированию, соответствовали ловушки с энергией связи 0.85 эВ и 1.45 эВ. Первый пик соответствует высвобождению дейтерия из границ зерен или дислокаций, а второй пик – из вакансий. На ТДС-спектре поврежденного образца появляется третий пик, который соответствует выходу дейтерия из вакансионных кластеров, и энергия связи с этим типом ловушек равна 1.85 эВ.

Эксперименты с необработанным (без полировки и без предварительного отжига) поликристаллическим вольфрамом, поврежденным пучком W⁴⁺ с энергией 12.3 МэВ, были описаны в работе [122]. В этой работе были получены ТДС-спектры неповрежденного вольфрама и вольфрама, облученного до дозы 2 сна в максимуме профиля внедрения при температуре 300 К. Насыщение проводилось плазменным облучением с температурой электронов 1.6 эВ до дозы $\sim 2.2 \cdot 10^{26}$ D/м² четырьмя импульсами по 20 секунд каждый, при потоке $\leq 5.6 \cdot 10^{24}$ D/м²·с. Было выбрано два температурных режима облучения: низкотемпературный (360 К на периферии плазменного пучка и 480 К в центре пучка) и высокотемпературный (650–950 К соответственно). ТДС-спектры удалось промоделировать ловушками с энергией 1.0 эВ (дислокации или вакансии), 1.25 и 1.7 эВ (вакансионные кластеры с разными концентрациями и заполненностью), причем концентрация ловушек каждого типа была разной для низкотемпературного и высокотемпературного режима облучения.

В статье [123] изучалась эволюция дефектов в самоповрежденном поликристаллическом вольфраме в зависимости от температуры образца во время последующего облучения дейтериевой плазмой. Образцы были предва-

рительно повреждены ионами W⁴⁺ с энергией 12.3 МэВ до дозы $3 \cdot 10^{17}$ W/м² (0.22 сна в максимуме профиля внедрения). Затем образцы подвергались периодическому воздействию дейтериевых плазменных импульсов (4 импульса по 20 секунд) с энергией ионов 1.6 эВ, при потоке $\leq 5.6 \cdot 10^{24}$ D/(м²·с), при этом температура образцов была 525, 800, 1050, 1185 и 1195 К. Образцы исследовались методами ТДС и ПАС. Численное моделирование термодесорбционного спектра образца, облученного дейтерием при 525 К, было проведено в предположении существования трех типов ловушек с энергиями связи 1.2, 1.4 и 1.85 эВ. Однако высокотемпературный пик в спектре образца, облучавшегося плазмой при температуре 1000 К, удалось промоделировать, только изменив энергию 1.85 эВ на 2.05 эВ. Авторы предполагают, что ловушки с энергиями 1.2 и 1.4 эВ связаны с моновакансиями, а ловушка с энергией 1.85 эВ обусловлена малыми вакансионными кластерами. При повышении температуры вакансии и вакансионные кластеры сливаются, образуя пустоты, поэтому энергия связи у самой “сильной” ловушки изменилась с 1.85 эВ до 2.05 эВ. Также авторами было отмечено, что с ростом температуры поверхности образцов во время насыщения плазмой захват дейтерия на поверхности резко падает, как и заполненность ловушек. По мнению авторов, это может быть связано не только с объединением малых вакансионных кластеров в большие, но и с миграцией дефектов на поверхность и их последующей аннигиляцией.

Кратом и др. [129] было изучено газовыделение дейтерия из соосаженных слоев D–W на молибденовой подложке при разных температурах осаждения. Осаждение проводилось в атмосфере Ar–D₂ при давлении газов 1.9 Па. Толщина слоя для всех температур составила 100 нм, скорость осаждения 0.4 нм/с, температура подложки во время осаждения варьировалась от ~ 293 К до 800 К. Авторы привели собственную аналитическую модель, позволяющую оценить содержание дейтерия в пленке, которая хорошо описала экспериментальные данные. Наилучшего совпадения модели с экспериментальными данными удалось добиться при энергиях связи 0.74 ± 0.08 эВ, 1.18 ± 0.12 эВ и 1.56 ± 0.16 эВ. Авторы предположили, что первая энергия связи соответствует процессу адсорбции дейтерия с поверхности вольфрамовой пленки, то есть первый пик в ТДС-спектре не связан с захватом в дефект кристаллической решетки вольфрама, а вторая и третья энергии соответствуют дефектам типа вакансий, где энергия 1.56 эВ соответствует первому атому в вакансии, а энергия 1.18 эВ – второму атому в вакансии.

4.3. Факторы, влияющие на получаемые значения энергии связи водорода с ловушкой

Рассмотрим, как получение и обработка экспериментальных данных могут повлиять на расчетную величину энергии связи водорода с ловушкой в вольфраме. Прежде всего следует отметить, что не все ловушки, которые присутствуют в вольфрамовых образцах, можно заметить на термодесорбционных спектрах. Возможны ситуации, когда один тип ловушек захватывает значительно больше водорода, чем другие. Это приводит к тому, что соответствующий пик будет доминировать в ТДС-спектре, и пики выхода водорода из других ловушек в сравнении с ним будут почти незаметны (отчасти эту проблему можно решить построением термодесорбционного спектра в логарифмических координатах). Также возможны случаи, когда ловушки разных типов имеют практически одинаковую энергию связи с водородом, и на спектре их пики сливаются; разделить такой слившийся пик на отдельные пики бывает довольно затруднительно. Количество выбранных в моделировании типов ловушек тоже влияет на результат: если пики слабо различимы, их можно описать одной энергией связи, а можно двумя или тремя типами ловушек “подогнать” один широкий пик. Выбор количества типов ловушек зависит от цели, которую ставят перед собой авторы эксперимента, – промоделировать полученные данные “в общих чертах”, чтобы получить примерное представление об энергии связи водорода с ловушкой, или исследовать тонкую структуру полученных ими ТДС-спектров, выделяя несколько отдельных типов ловушек.

Помимо упомянутых в разделе 2.1 факторов, связанных с постановкой эксперимента, на вид ТДС-спектров большое влияние оказывает наличие оксидной пленки на поверхности образцов. Если введение водорода в образец и регистрация ТДС-спектра проводятся на разных установках, то при переносе образцы неизбежно контактируют с воздухом, иногда в течение значительного времени (недели или даже месяцы). Оксидная пленка на поверхности вольфрамовых образцов, при нормальных условиях имеющая толщину 1–2 нм, приводит к тому, что при регистрации ТДС-спектра [130]:

- дейтерий, который преимущественно используют в лабораторных экспериментах по взаимодействию водорода с вольфрамом, при нагреве покидает образец не только в составе D_2 или HD , но и в составе молекул воды HDO или D_2O . Особенно заметен этот эффект для низких доз насыщения вольфрама дейтерием. В связи со сложностями калибровки измерительных приборов по потокам HDO или D_2O , выделение дейтерия из

образца в составе этих газов обычно не получается определить количественно, что увеличивает погрешность регистрируемых потоков десорбции. Моделирование ТДС-спектра без учета выделения дейтерия в составе молекул воды, если оно имело место, может привести к некорректным результатам в отношении получаемых энергий связи водорода с ловушками в вольфраме;

- оксидная пленка играет роль барьера, ограничивающего свободный выход водорода из образца. Чем толще оксидная пленка на поверхности образца, тем сильнее пик десорбции водорода смещается в область более высоких температур. В [130] этот сдвиг составлял 5–20 К при толщине оксида 1–15 нм. Не учет этого фактора при моделировании приводит к систематической ошибке в определении энергии связи по термодесорбционным пикам.

Большой временной промежуток между насыщением образца водородом и термодесорбционной спектроскопией ведет не только к образованию оксидных пленок, но и к потере части водорода из образцов. Этот водород при нормальных условиях может покинуть ловушки с низкими энергиями связи, и на ТДС-спектре не будет соответствующего пика [131].

Скорость нагрева образцов в ТДС-эксперименте влияет на вид термодесорбционного спектра: при высоких скоростях нагрева водород, захваченный в ловушки с определенной энергией связи, может не успеть покинуть образец, и вклад данной ловушки будет учтен некорректно; при низких скоростях нагрева в случае небольших концентраций водорода в ловушке поток десорбции из образца может оказаться близким к пределу регистрации приборов, что ведет к сложностям в определении положения максимума пика [113].

Определенные вопросы возникают и при интерпретации пиков на термодесорбционных спектрах. В работе Заики и др. [132] показано, что десорбционные пики, наблюдаемые при ТДС-эксперименте, могут быть обусловлены не высвобождением водорода из ловушки определенного типа, а другими физическими явлениями:

- низкотемпературный пик на ТДС-спектре может быть связан с десорбцией водорода с поверхности образца;

- процесс диффузии водорода из объема образца на поверхность также может давать свой пик;

- при температурах, необходимых для разложения оксидов на поверхности образца, они начинают разрушаться, что ведет к резкому высвобождению водорода: площадь вольфрама, с которой происходит выделение водорода, начинает возрастать, и мы наблюдаем высокотемпературный пик, не связанный с высвобождением водорода из ловушек.

Таким образом, определенное из экспериментов разных авторов путем моделирования точное значение энергии выхода водорода из ловушки едва ли можно считать однозначным. Более корректно оперировать “диапазонами” энергий связи, которые наблюдаются при определенных условиях эксперимента, и использовать при моделировании значения энергий связи из этих диапазонов, не стремясь к высокой точности полученного числа.

Для уменьшения неоднозначности набора энергий связи водорода с ловушками стараются проводить серии экспериментов в схожих условиях, варьируя один из параметров, например, начальную температуру нагрева при ТДС [16].

4.4. Исследованные для вольфрама диапазоны параметров

Чтобы наглядно показать, в каких диапазонах температур и доз облучения экспериментально исследованы энергии связи ловушек водорода в вольфраме к настоящему времени, параметры описанных в литературе экспериментов с неповрежденным вольфрамом приведены на рис. 2 в координатах “температура образца во время насыщения водородом”, К – “доза облучения образца водородом”, D/m^2 .

Из рис. 2 видно, что на данный момент энергии связи водорода с ловушками в вольфраме исследованы в основном для дейтерия в диапазоне температур от 293 К до 520 К и в диапазоне доз от

10^{21} до $10^{28} D/m^2$. Согласно оценкам из [133], при достижении допустимого предела накопления трития в установке ИТЭР (700 г) в вольфраме диверторной области захват составит $\sim 2 \cdot 10^{24} T/m^2$. Таким образом, захват изотопов водорода исследован в актуальном диапазоне доз.

Работы по захвату водорода в предварительно поврежденном вольфраме собраны на рис. 3 в координатах “температура образца во время насыщения водородом”, К – “доза повреждения образца”, сна. На графике цветом выделены области рабочих температур [134] и ожидаемых доз повреждений [135, 136] для вольфрамового дивертора токамака ИТЭР.

Из рис. 3 видно, что в настоящее время захват в вольфрам изучен в широком диапазоне повреждений – от 0.005 до 2 сна. Между тем максимальная температура, при которой исследованы энергии связи водорода с ловушками в вольфраме, составляет 1000 К, в то время как в диверторе ИТЭР ожидаемая рабочая температура может достигать до 1500 К (а пиковая – до 2300 К). Также следует подчеркнуть, что было проведено относительно мало экспериментов, в которых было бы задействовано нейтронное облучение. Хотя нейтронное облучение можно имитировать повреждением вольфрама тяжелыми ионами, механизм образования дефектов в этих двух случаях, тем не менее, разный [60], и максимально полную информацию о возможных типах ловушек в нейтронно-поврежденном вольфраме можно

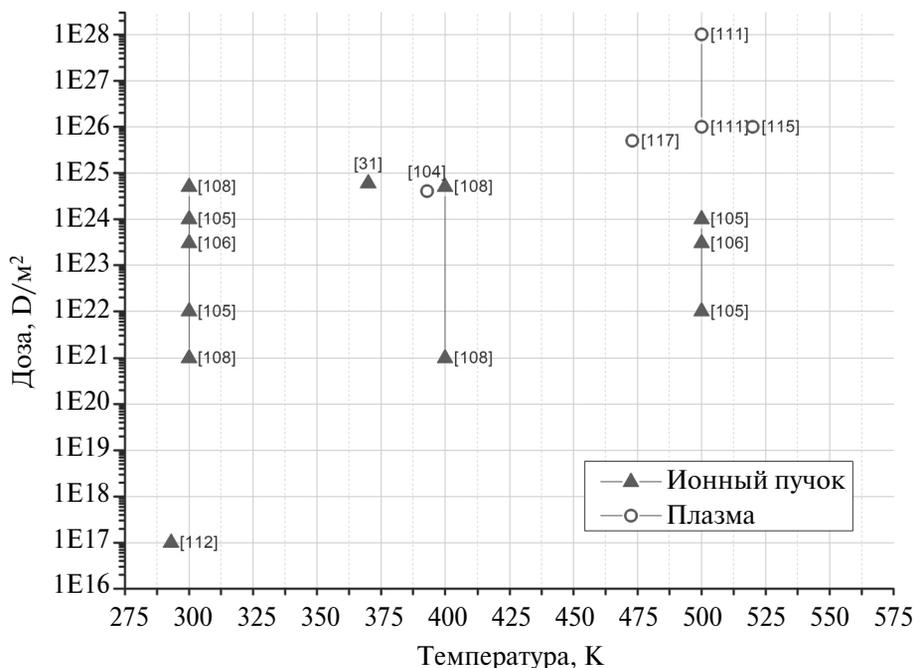


Рис. 2. Условия экспериментов, в которых исследовали захват дейтерия при облучении неповрежденного вольфрама. По оси абсцисс отложена температура образца во время его облучения водородом, К, по оси ординат – доза облучения, D/m^2 . Треугольниками обозначены эксперименты, в которых облучение осуществляли ионным пучком, кружками – эксперименты с плазменным облучением.

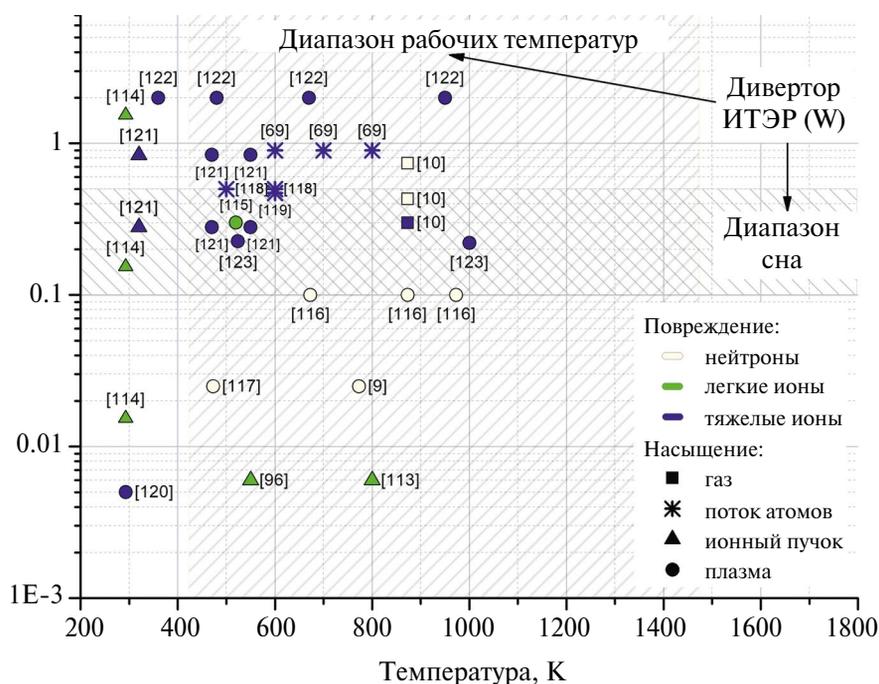


Рис. 3. Параметры экспериментов, в которых исследовался захват в предварительно поврежденный вольфрам. По оси абсцисс отложена температура образца во время его насыщения водородом (К), по оси ординат — доза повреждения (сна); в квадратных скобках указан номер статьи из списка использованной литературы. Цветом символов обозначен тип частиц, которыми образец был предварительно поврежден: молочный — повреждение нейтронами, зеленый — легкими ионами, синий — тяжелыми ионами. Квадратами обозначены эксперименты, в которых ввод водорода осуществлялся путем насыщения в газовой среде, звездочками — облучением атомарным пучком, треугольниками — облучением ионным пучком, кружками — плазменным облучением. Заштрихованной областью показан диапазон ожидаемых температур в диверторе ИТЭР и ожидаемый в нем уровень повреждений.

получить только из экспериментов с образцами, поврежденными нейтронным облучением. На данный момент все эти эксперименты проводились с тепловыми или быстрыми нейтронами, в то время как нейтронный спектр ТЯР будет другим.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Диапазоны получаемых энергий связи водорода с ловушками различных типов в вольфраме

В ходе работы по обобщению доступной в литературе информации о энергиях связи водорода с ловушками в вольфраме было отобрано и рассмотрено около 30 публикаций, в которых обсуждаются ловушки шести типов: дислокации, вакансии, дислокационные структуры, вакансионные кластеры, полости. Авторы этих работ опубликовали в общей сложности 83 значения энергии связи водорода с ловушками, находящиеся в пределах от 0.65 эВ до 2.46 эВ. Группировка энергий связи по типам дефектов кристаллической решетки дает следующие результаты:

- для дислокаций среднее значение составляет ~1.0 эВ, разброс значений по публикациям в пределах 0.65–1.25 эВ,

- для 1-го атома водорода в вакансии среднее значение составляет ~1.4 эВ, разброс значений по публикациям в пределах 1.05–1.55 эВ,
- для 2-го и т.д. атома водорода в вакансии это значение равно ~1.2 эВ в пределах 1.00–1.35 эВ,
- для дислокационных структур ~1.8 эВ в пределах 1.65–1.85 эВ,
- для вакансионных кластеров ~2.0 эВ в пределах 1.70–2.25 эВ,
- для пустот ~2.2 эВ в пределах 2.05–2.45 эВ.

Сводная информация по энергиям связи с ловушками различных типов представлена на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что на основании литературных данных каждому типу дефектов сложно сопоставить некий диапазон возможных значений энергии связи (разброс 0.20–0.66 эВ). В некоторых случаях эти диапазоны пересекаются или накладываются друг на друга, из-за чего исследователю, получившему определенное значение энергии связи водорода с ловушкой, может быть довольно затруднительно отнести ее к определенному типу дефектов кристаллической решетки вольфрама.

Большой разброс в значениях энергии связи водорода с вакансиями в вольфраме связан с тем, что некоторые авторы предполагали в своих экспериментах захват водорода в вакансию, но не

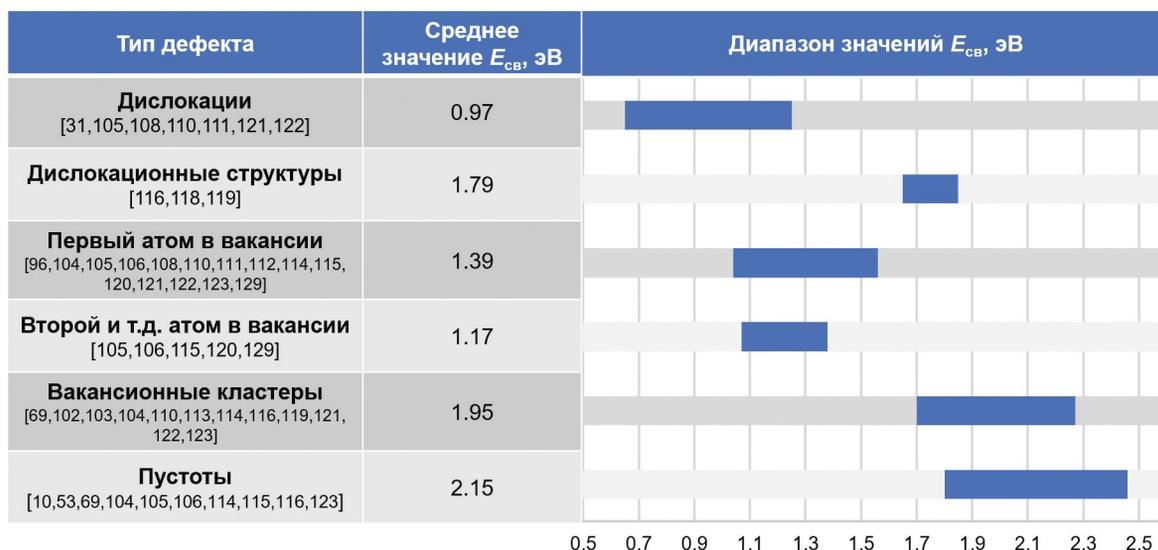


Рис. 4. Диапазоны значений энергии связи водорода с ловушками разного типа в вольфраме.

углублялись в вопрос о том, какой именно атом был захвачен в вакансию для данной ловушки (первый, второй, третий и т.д.). Границу между вакансионными кластерами и пустотами в материале каждый коллектив авторов проводит по-своему, иногда вовсе не разделяя эти группы дефектов. Как правило, дефекты типа пустот наблюдаются при помощи СЭМ или оптического микроскопа.

Следует помнить, что авторами могут быть выделены не все энергии связи для наблюдаемых типов ловушек: например, если термодесорбционный пик, связанный с ловушкой какого-то типа, пренебрежимо мал или “слился” с другими пиками. Результаты определения энергии связи с ловушкой косвенно зависят от того, сколько типов ловушек выбрали авторы для описания своего эксперимента.

Главный недостаток группировки по типам дефектов состоит в том, что авторы в ряде случаев не знают достоверно, а лишь предполагают, какой тип дефектов обуславливает захват водорода с конкретной энергией связи. Некоторые авторы [10, 109, 117], определив энергию связи, не связывают ее ни с каким типом дефектов, поэтому их результаты нельзя классифицировать с этой точки зрения. Иногда энергии связи, довольно близкие по значению и полученные в похожих условиях эксперимента, разные авторы относят к абсолютно разным типам дефектов. Приведем пример: в [104] значение энергии выхода из ловушки 1.04 эВ авторы отнесли к захвату водорода в вакансию; в [105] авторы связали значение 1.07 эВ с энергией выхода 2-го атома водорода из вакансии; в работе [115] значение 1.13 эВ ассоциируется авторами с энергией выхода 4–6-го атома из вакансии; а в работе [111] величина

1.10 эВ соотносится с дислокациями. Подытоживая, можно утверждать, что на данный момент в научном сообществе нет единого мнения о том, какая энергия связи соответствует тем или иным типам дефектов. Нельзя исключать, что энергия связи атома водорода с дислокациями и с частично заполненной вакансией действительно может примерно совпадать. В некоторых случаях можно достоверно связать дефект и энергию связи с ним (этот вопрос рассмотрен в п. 5.2.3), но таких случаев меньшинство. Поэтому осторожные авторы делают несколько предположений о природе наблюдаемой ловушки, не отдавая предпочтение ни одному из них [116, 119].

В качестве альтернативы можно предложить сфокусироваться не на типах дефектов кристаллической решетки, а исходить из характерных условий эксперимента, для которых можно очертить свой “набор” энергий связи водорода с ловушками.

5.2. Связь условий эксперимента и получаемых значений энергии выхода водорода из ловушек

5.2.1. Температура при взаимодействии с водородом

Особенностью вольфрама является его тугоплавкость (температура плавления $T_{\text{плав}} \sim 3700$ К). Такая высокая температура плавления приводит к тому, что залечивание дефектов кристаллической решетки в вольфраме происходит при температурах > 1300 К и находится в диапазоне (0.5–0.7) $T_{\text{плав}} = 1800–2600$ К [137]. Экспериментально полный отжиг радиационных дефектов наблюдается при температуре > 1800 К [48].

Можно выделить несколько характерных температурных диапазонов, в которых происходит залечивание дефектов в вольфраме [137]. В диапазоне температур 523–773 К вакансии в вольфраме становятся подвижными и начинают мигрировать в кристаллической решетке материала, образуя небольшие вакансионные кластеры или исчезая на стоках (стоками могут быть границы зерен, дислокации, поверхность образца). При температурах 720–1150 К в свою очередь начинают мигрировать вакансионные кластеры: они объединяются в кластеры больших размеров или становятся термически нестабильными и распадаются. После 1300 К все вакансионные кластеры становятся нестабильными и в конце концов исчезают. Границы этих температурных диапазонов могут варьироваться в зависимости от количества примесей в вольфрамовом образце, от изначального количества дефектов в нем и от времени, в течение которого проводится отжиг. Согласно правилу Бочвара [138], связывающему температуру начала рекристаллизации металла и температуру его плавления (для вольфрама $T_{\text{рек}} \approx 0.4 \cdot T_{\text{плав}}$), рекристаллизация вольфрама начинается при температурах ≥ 1500 К.

Таким образом, температура, при которой происходит облучение вольфрамовых образцов, напрямую влияет на типы и концентрации ловушек водорода в вольфраме. Это хорошо видно в тех экспериментах, где специально варьировалась температура образца после повреждения: в работе [96] вольфрам повреждали пучком D^+ с энергией 10 кэВ, после чего выдерживали при температуре 550 К, а в работе [113] при тех же условиях выдерживали при 800 К; в первом случае энергия связи водорода с созданной ловушкой была равна 1.56 эВ, а во втором – уже 2.10 эВ, в связи с образованием более крупных вакансионных кластеров. Тенденция увеличения энергии связи водород-ловушка с ростом температуры образца наблюдалась также в работах [69, 105, 106, 123]: например, в последней из работ при 525 К высокотемпературному пику соответствовала энергия связи 1.85 эВ, а при температуре 1000 К высокотемпературный пик не удалось описать той же энергией связи, и более подходящим оказалось значение 2.05 эВ. При температурах 773–950 К в неповрежденных образцах получили энергию связи водород-ловушка, равную 1.70–2.18 эВ [53, 102, 103, 104]. Следует подчеркнуть, что в образцах при этих температурах могут существовать и другие дефекты с такими энергиями связи. Однако в экспериментах неоднократно наблюдалось, что в неповрежденном поликристаллическом вольфраме при температурах ≥ 800 К образуются крупные вакансионные кластеры. Их возникновение после выдержки

образцов при высоких температурах было показано с помощью СЭМ, например, в работе [53]. Возникновение таких крупных дефектов на этапе производства исключено, поэтому их появление хорошо согласуется с описанной выше эволюцией вакансионных кластеров с ростом температуры в вольфраме.

Если в ловушке присутствует водород, отжиг дефектов затрудняется и происходит при более высоких температурах, чем это было бы в не насыщенном водородом образце [119]. В случае вакансий это объясняется повышением энергии миграционного барьера для комплекса вакансия-водород в вольфраме по сравнению с энергией миграционного барьера для пустой вакансии.

5.2.2. Способ ввода водорода

Существует несколько способов ввода водорода в вольфрамовые образцы. Обычно используют облучение ионным пучком или плазмой, а также выдержку образца в газовой среде при повышенной температуре. Реже используют облучение атомарным водородом с энергией 0.2–0.3 эВ, образовавшимся при термической диссоциации молекулы водорода на вольфрамовом капилляре [118, 119].

Ввод водорода в образец с помощью ионного пучка или плазмы позволяет контролировать дозу внедренного водорода и провести само насыщение достаточно быстро. С помощью плазменных установок имитируют облучение вольфрама плазмой с параметрами, ожидаемыми в термоядерном реакторе (в первую очередь в реакторе ИТЭР) или в будущих термоядерных источниках нейтронов (ТИН).

При плазменном облучении образец облучается смесью ионов, образовавшихся из рабочего газа. В частности, при облучении образца дейтериевой плазмой на его поверхность попадает смесь ионов D^+ , D_2^+ , D_3^+ в соотношении, уникальном для каждой установки и, кроме того, меняющемся от эксперимента к эксперименту. Также в плазме будут присутствовать ионы примесей с энергией, которая определяется приложенным к образцу вытягивающим потенциалом. Таким образом, даже при чистом газе поверхность одновременно облучают ионы с разными энергиями. В рассмотренных в данном обзоре публикациях на плазменных установках в настоящий момент достигнуты дозы облучения до 10^{28} D/m² [111].

Ионный пучок представляет собой сепарированный поток моноэнергетичных ионов строго определенной массы, что существенно упрощает интерпретацию результатов. Однако при облучении ионным пучком поток ионов на поверхность и достижимые дозы облучения существен-

но меньше, чем при плазменном облучении, так как при создании ионного пучка “отсекаются” все ионы, не обладающие требуемой массой, а при прохождении ионного тракта часть ионов рассеивается и обрезается диафрагмами для обеспечения максимальной однородности потока в зоне облучения. В рассмотренных в данном обзоре работах максимальные дозы облучения моноэнергетичным ионным пучком составляли 10^{25} D/m² [110]. При ионном и плазменном облучении концентрации водорода на глубине внедрения легко превышают пределы растворимости водорода в вольфраме. Вследствие перенасыщения вакансий водородом происходит образование дивакансий и рост напряжений в кристаллической решетке вольфрама, которые провоцируют появление дислокаций и новых вакансионных кластеров [108]. Высокие дозы облучения водородом приводят к возникновению новых дефектов в приповерхностном слое вольфрама (газонаполненных полостей, блистеров, трещин).

Перенасыщение вакансий проявляется в захвате нескольких атомов водорода в один дефект, поэтому для экспериментов с ионным и плазменным облучением характерно появление разных энергий связи водорода с комплексом вакансия-водород в зависимости от числа атомов, захваченных в одну вакансию (в теории в одну вакансию может быть захвачено до 6 атомов [139]). Чем выше степень заполненности одной вакансии водородом, тем меньше энергия связи водорода с этим комплексом. Как было сказано в п. 5.1, интервал энергий связи водорода с вакансией составляет 1.0–1.5 эВ, с частично заполненной – 1.0–1.35 эВ.

Если энергия облучающих ионов выше определенного значения, ион водорода может выбить атом вольфрама из узла кристаллической решетки, образуя пары Френкеля (вакансию и междоузельный атом). Вакансия является более устойчивым дефектом, чем междоузельный атом [60]. Для иона дейтерия пороговая энергия образования пар Френкеля в вольфраме теоретически составляет 930 эВ [140], хотя на практике создание вакансий наблюдается и при более низкой энергии падающих ионов (215 эВ) [141].

Процесс ввода водорода из газовой среды не повреждает поверхность образцов и не создает в нем внутренних дефектов, так как при таком способе насыщения образца водородом действует только механизм диффузии атомов в объеме кристаллической решетки вольфрама. С другой стороны, вероятность диссоциации молекул водорода на поверхности образцов зависит от качества подготовки поверхности и уменьшается в присутствии оксидных пленок [132]. Диффузия водорода в вольфраме при низкой тем-

пературе довольно медленная, поэтому, чтобы ускорить эксперименты с насыщением вольфрама в газовой среде, их проводят при температурах от ~700 К, при которых ловушки с наименьшими энергиями связи в этих условиях могут не захватывать водород.

Способ ввода водорода облучением тепловыми атомами считается самым “деликатным”: атомы водорода с энергией 0.2–0.3 эВ не повреждают кристаллическую решетку вольфрама, при этом они не проходят этап диссоциации на поверхности металла, поэтому чистота поверхности не влияет на внедрение водорода. Такой способ обычно используется в тех экспериментах, где важно изучить заранее созданные в образце ловушки и исключить повреждающее влияние ионных пучков.

В работе [142] показано, что при плазменном облучении в одну ловушку может быть захвачено больше атомов водорода, чем это было бы при насыщении образца атомарным потоком. Это связано как с большей плотностью потока ионов в сравнении с потоком атомов, так и с прямым внедрением ионов водорода в объем материала, что ведет к возникновению напряжений в кристаллической решетке. Концентрация дейтерия в приповерхностном слое вольфрама после облучения атомарным пучком имеет значение 0.3–0.5 ат. % при дозе $\sim 10^{20}$ D/m² [142], в то время как от ионного пучка с энергией 200 эВ/D⁺ она может достигать 3–5 ат. % при дозе облучения $\sim 10^{24}$ D/m² [143]. Для газа концентрация составляет ~0.4 ат. % [144], а для плазмы – 2–2.5 ат. % (доза облучения $\sim 10^{26}$ D/m²) [145].

5.2.3. Повреждающее облучение

В реакции (1) образуется гелий, поэтому обращенные к плазме поверхности ТЯР будут облучаться ионами гелия, также гелий образуется в результате радиоактивного распада трития. В лабораторных экспериментах исследуют влияние предварительного облучения гелием или совместного облучения ионами гелия и дейтерия на захват дейтерия. Энергии связи водорода с ловушками, индуцированными облучением гелием с энергией 3 кэВ и 20 кэВ, получены в работах [114] и [115] соответственно. В работе [115] авторы также исследовали захват водорода в дефекты, образованные под облучением вольфрама инертными газами (Ne, Ar). Более подробному обсуждению захвата атомов водорода и гелия в дефекты кристаллической решетки облученного гелием вольфрама посвящена, например, работа [146]. Тема одновременного воздействия водорода и гелия на вольфрам достаточно обширна и находится за пределами данного обзора.

Так как на данный момент не существует установок с термоядерным спектром нейтронов, нейтронные повреждения часто имитируют путем облучения тяжелыми ионами того же вещества, что и образец. Имитация эта не идеальна, так как, во-первых, при нейтронном повреждении дефекты создаются по всему объему, а при облучении вольфрама ионами вольфрама создаваемые дефекты имеют некое распределение на малой глубине [60]. Во-вторых, нейтронное облучение вольфрама будет приводить к трансмутации атомов решетки и активации материала, а ионное – нет.

Существуют эксперименты ([69, 96, 113, 118, 119]), направленные на исследование конкретных типов дефектов кристаллической решетки. Повреждая образец пучком ионов, авторы предполагают, что создают в материале определенные дефекты, например, вакансии или вакансионные кластеры, и, определяя из эксперимента энергию связи, могут утверждать, что найденное значение соответствует конкретному типу дефектов. Как правило, в таких экспериментах стремятся снизить начальную концентрацию дефектов в образце путем полировки, отжига дефектов, рекристаллизации при прогреве.

Все доступные на данный момент публикации, в которых были определены энергии связи с дефектами, возникающими в результате нейтронного облучения смешанного спектра, относятся к 40-летней японо-американской программе [147] по изучению влияния нейтронных потоков на те материалы, которые будут применяться в ТЯР и ТИН. По результатам работы этой программы [10, 11, 116, 117, 126] можно сказать, что для вольфрама под нейтронным облучением характерно образование крупных вакансионных кластеров с энергией связи от 1.8 эВ до 2.46 эВ по всей толщине образца даже при относительно малых дозах облучения (0.025 сна).

5.2.4. Остальные параметры

5.2.4.1. Изотопный эффект

В работах [103] и [104] исследовалась энергия выхода трития и дейтерия соответственно при одинаковых условиях эксперимента. При насыщении образцов газообразным тритием найденная энергия связи составила 2.18 эВ, а в случае дейтерия – 2.17 эВ, что укладывается в погрешность ± 0.22 эВ, рассчитанную авторами. Хотя одной серии экспериментов недостаточно для того, чтобы ответить на вопрос о связи между энергией выхода водорода из ловушки и массой используемого изотопа, считается, что такая зависимость не слишком значительна,

и параметры захвата и высвобождения трития из ловушек можно определить в экспериментах с дейтерием.

5.2.4.2. Отжиг

Некоторые дефекты, которые возникли в вольфраме на этапе производства, можно устранить отжигом в лабораторных условиях; отжиг в вакууме уменьшает влияние тех напряжений, которые могли возникнуть в образцах после полировки. Его применяют и в тех случаях, когда исследователям необходимо удалить из образцов водород и дефекты, накопившиеся в этих образцах после предыдущих экспериментов. От температуры, длительности и вакуумных условий этого отжига будут зависеть результаты последующих экспериментов. Отжиг также используют, когда нужно добиться укрупнения зерен кристаллической структуры вольфрама.

Влияние размера зерен на захват водорода в вольфрамовые образцы было исследовано в работе [148]. В исследовании использовались три образца поликристаллического вольфрама (1 – размер зерна ~ 1.4 мкм, вытянутые зерна ориентированы вдоль поверхности; 2 – размер зерна ~ 1.6 мкм; зерна ориентированы перпендикулярно к поверхности; 3 – размер зерна ~ 17.3 мкм) и один образец монокристаллического вольфрама. Все образцы были повреждены пучком ионов W^{6+} с энергией 20 МэВ до дозы $\sim 10^{18}$ W/m². Далее образцы облучали при 600 К пучком атомов с энергией 0.27 эВ в течение 70 часов. Поток атомов на поверхность составлял $4 \cdot 10^{18}$ D/(m²·с). По результатам ТДС и МЯР был сделан вывод, что влиянием размера зерна и, соответственно, границ зерен на захват при температуре 600 К можно пренебречь (форма ТДС-спектров у всех четырех образцов оказалась одинаковой в пределах погрешности). Интересно добавить, что максимальная концентрация дейтерия по глубине внедрения для всех образцов оказалась примерно одинаковой, в то время как полный захват был выше у образца с размером зерен 1.4 мкм, а самый низкий – у монокристаллического вольфрама. Авторы связывают это с разными транспортными свойствами вольфрама по отношению к водороду при разных размерах зерна, а не с захватом водорода в границы зерен. Таким образом, ловушкой, связанной с границами зерен, можно пренебречь в сравнении с ловушками, которые возникают под действием повреждающего облучения.

5.2.5. Особые случаи

В большинстве работ по изучению ловушек водорода в вольфраме изучают поли- и монокристаллический вольфрам. Вольфрамовое защитное

покрытие в ТЯР может быть изготовлено путем напыления вольфрама на поверхность, поэтому захват водорода в вольфрамовых покрытиях также привлекает внимание исследователей.

В работе [110] были исследованы ТДС-спектры вольфрамовых покрытий, напыленных на углеродную подложку. Соосаждение распыленного вольфрама и дейтерия было изучено в работе [129].

5.3. Группировка ловушек водорода в вольфраме по предистории образцов и типам эксперимента

Попробуем ответить на вопрос, ловушки с какими энергиями связи выбрать для моделирования экспериментальных результатов или оценочных расчетов проектируемых установок. Исходя из условий эксперимента или эксплуатации установки можно предложить следующие диапазоны энергий связи для вольфрамовых материалов.

Ловушки с энергией выхода в диапазоне 0.65–1.00 эВ присутствует в вольфраме практически всегда, но вклад этих ловушек в захват водорода, как правило, существенно меньше в сравнении с захватом в другие типы ловушек. Этот диапазон стоит учитывать в моделировании прежде всего неповрежденных образцов, для которых ввод водорода осуществляется через газообразную среду или атомарный пучок.

Захват в ловушки в интервале энергий связи 1.00–1.30 эВ характерен, как правило, для ввода водорода в вольфрам через плазму или ионный пучок, особенно для высоких доз насыщения водородом (от 10^{23} D/m²). Эти ловушки идут в паре с ловушками из диапазона 1.30–1.55 эВ и не наблюдаются отдельно от них.

Интервал 1.30–1.55 эВ характерен для большинства случаев взаимодействия водорода с вольфрамом и подходит для моделирования ловушек, создаваемых легкими ионами высоких энергий, а также для вольфрамовых пленок.

Для неповрежденных образцов при температурах выше 773 К у поликристаллического вольфрама и выше 500 К у монокристаллического вольфрама характерно появление ловушки с энергией связи 2.05–2.20 эВ.

Диапазоны для ловушек с высокими энергиями связи (от 1.65 эВ до 2.46 эВ), по-видимому, соответствуют вакансионным кластерам разных размеров (начиная от дивакансий и заканчивая пустотами), поэтому их сложно формально отделить друг от друга. Ситуации, при которых в вольфраме могут сосуществовать вакансионные кластеры разных размеров, крайне разнообразны. Если вольфрам не был предварительно поврежден, то динамику роста вакансионных

кластеров можно связать с ростом температуры, но если вольфрам был под воздействием повреждающего облучения, то отследить баланс концентраций “индуцированных” и формирующихся с повышением температуры вакансионных кластеров становится гораздо сложнее. В целом такие случаи можно исчерпывающе описать высокоэнергетичными ловушками с энергиями связи ~1.7, ~1.85, ~2.0 и ~2.15 эВ, причем в каждом конкретном случае могут присутствовать как все четыре перечисленные энергии связи, так и некоторые из них. В целом справедливо утверждение, что с ростом температуры энергия связи смещается от 1.7 эВ в сторону 2.15 эВ. К сожалению, из представленной на данный момент времени экспериментальной базы по энергиям связи водорода с ловушками невозможно выделить более явные закономерности для поврежденного вольфрама.

Перечисленные выше диапазоны энергий связи носят рекомендательный характер. Они служат “отправной точкой” для исследователей, которые хотят промоделировать захват водорода в вольфраме.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен обзор литературы, посвященной энергиям связи водорода с ловушками в вольфраме. Описаны экспериментальные способы исследования ловушек водорода в вольфраме, математические модели захвата водорода в ловушки, существующие программные коды для расчета этих процессов. Рассмотрены основные способы определения энергии связи водорода с ловушкой, указаны факторы, которые могут исказить результаты исследований. Проведен литературный обзор публикаций, в которых авторы определяли энергии связи атома водорода с ловушками в вольфраме. Описанные в этих статьях эксперименты сведены в таблицу с указанием основных параметров образцов и экспериментов. Наглядно показано, какие диапазоны температур, доз повреждения и насыщения экспериментально исследованы на данный момент в контексте энергии связи водорода с дефектами в вольфраме. Выделены интервалы энергий связи с различными типами дефектов кристаллической решетки, указаны недостатки классификации экспериментально полученных энергий связи по типам дефектов кристаллической решетки. Подробно рассмотрено влияние постановки эксперимента на определяемые из экспериментальных данных энергии связи водорода с ловушкой. Даны рекомендации по выбору оптимальных значений энергии связи водорода с ловушками в зависимости от условий эксперимента или эксплуатации.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Philipps V., Mertens Ph., Matthews G.F., Maier H., Edwards P., Loving A., Riccardo V., Greuner H., Neu R., Schmidt A., Rubel M., Ruset C., Villedieu E. and JET-EFDA contributors.* Overview of the JET ITER-like Wall Project // *Fusion Eng. and Design.* 2010. V. 85. № 7–9. P. 1581–1586.
2. *Missirlian M., Firdaouss M., Richou M., Hernandez C., Gargiulo L., Bucalossi J., Corre Y., Delmas E., Greuner H., Gunn J., Hatchressian J.-C., Jalageas R., Li Q., Lipa M., Luo G., Roche H., Saille A., Tsitrone E., Wang W., Zago B.* Manufacturing, testing and installation of the full tungsten actively cooled ITER-like divertor for WEST tokamak /32nd Symposium on Fusion Technology (SOFT 2022). 2022.
3. *Hirai T., Escourbiac F., Barabash V., Durocher A., Fedosov A., Ferrand L., Jokinen T., Komarov V., Merola M., Carpentier-Chouchana S., Arkhipov N., Kuznetsov V., Volodin A., Suzuki S., Ezato K., Seki Y., Riccardi B., Bednarek M., Gavila P.* Status of technology R&D for the ITER tungsten divertor monoblock // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 463. P. 1248–1251.
4. *Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е., Вертков А.В., Чуманов А.Н.* Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. с.
5. *Alefeld G., Völkl J.* Hydrogen in metals I – Basic properties / *Topics in Appl. Phys.* V. 28. Berlin and New York, 1978. 428 p.
6. *Писарев А.А.* Проницаемость водорода через металлы: учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
7. *Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И.* Методы исследования систем металл-водород. Томск: ТПУ, 2008. 286 с.
8. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А.* Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 202 с.
9. *Causey R.A., Venhaus T.J.* The use of tungsten in fusion reactors: a review of the hydrogen retention and migration properties // *Phys. Scripta.* 2001. V. 2001. № T94. P. 9–15.
10. *Hatano Y., Shimada M., Alimov V.Kh., Shi J., Hara M., Nozaki T., Oya Y., Kobayashi M., Okuno K., Oda T., Cao G., Yoshida N., Futagami N., Sugiyama K., Roth J., Tyburska-Püschel B., Dorner J., Takagi I., Hatakeyama M., Kurishita H., Sokolov M.A.* Trapping of hydrogen isotopes in radiation defects formed in tungsten by neutron and ion irradiations // *J. Nuclear Mater.* 2013. V. 438. P. 114–119.
11. *Kobayashi M.I., Shimada M., Taylor C.N., Nobuta Y., Hatano Y., Oya Y.* Numerical analysis of deuterium migration behaviors in tungsten damaged by fast neutron by means of gas absorption method // *Fusion Eng. and Design.* 2021. V. 168. P. 112635.
12. *Van Gorkum A.A., Kornelsen E.V.* Quantitative thermal desorption spectrometry of ionically implanted inert gases – I. Fundamental aspects // *Vacuum.* 1981. V. 31. № 2. P. 89–98.
13. *Kornelsen E.V., Van Gorkum A.A.* Quantitative thermal desorption spectrometry of ionically implanted inert gases – II. Technical requirements // *Vacuum.* 1981. V. 31. № 2. P. 99–111.
14. *Myers S.M., Richards P.M., Wampler W.R., Besenbacher F.* Ion-beam studies of hydrogen-metal interactions // *J. of Nuclear Mater.* 1989. V. 165. № 1. P. 9–64.
15. *Zibrov M.* The influence of radiation, mechanical, and plasma-induced damage on deuterium retention in tungsten: дис. Ghent University, 2018. 182 p.
16. *Ефимов В.С., Гаспарян Ю.М., Писарев А.А.* Исследование тонкой структуры спектров термодесорбции дейтерия из вольфрама // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2013. № 5. С. 79–79.
17. *Rusinov A., Gasparyan Y., Trifonov N., Pisarev A., Lindig S., Sakamoto M.* Investigation of hydrogen-defect interaction in tungsten by the probe fluence method // *J. of Nuclear Mater.* 2011. V. 415. № 1. P. S645–S648.
18. *Бекман И.Н.* Высшая математика: математический аппарат диффузии: учебник для вузов / И.Н. Бекман. – 2-е изд., испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2023. 459 с.
19. *Frauenfelder R.* Solution and diffusion of hydrogen in tungsten // *J. of Vacuum Sci. Technology.* 1969. V. 6. № 3. P. 388–397.
20. *Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потанов С.В., Агафонова Н.Н., Немец В.М.* Масс-спектральные методы прямого элементного и изотопного анализа твердотельных материалов // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 4. С. 427–444.
21. *Hollingsworth A., Lavrentiev M.Yu., Watkins R., Davies A.C., Davies S., Smith R., Mason D.R., Baron-Wiechec A., Kollo Z., Hess J., Jepsu I., Likonen J., Heinola K., Mizohata K., Meslin E., Barthe M.-F., Widdowson A., Grech I.S., Abraham K., Pender E., McShee A., Martynova Y., Freisinger M., De Backer A.* Comparative study of deuterium retention in irradiated Eurofer and Fe–Cr from a new ion implantation materials facility // *Nuclear Fusion.* 2019. V. 60. № 1. P. 016024.
22. *Haasz A.A., Poon M., Macaulay-Newcombe R.G., Davis J.W.* Deuterium retention in single crystal tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2001. V. 290. P. 85–88.
23. *Coad J.P., Likonen J., Rubel M., Vainonen-Ahlgren E., Hole D.E., Sajavaara T., Renvall T., Matthews G.F., JET EFDA Contributors.* Overview of material re-deposition and fuel retention studies at JET with the Gas Box divertor // *Nuclear Fusion.* 2006. V. 46. № 2. P. 350.
24. *Karhunen J., Hakola A., Likonen J., Lissowski A., Laan M., Paris P., JET EFDA Contributors.* Applica-

- bility of LIBS for in situ monitoring of deposition and retention on the ITER-like wall of JET-comparison to SIMS // *J. Nuclear Mater.* 2015. V. 463. P. 931–935.
25. Mayer M., Rohde V., Likonen J., Vainonen-Ahlgren E., Krieger K., Gong X., Chen J., ASDEX Upgrade Team. Carbon erosion and deposition on the ASDEX Upgrade divertor tiles // *J. Nuclear Mater.* 2005. V. 337. P. 119–123.
 26. Pavlyak F. Investigation of hydrogen sensitivity of SIMS method // *Surface Interface Analysis.* 1992. V. 19. № 1–12. P. 232–236.
 27. Wilde M., Fukutani K. Hydrogen detection near surfaces and shallow interfaces with resonant nuclear reaction analysis // *Surface Sci. Reports.* 2014. V. 69. № 4. P. 196–295.
 28. Mayer M. SIMNRA user's guide. 1997.
 29. Alimov V.K., Roth J., Mayer M. Depth distribution of deuterium in single- and polycrystalline tungsten up to depths of several micrometers // *J. Nuclear Mater.* 2005. V. 337. P. 619–623.
 30. Langley R.A., Picraux S.T., Vook F.L. Depth distribution profiling of deuterium and sup 3He / Sandia Labs., Albuquerque, N. Mex. (USA), 1974.
 31. Alimov V.K., Mayer M., Roth J. Differential cross-section of the D (3He, p) 4He nuclear reaction and depth profiling of deuterium up to large depths // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2005. V. 234. № 3. P. 169–175.
 32. Manhard A. Deuterium inventory in tungsten after plasma exposure: a microstructural survey: дис. Universität Augsburg, 2012. 199 p.
 33. Wright G.M., Whyte D.G., Lipschultz B. Measurement of hydrogenic retention and release in molybdenum with the DIONISOS experiment // *J. Nuclear Mater.* 2009. V. 390. P. 544–549.
 34. Алимов В.Х., Бобырь Н.П., Спицын А.В., Черкез Д.И. Удержание дейтерия в радиационно-поврежденном вольфраме // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2017. Т. 40. № 4. С. 25–39.
 35. Lhuillier P.E., Belhabib T., Desgardin P., Courtois B., Sauvage T., Barthe M.F., Thomann A.L., Brault P., Tessier Y. Helium retention and early stages of helium-vacancy complexes formation in low energy helium-implanted tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2013. V. 433. № 1–3. P. 305–313.
 36. Takagi I., Nomura S., Minamimoto T., Akiyoshi M., Kobayashi T., Sasaki T. Hydrogen–deuterium exchange on plasma-exposed W and SS surface // *J. of Nuclear Mater.* 2015. V. 463. P. 1125–1128.
 37. Alimov V.K., Tyburska-Püschel B., Roth J., Hatano Y., Isobe K., Matsuyama M., Yamanishi T. Hydrogen isotope exchange in tungsten irradiated sequentially with low-energy deuterium and protium ions // *Physica Scripta.* 2011. V. 2011. № T145. P. 014037.
 38. Ogorodnikova O.V., Dubov L.Yu., Stepanov S.V., Terentyev D., Funtikov Yu.V., Shtotsky Yu.V., Stolbunov V.S., Efimov V., Gutorov K. Annealing of radiation-induced defects in tungsten: positron annihilation spectroscopy study // *J. of Nuclear Mater.* 2019. V. 517. P. 148–151.
 39. Selim F.A. Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials—a review // *Mater. Characterization.* 2021. V. 174. P. 110952.
 40. Dupasquier A., Manninen M.J. Positrons in solids. Berlin: Springer, 1979. Т. 12. 258 с.
 41. Eldrup M., Singh B.N. Studies of defects and defect agglomerates by positron annihilation spectroscopy // *J. Nuclear Mater.* 1997. V. 251. P. 132–138.
 42. Jean J.Y., Mallon P.E., Schrader D.M. Principles and application of positron & positronium chemistry. Pte. Ltd, Singapore, 2003. 406 с.
 43. Shu W.M., Kawasuso A., Miwa Y., Wakai E., Luo G.N., Yamanishi T. Microstructure dependence of deuterium retention and blistering in the near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of 38 eV at 315 K // *Physica Scripta.* 2007. V. 2007. № T128. P. 96–99.
 44. Eleveld H., Van Veen A. Void growth and thermal desorption of deuterium from voids in tungsten // *J. Nuclear Mater.* 1994. V. 212. P. 1421–1425.
 45. Debelle A., Barthe M.F., Sauvage T. First temperature evolution of irradiation-induced defects in tungsten studied by positron annihilation spectroscopy // *J. Nuclear Mater.* 2008. V. 376. № 2. P. 216–221.
 46. Zhu S., Xu Y., Wang Z., Zheng Y., Zhou D., Du E., Yuan D., Fukuda M., Mihara M., Matsuta K., Minamisono T. Positron annihilation lifetime spectroscopy on heavy ion irradiated stainless steels and tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2005. V. 343. № 1–3. P. 330–332.
 47. Liu F., Xu Y., Zhou H., Li X.-C., Song Y., Zhang C., Li Q., He C., Luo G.-N. Defect production and deuterium retention in quasi-homogeneously damaged tungsten // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2015. Т. 351. С. 23–26.
 48. Zibrov M., Egger W., Heikinheimo J., Mayer M., Tuomisto F. Vacancy cluster growth and thermal recovery in hydrogen-irradiated tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2020. V. 531. P. 152017.
 49. Гоулдстейн Дж., Ньюберри Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лишин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.
 50. Falsafi S.R., Rostamabadi H., Assadpour E., Jafari S.M. Morphology and microstructural analysis of bioactive-loaded micro/nanocarriers via microscopy techniques; CLSM/SEM/TEM/AFM // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2020. V. 280. P. 102166.
 51. Manhard A., Matern G., Balden M. A step-by-step analysis of the polishing process for tungsten specimens // *Practical Metallography.* 2013. V. 50. № 1. P. 5–16.
 52. Голубева А.В., Курнаев В.А., Майер М., Пот И. Захват дейтерия в плазменно-напыленный воль-

- фрам // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2007. № 2. С. 18–25.
53. *Gasparyan Y., Rasinski M., Mayer M., Pisarev A., Roth J.* Deuterium ion-driven permeation and bulk retention in tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2011. V. 417. № 1–3. P. 540–544.
 54. *Гаспарян Ю.М.* Захват и газовыделение дейтерия при ионном внедрении в вольфрам: дис. Нац. исслед. ядер. ун-т “МИФИ”, 2009. 125 с.
 55. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
 56. *Reimer L.* Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. SSOS. V.36. Springer, 2013. 547p.
 57. *Хрипунов Б.И., Койдан В.С., Рязанов А.И., Гурев В.М., Корниенко С.Н., Латушкин С.Т., Муксунев А.М., Семенов Е.В., Столярова В.Г., Унежев В.Н.* Радиационно-поврежденный вольфрам: получение и исследование в потоке стационарной плазмы // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2017. Т. 40. № 4. С. 40–49.
 58. *Zibrov M., Balden M., Dickmann M., Dubinko A., Egger W., Mayer M., Terentyev D., Wirtz M.* Deuterium trapping by deformation-induced defects in tungsten // *Nuclear Fusion.* 2019. V. 59. № 10. P. 106056.
 59. *Chrominski W., Ciupinski L., Bazarnik P., Markelj S., Schwarz-Selinger T.* TEM investigation of the influence of dose rate on radiation damage and deuterium retention in tungsten // *Mater. Characterization.* 2019. V. 154. P. 1–6.
 60. *Pečovnik M.* The influence of hydrogen isotopes on the behaviour of crystal lattice defects in tungsten: дис. Univerza v Ljubljani, 2021. 169 с.
 61. *Wang P., Cao Q., Hou J., Kong X.S., Chen L., Xie Z.M.* Implantation and desorption of H isotopes in W revisited by object kinetic Monte Carlo simulation // *J. Nuclear Mater.* 2022. V. 561. P. 153576.
 62. *Becquart C.S., Domain C., Sarkar U., Debacker A., Hou M.* Microstructural evolution of irradiated tungsten: Ab initio parameterisation of an ОКМС model // *J. Nuclear Mater.* 2010. V. 403. № 1–3. P. 75–88.
 63. *Jiménez F., Ortiz C.J.* A GPU-based parallel Object kinetic Monte Carlo algorithm for the evolution of defects in irradiated materials // *Comp. Mater. Sci.* 2016. V. 113. P. 178–186.
 64. *McNabb A., Foster P.K.* A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1963. V. 227. № 3. P. 618–627.
 65. *Myers S.M., Wampler W.R., Besenbacher F.* Trapping and surface recombination of ion-implanted deuterium in stainless steel // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56. № 6. P. 1561–1571.
 66. *Longhurst G.R.* TMAP7 User Manual. Idaho National Laboratory (INL). 2008. 79 с.
 67. *Merrill B.J., Shimada M., Humrickhouse P.W.* Simulating tritium retention in tungsten with a multiple trap model in the TMAP code // *J. Plasma and Fusion Research SERIES.* 2013. V. 10. P. 71–75.
 68. *Simmonds M.J.* Investigating Fusion Relevant Plasma Material Interactions: Analyzing Hydrogenic Isotope Retention in Heavy-Ion Damaged Tungsten. University of California, San Diego, 2018.
 69. *Gasparyan Yu.M., Ogorodnikova O.V., Efimov V.S., Mednikov A., Marenkov E.D., Pisarev A.A., Markelj S., Čadež I.* Thermal desorption from self-damaged tungsten exposed to deuterium atoms // *J. Nuclear Mater.* 2015. V. 463. P. 1013–1016.
 70. *Guterl J., Smirnov R.D., Krashennnikov S.I., Zibrov M., Pisarev A.A.* Theoretical analysis of deuterium retention in tungsten plasma-facing components induced by various traps via thermal desorption spectroscopy // *Nuclear Fusion.* 2015. V. 55. № 9. P. 093017.
 71. *Oya Y., Li X., Sato M., Yuyama K., Zhang L., Kondo S., Hinoki T., Hatano Y., Watanabe H., Yoshida N., Chikada T.* Thermal desorption behavior of deuterium for 6 MeV Fe ion irradiated W with various damage concentrations // *Journal of Nuclear Materials.* 2015. V. 461. P. 336–340.
 72. *Pick M.A., Sonnenberg K.* A model for atomic hydrogen-metal interactions – application to recycling, recombination and permeation // *J. Nuclear Mater.* 1985. V. 131. № 2–3. P. 208–220.
 73. *Ogorodnikova O.V., Roth J., Mayer M.* Deuterium retention in tungsten in dependence of the surface conditions // *J. Nuclear Mater.* 2003. V. 313. P. 469–477.
 74. *Hu A., Hassanein A.* Modeling hydrogen isotope behavior in fusion plasma-facing components // *J. Nuclear Mater.* 2014. V. 446. № 1–3. P. 56–62.
 75. *Hindmarsh A.C., Brown P.N., Grant K.E., Lee S.L., Serban R., Shumaker D.E., Woodward C.S.* SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers // *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS).* 2005. V. 31. № 3. P. 363–396.
 76. *Ahlgren T., Heinola K., Vörtler K., Keinonen J.* Simulation of irradiation induced deuterium trapping in tungsten // *Journal of nuclear materials.* 2012. V. 427. № 1–3. P. 152–161.
 77. *Grigorev P., Matveev D., Bakaeva A., Terentyev D., Zhurkin E.E., Van Oost G., Noterdaeme J.M.* Modelling deuterium release from tungsten after high flux high temperature deuterium plasma exposure // *J. Nuclear Mater.* 2016. V. 481. P. 181–189.
 78. *Sang C., Bonnin X., Warriar M., Rai A., Schneider R., Sun J., Wang D.* Modelling of hydrogen isotope inventory in mixed materials including porous deposited layers in fusion devices // *Nuclear Fusion.* 2012. V. 52. № 4. P. 043003.
 79. *Wang Z., Sang C., Wang D.* Modelling of deuterium retention and outgassing in self-damaged tungsten under low-energy atomic D flux irradiation: the effects of surface processes // *J. Nuclear Mater.* 2020. V. 540. P. 152390.

80. Oberkofler M., Reinelt M., Linsmeier C. Retention and release mechanisms of deuterium implanted into beryllium // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2011. V. 269. № 11. P. 1266–1270.
81. Matveev D., Wensing M., Möller S., Kreter A., Brezinsek S., Linsmeier C. Hydrogen outgassing following plasma exposure // EUROFUSION WPPFC–CP(16). 2016. P. 14877.
82. Buzi L. Influence of the particle flux on surface modifications of tungsten: дис. — Université de Lorraine, 2015. 162 с.
83. Piechoczek R., Reinelt M., Oberkofler M., Allouche A., Linsmeier C. Deuterium trapping and release in Be (0 0 0 1), Be (11–20) and polycrystalline beryllium // J. Nuclear Mater. 2013. V. 438. P. S1072–S1075.
84. Hodille E.A., Bonnin X., Bisson R., Angot T., Becquart C.S., Layet J.M., Grisolia C. Macroscopic rate equation modeling of trapping/detrapping of hydrogen isotopes in tungsten materials // J. Nuclear Mater. 2015. V. 467. P. 424–431.
85. Hodille E.A., Ferro Y., Fernandez N., Becquart C.S., Angot T., Layet J.M., Bisson R., Grisolia C. Study of hydrogen isotopes behavior in tungsten by a multi trapping macroscopic rate equation model // Physica Scripta. 2016. V. 2016. № T. 167. P. 014011.
86. Hodille E.A., Markelj S., Pecovnik M., Ajmalghan M., Piazza Z.A., Ferro Y., Schwarz-Selinger T., Grisolia C. Kinetic model for hydrogen absorption in tungsten with coverage dependent surface mechanisms // Nuclear Fusion. 2020. V. 60. № 10. P. 106011.
87. Pečovnik M., Schwarz-Selinger T., Markelj S. Experiments and modelling of multiple sequential MeV ion irradiations and deuterium exposures in tungsten // J. Nuclear Mater. 2021. V. 550. P. 152947.
88. Delaporte-Mathurin R., Hodille E.A., Mougénot J., Charles Y., Grisolia C. Finite element analysis of hydrogen retention in ITER plasma facing components using FESTIM // Nuclear Mater. Energy. 2019. V. 21. P. 100709.
89. Benannoune S., Charles Y., Mougénot J., Gaspérini M., De Temmerman G. Numerical simulation by finite element modelling of diffusion and transient hydrogen trapping processes in plasma facing components // Nuclear Mater. Energy. 2019. V. 19. P. 42–46.
90. ABAQUS User Subroutines Reference Manual. Simulia, Dassault Systèmes, 2011.
91. Schmid K., Rieger V., Manhard A. Comparison of hydrogen retention in W and W/Ta alloys // J. Nuclear Mater. 2012. V. 426. № 1–3. P. 247–253.
92. Schmid K. Diffusion-trapping modelling of hydrogen recycling in tungsten under ELM-like heat loads // Physica Scripta. 2016. V. 2016. № T167. P. 014025.
93. Schmid K., Von Toussaint U., Schwarz-Selinger T. Transport of hydrogen in metals with occupancy dependent trap energies // J. Applied Physics. 2014. V. 116. № 13. P. 134901.
94. Schmid K., Zibrov M. On the use of recombination rate coefficients in hydrogen transport calculations // Nuclear Fusion. 2021. T. 61. № 8. P. 086008.
95. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1956. V. 57. № 4. P. 217–221.
96. Zibrov M., Ryabtsev S., Gasparyan Y., Pisarev A. Experimental determination of the deuterium binding energy with vacancies in tungsten // J. Nuclear Mater. 2016. V. 477. P. 292–297.
97. Wei F.G., Enomoto M., Tsuzaki K. Applicability of the Kissinger's formula and comparison with the McNabb–Foster model in simulation of thermal desorption spectrum // Comp. Mater. Sci. 2012. V. 51. № 1. P. 322–330.
98. Cheng L., Enomoto M., Wei F.G. Further assessment of the Kissinger formula in simulation of thermal desorption spectrum of hydrogen // ISIJ international. 2013. V. 53. № 2. P. 250–256.
99. Зибров М.С., Шубина А.С., Гаспарян Ю.М., Писарев А.А. О возможности определения энергии связи водорода с дефектами по термодесорбционным измерениям с различными скоростями нагрева // ВАХТ. Серия “Термоядерный синтез”. 2015. Т. 38. № 1. С. 32–41.
100. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // Acta Metal. 1970. V. 18. № 1. P. 147–157.
101. Шишкова Т.А., Голубева А.В., Розенкевич М.Б. Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами термоядерных реакторов // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 10. С. 1371–1392, в печати.
102. Liu F., Zhou H., Li X.-C., Xu Y., An Z., Mao H., Xing W., Hou Q., Luo G.-N. Deuterium gas-driven permeation and subsequent retention in rolled tungsten foils // J. Nuclear Mater. 2014. V. 455. № 1–3. P. 248–252.
103. Ye X., Li G., Liang C., Ma B., Xiang X., Zheng Z., Ni M., Chen C. Determination of the detrapping energy of tritium in tungsten // J. Nuclear Mater. 2021. V. 544. P. 152662.
104. Ye X., Wang W., Pan Q., Jiang C., Wang Y., Chen X., Wu J., Chen C. Comparison of deuterium retention in tungsten exposed to deuterium plasma and gas // Nuclear Mater. Energy. 2020. V. 24. P. 100775.
105. Poon M., Haasz A.A., Davis J.W. Modelling deuterium release during thermal desorption of D⁺-irradiated tungsten // J. Nuclear Mater. 2008. V. 374. № 3. P. 390–402.
106. Roszell J.P., Davis J.W., Haasz A.A. Temperature dependence of deuterium retention mechanisms in tungsten // J. Nuclear Mater. 2012. V. 429. № 1–3. P. 48–54.
107. Anderl R.A., Holland D.F., Longhurst G.R., Pawelko R.J., Trybus C.L., Sellers C.H. Deuterium transport and trapping in polycrystalline tungsten // Fusion Technology. 1992. V. 21. № 2P2. P. 745–752.
108. Ogorodnikova O.V., Roth J., Mayer M. Ion-driven deuterium retention in tungsten // J. Applied Phys. 2008. V. 103. № 3. P. 034902.

109. Nakamura H., Hayashi T., Iwai Y., Nishi M. The effect of annealing on the transient deuterium permeation characteristics of tungsten // *Fusion technology*. 2001. V. 39. № 2P2. P. 894–898.
110. Ogorodnikova O.V., Sugiyama K., Schwarz-Selinger T., Dürbeck T., Balden M. Ion-induced deuterium retention in tungsten coatings on carbon substrate // *Journal of nuclear materials*. 2011. V. 419. № 1–3. P. 194–200.
111. Liu M., Guo W., Cheng L., Wang J., Wang S., Yin H., Wang T., Huang Y., Yuan Y., Schwarz-Selinger T., De Temmerman G., Cao X.-Z., Luo G.-N., Lu G.-H. Blister-dominated retention mechanism in tungsten exposed to high-fluence deuterium plasma // *Nuclear Fusion*. 2020. V. 60. № 12. P. 126034.
112. Eleveld H., Van Veen A. Deuterium interaction with impurities in tungsten studied with TDS // *J. Nuclear Mater.* 1992. V. 191. P. 433–438.
113. Ryabtsev S., Gasparyan Y., Zibrov M., Shubina A., Pisarev A. Deuterium thermal desorption from vacancy clusters in tungsten // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2016. V. 382. P. 101–104.
114. Harutyunyan Z., Gasparyan Y., Ryabtsev S., Efimov V., Ogorodnikova O., Pisarev A., Kanashenko S. Deuterium trapping in the subsurface layer of tungsten pre-irradiated with helium ions // *J. Nuclear Mater.* 2021. V. 548. P. 152848.
115. Qin S.Y., Jin S., Zou D.R., Cheng L., Shu X.L., Hou Q., Lu G.H. The effect of inert gas pre-irradiation on the retention of deuterium in tungsten: a TMAP investigation combined with first-principles method // *Fusion Engineering and Design*. 2017. V. 121. P. 342–347.
116. Oya Y., Sun F., Yamauchi Y., Nobuta Y., Shimada M., Taylor C.N., Wampler W.R., Nakata M., Garrison L.M., Hatano Y. D retention and depth profile behavior for single crystal tungsten with high temperature neutron irradiation // *J. Nuclear Mater.* 2020. V. 539. P. 152323.
117. Shimada M., Cao G., Hatano Y., Oda T., Oya Y., Hara M., Calderoni P. The deuterium depth profile in neutron-irradiated tungsten exposed to plasma // *Physica Scripta*. 2011. V. 2011. № T145. P. 014051.
118. Hodille E.A., Založnik A., Markelj S., Schwarz-Selinger T., Becquart C.S., Bisson R., Grisolia C. Simulations of atomic deuterium exposure in self-damaged tungsten // *Nuclear Fusion*. 2017. V. 57. № 5. P. 056002.
119. Hodille E.A., Markelj S., Schwarz-Selinger T., Založnik A., Pečovnik M., Kelemen M., Grisolia C. Stabilization of defects by the presence of hydrogen in tungsten: simultaneous W-ion damaging and D-atom exposure // *Nuclear Fusion*. 2018. V. 59. № 1. P. 016011.
120. Fransens J.R., Abd El Keriem M.S., Pleiter F. Hydrogen-vacancy interaction in tungsten // *J. Physics: Condensed Matter*. 1991. V. 3. № 49. P. 9871.
121. Ogorodnikova O.V., Tyburska B., Alimov V.K., Ertl K. The influence of radiation damage on the plasma-induced deuterium retention in self-implanted tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2011. V. 415. № 1. P. S661–S666.
122. Wright G.M., Mayer M., Ertl K., de Saint-Aubin G., Rapp J. TMAP7 simulations of deuterium trapping in pre-irradiated tungsten exposed to high-flux plasma // *J. Nuclear Mater.* 2011. V. 415. № 1. P. S636–S640.
123. 't Hoen M.H.J., Mayer M., Kleyn A.W., Schut H., Zeijlmans van Emmichoven P.A. Reduced deuterium retention in self-damaged tungsten exposed to high-flux plasmas at high surface temperatures // *Nuclear Fusion*. 2013. V. 53. № 4. P. 043003.
124. Quastel A.D., Davis J.W., Haasz A.A., Macaulay-Newcombe R.G. Effect of post-D⁺-irradiation time delay and pre-TDS heating on D retention in single crystal tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2006. V. 359. № 1–2. P. 8–16.
125. Nakamura H., Hayashi T., Nishi M., Arita M., Okuno K. Implantation driven permeation behavior of deuterium through pure tungsten // *Fusion engineering and design*. 2001. V. 55. № 4. P. 513–520.
126. Kobayashi M., Shimada M., Taylor C.N., Buchenauer D., Kolasinski R., Koyanagi T., Nobuta Y., Hatano Y., Oya Y. Influence of dynamic annealing of irradiation defects on the deuterium retention behaviors in tungsten irradiated with neutron // *Fusion Engineering and Design*. 2019. V. 146. P. 1624–1627.
127. Založnik A., Markelj S., Schwarz-Selinger T., Ciupiński Ł., Grzonka J., Vavpetič P., Pelicon P. The influence of the annealing temperature on deuterium retention in self-damaged tungsten // *Physica Scripta*. 2016. V. 2016. № T167. P. 014031.
128. Markelj S., Založnik A., Schwarz-Selinger T., Ogorodnikova O.V., Vavpetič P., Pelicon P., Čadež I. In situ NRA study of hydrogen isotope exchange in self-ion damaged tungsten exposed to neutral atoms // *J. Nuclear Mater.* 2016. T. 469. C. 133–144.
129. Krat S., Gasparyan Y., Vasina Y., Davletiyarova A., Pisarev A. Tungsten-deuterium co-deposition: Experiment and analytical description // *Vacuum*. 2018. V. 149. P. 23–28.
130. Kremer K., Brucker M., Jacob W., Schwarz-Selinger T. Influence of thin surface oxide films on hydrogen isotope release from ion-irradiated tungsten // *Nuclear Mater. Energy*. 2022. V. 30. P. 101137.
131. Moshkunov K.A., Schmid K., Mayer M., Kurnaev V.A., Gasparyan Y.M. Air exposure and sample storage time influence on hydrogen release from tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2010. V. 404. № 3. P. 174–177.
132. Заика Ю.В., Костикова Е.К., Нечаев Ю.С. Пики термодесорбции водорода: моделирование и интерпретация // *Журнал технич. физики*. 2021. Т. 91. № 2. С. 222–231.
133. Roth J., Tsitrone E., Loarer T., Philipps V., Brezinsek S., Loarte A., Counsell G.F., Doerner R.P., Schmid K., Ogorodnikova O.V., Causey R.A. Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2008. V. 50. № 10. P. 103001.
134. You J.H., Visca E., Barrett T., Böswirth B., Crescenzi F., Domptail F., Fursdon M., Gallay F., Ghidersa B.-E., Gre-

- uner H., Li M., Müller A.v., Reiser J., Richou M., Roccella S., Vorpahl Ch. European divertor target concepts for DEMO: Design rationales and high heat flux performance // Nuclear Mater. Energy. 2018. V. 16. P. 1–11.
135. Villari R., Barabash V., Escourbiac F., Ferrand L., Hirai T., Komarov V., Loughlin M., Merola M., Moro F., Petrizzi L., Podda S., Polunovsky E., Brolatti G. Nuclear analysis of the ITER full-tungsten divertor // Fusion Engineering and Design. 2013. V. 88. № 9–10. P. 2006–2010.
136. Roth J., Tsitrone E., Loarte A., Loarer Th., Counsell G., Neu R., Philipps V., Brezinsek S., Lehnen M., Coad P., Grisolia Ch., Schmid K., Krieger K., Kallenbach A., Lipschultz B., Doerner R., Causey R., Alimov V., Shu W., Ogorodnikova O., Kirschner A., Federici G., Kukushkin A., EFDA PWI Task Force, ITER PWI Team, Fusion for Energy, ITPA SOL/DIV. Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER // J. Nuclear Mater. 2009. V. 390. P. 1–9.
137. Ogorodnikova O.V., Sugiyama K. Effect of radiation-induced damage on deuterium retention in tungsten, tungsten coatings and Eurofer // J. Nuclear Mater. 2013. V. 442. № 1–3. P. 518–527.
138. Будаев В.П. Результаты испытаний вольфрамовых мишеней дивертора при мощных плазменно-тепловых нагрузках, ожидаемых в ИТЭР и токамаках реакторного масштаба (обзор) // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2015. Т. 38. № 4. С. 5–33.
139. Lu G.H., Zhou H.B., Becquart C.S. A review of modeling and simulation of hydrogen behaviour in tungsten at different scales // Nuclear Fusion. 2014. V. 54. № 8. P. 086001.
140. Gao L., Wilde M., Manhard A., von Toussaint U., Jacob W. Hydrogen atom-ion synergy in surface lattice modification at sub-threshold energy // Acta Materialia. 2020. V. 201. P. 55–62.
141. Gao L., Jacob W., Von Toussaint U., Manhard A., Balden M., Schmid K., Schwarz-Selinger T. Deuterium supersaturation in low-energy plasma-loaded tungsten surfaces // Nuclear Fusion. 2016. V. 57. № 1. P. 016026.
142. Založnik A., Markelj S., Schwarz-Selinger T., Schmid K. Deuterium atom loading of self-damaged tungsten at different sample temperatures // J. Nuclear Mater. 2017. V. 496. P. 1–8.
143. Alimov V.K., Roth J. Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials: review of recent experimental results // Phys. Scripta. 2007. V. 2007. № T128. P. 6–13.
144. Alimov V.Kh., Hatano Y., Sugiyama K., Roth J., Tyburska-Püschel B., Dorner J., Shi J., Matsuyama M., Isobe K., Yamanishi T. The effect of displacement damage on deuterium retention in tungsten exposed to D neutrals and D2 gas // J. Nuclear Mater. 2013. V. 438. P. 959–962.
145. Alimov V.Kh., Hatano Y., Sugiyama K., Roth J., Tyburska-Püschel B., Dorner J., Shi J., Matsuyama M., Isobe K., Yamanishi T. Deuterium retention in self-damaged tungsten // J. Nuclear Mater. 2009. V. 395. № 1–3. P. 150–155.
146. Арутюнян З.Р. Влияние гелия на захват ионов дейтерия в вольфраме и вольфрамовых сплавах W Cr–Y: дис. канд. физ.-тех. наук: 01.04.08 Нац. исслед. ядер. ун-т “МИФИ”, 2022. 147 с.
147. Muroga T., Hatano Y., Clark D., Katoh Y. Characterization and qualification of neutron radiation effects – Summary of Japan-USA Joint Projects for 40 years // J. Nuclear Mater. 2022. V. 560. P. 153494.
148. Pečovnik M., Markelj S., Založnik A., Schwarz-Selinger T. Influence of grain size on deuterium transport and retention in self-damaged tungsten // J. Nuclear Mater. 2019. V. 513. P. 198–208.

Hydrogen Traps in Tungsten: A Review

A. P. Persianova^{1,*}, A. V. Golubeva¹

¹ National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia

* e-mail: Persianova_AP@nrcki.ru

Abstract – Tungsten is currently the most promising material for plasma-facing in FRs. The accumulation of radioactive tritium in tungsten is caused by presence of hydrogen traps in this metal. This paper analyzes literature data on the parameters of hydrogen traps in tungsten. The review results can predict the accumulation of tritium in tungsten cladding of fusion reactors, ensuring their radiation safety.

Keywords: hydrogen, deuterium, tritium, hydrogen isotopes, tungsten, retention, trap, defect, binding energy, TMAP7