УДК 533.924

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ В ТОКАМАКЕ Т-10

А.Я. Кислов, А.А. Сковорода, А.В. Спицын (РНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)

В работе на примере токамака Т-10 исследуются отличительные особенности токамачных углеводородных структур: цветовое разнообразие, слоистая микроструктура гладких плёнок, наноструктура из полых наносфер, примесь металлов (преимущественно железа). В токамаке Т-10 территориально преобладают жёлто-коричневые гладкие плёнки. В карманах диагностических патрубков их толщина достигает 0,5 мм. Гладкие плёнки образуются на всех стадиях работы токамака Т-10. Индукционный разряд дейтерия приводит к карбонизации всей разрядной камеры с образованием мягких полимерно-подобных плёнок микронной толщины. Рабочие и тренировочные плазменные разряды приводят к эрозии, перепылению плёнок в карманы и образованию твёрдых алмазоподобных плёнок. Тлеющий разряд и срывы являются источником металлов в плёнках. Накопленное количество углеводородных плёнок в Т-10 за всё время работы более 100 г. Микроструктурными элементами гладких плёнок в токамаке являются тонкие плоские листы, наноструктурными элементами гладких плёнок и пыли являются полые наносферы. Цвет может определяться не только соединениями железа, но и процессами рассеивания света.

Ключевые слова: токамак Т-10, водород, углерод, углеводородные структуры.

HYDROCARBONIC STRUCTURES IN TOKAMAK T-10. A.Ya. KISLOV, A.A. SKOVORODA, A.V. SPITSYN. In operation on an example of tokamak T-10 distinctive features of hydrocarbonic structures are explored: a color variety, a foliated microstructure of a smooth films, nanostructure from hollow nanospheres; an impurity of metals (preferentially iron). Yellow-brown smooth films prevail territorially in tokamak T-10. Their thickness reaches 0.5 mm in pockets of diagnostic sockets. Smooth films are formed at all stages of T-10 operation. The induction discharge leads to carbonization of discharge chamber with formation of soft polymer-like films of a micron thickness. Working and training plasma discharges lead to erosion, to film re-deposition in pockets and to formation of hard diamond-like films. The glow discharge and failures are a source of metals in films. The accumulated quantity of hydrocarbonic films for all T-10 operating time is more than 100 gr. Micro structured blocks of smooth films are thin flat leaves, nano structured blocks of smooth films and a dust are hollow nanospheres. Color can be defined not only by iron compounds, but also by light scattering.

Key words: tokamak T-10, hydrogen, carbon, hydrocarbonic structures.

ВВЕДЕНИЕ

Состояние поверхности разрядной камеры в термоядерных магнитных ловушках (токамак, стелларатор и др.) определяет параметры плазмы. Поступление примесей в плазму и газовый рециклинг зависят от свойств поверхности, поэтому большое внимание уделяется кондиционированию стенок и изучению модификации поверхности при работе установки. Лимитерный токамак Т-10 имеет графитовую (МПГ-8) диафрагму, что приводит к поступлению углерода в плазму и, как следствие, к образованию различных углеводородных плёнок и структур по всему объёму разрядной камеры. Исследование плёнок и пыли в Т-10 интенсивно ведётся уже более десяти лет различными группами учёных, возглавляемых М.И. Гусевой, К.Ю. Вуколовым, Л.Н. Химченко, В.П. Будаевым, Б.Н. Колбасовым, А.Б. Кукушкиным (ИФТ), В.Г. Станкевичем (НТК КЦСиИИТ). Несмотря на очень большой объём собранной информации, остаётся открытым вопрос: «Что в углеводородных плёнках Т-10 есть такого, что отличает их от великого множества углеводородных плёнок, синтезированных другими, несравнимо более простыми способами, например, магнетронным и лазерным распылением, дуговым разрядом и пр.?» Настоящая работа посвящена поиску ответов на этот вопрос. Ответы позволят продвинуться не только в физическом понимании феномена углеводородных плёнок, но и в изучении топливного цикла термоядерных реакторов, моделировании особенностей «токамачных» плёнок на стендах при проектировании новых установок, очистке диагностики от плёнок.

Для сравнения с «токамачными» плёнками выберем из великого множества литературных данных сведения о классификации углеводородных плёнок, синтезированных различными методами в разреженных газах. Для классификации различных твёрдых углеводородных веществ, к которым естественно принадлежат и углеводородные плёнки из токамака, используют процентное содержание водорода и степень/тип гибридизации [1]. В настоящее время нашла широкое применение треугольная фазовая диаграмма, показанная на рис. 1. На ней в углах располагают «чистые» материалы: водород, графит (100% sp^2 гибридизация) и алмаз (100% sp^3 гибридизация). Суммарное количество атомов водорода N_H и углерода с sp^3 $N_{C_{sp^3}}$ и sp^2 $N_{C_{sp^2}}$ гибридизацией нормируется на единицу $(N_H + N_{C_{sp^3}} + N_{C_{sp^2}} = 1)^1$. Внутри

¹ Гибридизация sp^1 в плёнках, как правило, мала и на диаграмме не учитывается.

тёмного треугольника на рис. 1 плёнки не образуются, а граница этого треугольника определяется полимерами: полиэтилен — верхняя точка по шкале $H-sp^3$, полиацетилен — нижняя точка по шкале $H-sp^2$, полибутadiен — в середине границы. Рис. 2 даёт представление обо всём многообразии углеводородных плёнок, синтезированных разными способами при низких давлениях газов. При систематизации плёнок приняты следующие обозначения:

Рис. 1. Искусственные a-C:H плёнки [1]

Рис. 2. Типы полученных углеводородных плёнок [2]

— PLCH — полимерно-подобные мягкие аморфные (a-C:H)-плёнки с наивысшим содержанием водорода (40—60% ат.) и высоким (до 70%) sp^3 . Такие плёнки получают методом плазменно-стимулированного газохимического осаждения (PECVD) при малом ускоряющем потенциале (энергия облучающих ионов десятки эВ);

— DLCH — алмазоподобные твёрдые аморфные (a-C:H)-плёнки с промежуточным содержанием водорода (20—40% ат.). Несмотря на общее уменьшение связей sp^3 , количество связей sp^3 углерод—углерод больше, чем в PLCH. Такие плёнки получают в результате PECVD или ECR-распыления при промежуточном ускоряющем потенциале (энергия облучающих ионов 100 эВ);

— в тетраэдных аморфных углеводородных (ta-C:H)- и углеродных (ta-C)-плёнках значительно увеличено количество связей sp^3 углерод—углерод (до 70%) при сохранении количества водорода, характерного для DLCH, или вовсе без водорода. Получаются такие плёнки в мощных плазменных источниках ECR, плазменных струях, при лазерном распылении;

— GLCH — графитоподобные (глобулярные) аморфные (a-C:H)-плёнки с малым содержанием водорода (менее 20% ат.) с преимущественной гибридизацией sp^2 . Получаются при PECVD при большом потенциале (энергия облучающих ионов несколько сотен эВ), при тлеющем разряде и магнетронном распылении, при большом флюэнсе углеродных атомов.

Большой интерес² к углеводородным плёнкам был вызван открытием алмазоподобной формы в 1971 г. [3, 4]. Полученная методом осаждения из ионного пучка, тонкая (несколько сотен нм) плёнка отличалась гладкостью (как из стекла), прозрачностью (бесцветностью), очень большим сопротивлением 10^{11} Ом·см, большой диэлектрической постоянной 8—14 (у алмаза 16,5), обладала большой прочностью (царапала стекло) и химической стойкостью. Рентгеновская дифракция показала аморфность плёнки, т.е. отсутствие узких пиков (рефлексов)³, характерных для графита и алмаза. В термоядерных установках осаждение гладких алмазоподобных углеводородных плёнок на стенки разрядной камеры (такая процедура получила название «карбонизация стенок») стало широко использоваться для улучшения характеристик разряда после удачных экспериментов на токамаках Т-10 и TEXTOR [5, 6].

Образование углеводородных плёнок в рабочих импульсах токамака идёт по пути синтеза гладких плёнок (PLCH, DLCH) с большим содержанием водорода при малых дозах облучения углеродными ато-

² В значительной степени не только научный, но и коммерческий.

³ Наблюдаются три сильно размытых пика.

мами (менее 10^{23} ат. $\cdot$ м $^{-2}$) и по пути глобулярных плёнок (GLCH) с меньшим содержанием водорода при больших дозах облучения [7]. В токамаке TEXTOR глобулярные плёнки начинали образовываться при скоростях роста плёнок более 0,5 мкм/мин [8]. Поэтому глобулярные плёнки обнаруживаются в токамаке преимущественно возле углеродных лимитера или диверторных пластин, т.е. возле источника больших потоков атомов углерода, а гладкие плёнки покрывают всё остальное пространство. Глобулярные плёнки легче образуются на развитой поверхности графита, чем на гладкой металлической поверхности, где легко образуются гладкие плёнки. Глобулярные плёнки пористые и в отличие от гладких плёнок обладают большой газовой проницаемостью [9, 10]. В отличие от гладких плёнок, свойства, поверхностная структура, механизмы образования развитого нанорельефа глобулярных плёнок достаточно хорошо изучены на T-10 [11, 12]. Поэтому основное внимание в статье мы уделяем гладким «токамачным» плёнкам, покрывающим подавляющую площадь камеры T-10.

Прозрачность плёнок позволила применить оптическую эллипсометрию для измерения показателя преломления плёнки непосредственно в процессе её образования [13]. В результате была получена универсальная зависимость показателя преломления и количества водорода в плёнке от ускоряющего напряжения при PECVD (табл. 1). В настоящее время эта диагностика превратилась в стандартный метод идентификации гладких плёнок [14], образующихся, например, на диагностических зеркалах и стёклах токамака. Заметим, что с ростом напряжения количество водорода уменьшается, плотность увеличивается и плёнка переходит из PLCH в DLCH.

Таблица 1. Свойства аморфных плёнок PLCH и DLCH (см. рис. 1)

Потенциал, В	Показатель преломления	H/(H+C)	Плотность, г·см $^{-3}$
Плавающий	1,59	0,55	0,8
20	1,7	—	—
30	1,79	0,46	1,18
40	1,89	—	—
50	1,95	0,4	1,39
60	1,99	—	—
70	2,02	—	—
80	2,05	0,37	1,44
90	2,07	—	—
100	2,13	0,35	1,51

Примечание: плотность алмаза — 3,5 г·см $^{-3}$, графита — 2,26 г·см $^{-3}$, полиэтилена — 0,95 г·см $^{-3}$.

Приведём свойства гладких синтетических плёнок, с которыми в дальнейшем мы будем сравнивать гладкие натуральные «токамачные» плёнки: монолитность, прозрачность (бесцветность), структура содержит сеть малых графитовых доменов в матрице sp^3 гибридизированного углерода [15, 16].

Источником исчезновения плёнок и поставщиком материала для их образования в токамаках являются процессы эрозии, в том числе:

— физическое распыление (изотопами водорода, атомами примеси) в результате бомбардировки поверхностей, обращённых к плазме, как ионами, так и нейтральными атомами, образующимися при перезарядке. В результате распыления образуются потоки атомов с поверхностей в пристеночную плазму;

— химическое распыление — эрозия углерода в результате образования летучих соединений атомов материала и изотопов водорода, преимущественно метана CH_4 ;

— радиационно-ускоренная сублимация графита — эрозия лимитера при высокой температуре (>1000 °C) при облучении электронами и ионами;

— эрозия при ELM-ах, срывах, униполярных дугах. При таких режимах происходит выделение на поверхности большой мощности, температура поверхности повышается до нескольких тысяч градусов и основными процессами эрозии становятся испарение и капельная эрозия для металлов, хрупкое разрушение и эмиссия нано- и микрочастиц для графита. Такая эрозия наиболее существенна для лимитера.

Теория физического распыления хорошо разработана [17], но для углеродных материалов не меньшее значение играет химическое распыление (рис. 3). Химическое распыление (пик на рис. 3, а) резко возрастает при температуре выше 350 °C (~600 K) и слабо зависит от энергии ионов (атомов). Химическая эрозия углеводородных плёнок наблюдается и просто в водороде при температуре в диапазоне от 400 до 750 K с максимумом при тех же ~600 K [1].

Рис. 3. Зависимость коэффициента распыления S различных сортов графита ионами водорода с энергией 10 кэВ от температуры (а) и отношение различных коэффициентов распыления при разных температурах от энергии иона водорода (б) [15]

Термическое разложение плёнок стартует при температуре 500 К с выходом 90% в форме молекул водорода и 10% в форме различных углеводородов (преимущественно метана). Выход водорода имеет два температурных пика при 900 и 1130 К. Первый соответствует исчезновению в плёнке sp^3CH_x -групп, второй — sp^2CH -связей [1].

Дальнейшее изложение в статье построено следующим образом. Из всего богатства опубликованных результатов по плёнкам Т-10 мы приведём сведения только по пяти вопросам:

- география образования плёнок;
- эволюция плёнок на разных этапах работы токамака (прогрев, индукционный разряд, тлеющий разряд, рабочий плазменный импульс, срыв и пр.);
- наноструктура плёнок;
- микроструктура плёнок;
- примеси в плёнках и их цвет.

В основной части работы мы дополним эти сведения своими результатами. В заключении мы даём ответы на поставленные вопросы и делаем выводы.

ИЗ ОПУБЛИКОВАННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ Т-10

Упомянутые во введении руководители групп помогли нам собрать достаточно полную библиотеку своих публикаций и презентаций по плёночной тематике в Т-10. Большую помощь оказали обзоры [18, 19]. Далее мы приводим в концентрированном виде все обнаруженные сведения, относящиеся к отмеченным пяти вопросам. Отсутствие каких-либо ожидаемых данных в этом разделе говорит об их отсутствии в публикациях. В основной части мы компенсируем своими измерениями недостаток сведений.

География плёнок. Начальный этап исследования плёнок в Т-10 ознаменовался систематизацией собранных углеводородных структур преимущественно из нижних и боковых диагностических патрубков. В токамаке Т-10 имеются четыре (через 90° по тору) диагностических сечения, которые принято обозначать латинскими буквами А, В, С, D. Графитовые лимитеры (рельсовый и круговой) находятся в сечении А, вид сверху на который показан на рис. 4.

Из обзоров [18, 19] следует, что были обнаружены плёнки двух качественно разных типов:

- полупрозрачные, гладкие, слоистые, различные оттенки жёлто-коричневого цвета;
- непрозрачные, рельефные, глобулярно-фрактальные, различные оттенки серо-чёрного цвета.

Глобулярные плёнки обнаруживались преимущественно в сечении А непосредственно около или на графитовом лимитере. Специальный эксперимент К.Ю. Вуколова по изучению осаждения углеводородных плёнок на поверхность полированных нержавеющей образцов, расположенных в прямой видимости графитовых лимитеров в сечении А, показал, что на зеркалах образуются гладкие плёнки первого типа [20, 21].

Рис. 4. Диагностическое сечение А, вид сверху

У нас сложилось мнение, что гладкие плёнки преобладают в Т-10. Это мнение подтвердилось в результате проведённого нами комплексного осмотра всего токамака. Поэтому далее мы приводим данные и анализируем только гладкие плёнки.

Эволюция плёнок. Представление об эволюции плёнок дают эксперименты К.Ю. Вуколова 2002 и 2009 гг. по высаживанию плёнок на полированные образцы [20—23], расположенные на различном удалении от центра плазмы в лимитерном сечении А и облучаемые в течение одной экспериментальной кампании (весна—лето или осень—зима) всё время (открытые) или только на период рабочих плазменных импульсов («закрытые», на момент между рабочими импульсами не закрывались). В табл. 2 собраны данные этих экспериментов, позволяющие оценить скорость роста плёнок в рабочих плазменных импульсах и в «интеграле» на всех стадиях работы токамака (открытые образцы, большое время облучения).

Т а б л и ц а 2. Скорость роста плёнок в сечении А

Время облучения	Расстояние от центра (края) плазмы, см	Толщина плёнки, мкм	Скорость роста, нм/мин
27 мин (2002 г.)	55(22)	0,15—0,4	6—15
400 ч (2002 г.)	55(22)	12	0,5
400 ч (2002 г.)	78(45)	3,9	0,16
400 ч (2002 г.)	99(66)	1,03	0,04
4,2 мин (2009 г.)	40(7)	0,02	5

Примечание: длительность рабочего импульса 1 с, число импульсов 20—25 в сутки, длительность индукционного разряда 5—15 ч в сутки.

Из табл. 2 следует вывод, что плёнки растут всё время, но во время рабочего импульса на порядок быстрее. Это объясняется большей эрозией лимитера в рабочий плазменный импульс, чем при индукционном кондиционирующем разряде. Все полученные плёнки были гладкими, прозрачными. В табл. 3 приведены результаты исследования характеристик этих плёнок оптическими и рентгеновскими методами [18, 23, 24].

Т а б л и ц а 3. Свойства плёнок в сечении А

Время облучения	Показатель преломления, гибридизация	Плотность, г·см ⁻³	(D + H)/(D + H + C)
27 мин (2002 г.)*	2,1	1,8	0,35
4,2 мин (2009 г.)*	1,8	1,4	0,42
400 ч (2002 г.)**	$sp^3/sp^2 = 1,7$	1	0,5

* Эллипсометрия.

** Рентгеновское поглощение XANES, станция СТМ КИСИ.

Сравнивая данные табл. 3 с данными табл. 1, приходим к выводу, что во время рабочего импульса образуются твёрдые гладкие плёнки (DLCH на рис. 2), а за всё остальное время — более мягкие гладкие плёнки (PLCH на рис. 2). Это объясняется облучением поверхности значительно более энергичными атомами перезарядки в рабочем плазменном разряде, чем в индукционном кондиционирующем разряде. Эти результаты не уникальны. Для сравнения приведём данные экспериментов на токамаке TEXTOR, похожем на Т-10: время облучения закрытого полированного образца 17,5 мин, расстояние от оси 51 см (5 см от края плазмы), толщина плёнки 0,4 мкм, скорость роста 23 нм/мин, показатель преломления ~2, цвет жёлтый [25]. Никаких отличительных особенностей токамачные плёнки при этом не демонстрируют.

Рис. 5. Спектры XRD для длины волны СИ 0,107 нм

графита, которая является структурным прототипом для большинства углеродных материалов и соответствует регулярной плоской упаковке графеновых слоев, наблюдается для $d = 0,335\text{—}0,345$ нм, а основная линия плоскостной гексагональной структуры соответствует $d = 0,214$ нм. Наблюдается совпадение только с линией графена, а «небольших кластеров» графита (сборки графенов) нет.

Авторы [24, 26] попытались связать первый пик с молекулой фуллерена ^{60}C диаметром 0,71 нм. В работе [27] показано, что численное моделирование кривых рентгеновского рассеяния (длина волны СИ равна 0,0464 нм) на случайных ансамблях углеродных наноструктур различной топологии (трубок, сфер, эллипсоидов и тороидов) в широком диапазоне их геометрических параметров даёт лучшее совпадение с экспериментом на неплоских однослойных листах графена, свёрнутых в тороиды (большой радиус тора 1,1 нм, малый радиус тора 0,4 нм).

На рис. 6 в полулогарифмическом масштабе показан спектр SAXS гладкой «токамачной» плёнки в диапазоне переданных импульсов $s = 4\pi\sin\theta/\lambda = 0,03\text{—}0,15 \text{ \AA}^{-1}$.

Важной особенностью кривой рассеяния $I(s)$ является отсутствие интервала значений s , в котором бы выполнялся известный закон Порода для модели твёрдых шаров $I(s) \sim 1/s^4$, определяющий асимптотическое поведение рассеяния от гладкой поверхности частиц с линейным размером R_g при $s \gg 1/R_g$.

Характер $I(s)$ свидетельствует о том, что плёнка содержит рассеивающие частицы (материала или нанопор) разных размеров, от мелких, дающих вклад в рассеяние при больших s , до крупных, определяющих рассеяние при малых s . Действительно, наклон кривой $I(s)$ при её представлении в двойном логарифмическом масштабе, равный $\frac{\Delta \ln I}{\Delta \ln s} = -2,66$, указывает на негладкие границы рассеивающих областей, поскольку для рассеивающих шаров имеем величину, равную -4 , а для дисков -2 . На рис. 7 приведено

Рис. 6. Спектр SAXS: ○ — эксперимент; — — теория

Рис. 7. Относительный вклад в малоугловое рассеяние шаров разного радиуса

распределение рассеивающих центров в виде твёрдых шаров разных радиусов R_g , моделирующее экспериментальный спектр SAXS [28, 29]. Видно, что имеются неоднородности структуры с характерными размерами (диаметрами) около 4 и 12 нм. Таким образом, имеющиеся сведения противоречивы и не позволяют выявить nanoособенности токамачных плёнок по сравнению с синтезированными. Далее мы приведём новое наблюдение, которое прояснит сложившуюся ситуацию.

Микроструктура гладких плёнок. Токамачные гладкие плёнки слоистые (как слюда), что качественно отличает их от искусственно синтезированных сплошных гладких плёнок. Хотя слоистость плёнок была обнаружена на микрофотографиях сразу же, этот факт оказался вне внимания исследователей. На слоистость плёнок в T-10 снова обратили внимание только в экспериментах по лазерной очистке зеркал от углеродных плёнок [20—22]. На рис. 8 показан осциллирующий характер изменения коэффициента отражения от зеркала при увеличении числа импульсов эксимерного лазера (длина волны 308 нм, частота следования импульсов 10 Гц, длительность импульса 20 нс) с плотностью энергии 0,12 Дж/см². На микрофотографии краёв круговой очищенной области на зеркале видны чешуйки длиной в несколько десятков мкм и минимальной толщиной 0,3 мкм.

Рис. 8. Изменение интенсивности зеркально отражённого излучения диодного лазера в процессе удаления плёнки толщиной 3,9 мкм с нержавеющей зеркала T-10 (а) и микрофотография чешуек (масштаб 100 мкм) (б)

Посчитав количество минимумов отражения на рис. 8 (их оказалось 12) и сопоставив его с количеством рабочих недель (их было 13), авторы [21] предположили, что наблюдается недельный цикл формирования отдельных слоёв в плёнке. Очевидно, что слоистость вызывается цикличностью работы токамака. Но это не объясняет причин слабости сцепления отдельных слоёв, различия свойств слоёв и пр.

Примеси в плёнках и их цвет. В плёнках обнаружены микровключения и металлические примеси с суммарной концентрацией 1,5% (в основном железо) [9, 18, 21, 24]. Микровключения обнаруживаются на микрофотографиях в форме микрочастиц (пыли) различной формы: слоистые чешуйки, шарики, «вата», трэки металлических брызг и пр. Эти микровключения есть и в толще плёнки и на поверхности. Примеси исследовались методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) и рентгенофлуоресценции. Обнаружено 12 микропримесей, в основном, переходных металлов Fe, Mo, Cr, Ni, Ti, характерных для нержавеющей камеры T-10. Это с очевидностью свидетельствует об образовании плёнок в условиях распыления металлической камеры токамака и графита МПГ-8 в «запылённой» атмосфере. Источником металлических капель могут служить срывы и дуги, тлеющий разряд может приводить к появлению в гладких плёнках слоёв с волокнистой (металлической) структурой с очень хорошей электропроводностью [21].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) от примесей плёнки подтвердил главенствующую роль железа. Методы рентгеновской дифрактометрии (XRD) и протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) для Fe K-края показали образование в объёме плёнки кластеров карбида железа Fe₃C [19, 29]. Были найдены такие параметры, как расстояние Fe—C (0,211 нм) и координационное число. Расстояние похоже на карбид железа, но координационное число 6,2, а не 2,5. Катионы Fe занимают октаэдральные позиции с окружением шестью атомами углерода. Черты далёких координационных сфер Fe—Fe не обнаружены.

Гладкие плёнки с толщиной несколько сотен нанометров прозрачны, и наблюдаемые радужные цвета есть следствие интерференции света. С увеличением толщины проявляется истинный цвет плёнок — все оттенки жёлтого, коричневого, оранжевого. Цвет явно отличает «натуральные» токамачные плёнки микронной толщины от серо-чёрных «синтетических» с той же толщиной. В некоторых работах цвет непосредственно связывали с количеством водорода, поскольку при прогреве плёнки чернели. По нашему мнению, цвет токамачных плёнок определяется примесями. В основной части мы обсудим предположение, что из-за наличия железа и рентгеновского облучения они окрашиваются.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Дополним предыдущие разделы новыми сведениями.

География плёнок. С целью выяснения последствий многолетней работы токамака для чистоты стенок был проведён подробный осмотр всей камеры. Осмотр проводился миниатюрной веб-камерой с использованием гибкой штанги с независимым освещением и регистрацией изображений на компьютере в цвете. Сбор проб проводился механически со снятых элементов диагностики и СВЧ-вводов, а также пылесосом со сменными марлевыми фильтрами. Осмотр и сбор проб проводились в сечениях А, С, D токамака. Сечение В не вскрывалось и осматривалось на расстоянии со стороны сечений А и С.

На основании осмотра можно выделить четыре области разрядной камеры токамака, исходя из особенностей «мусорообразования» (табл. 4).

Таблица 4. География образования «мусора» в T-10

Область	Положение в камере токамака	Особенности покрытий
1	Патрубок А возле лимитера	Множество графитового мусора и плёнок преимущественно чёрного цвета с глобулярной структурой
2	Сильфонная камера между диагностическими патрубками	Чистая металлическая поверхность или поверхность, покрытая тонкими ($\sim 0,1$ мкм) углеводородными плёнками с цветом радуги
3	«Окопы» всех сечений (см. рис. 4)	Толстые (до 0,5 мм) и большие (до 3×3 см) пласти сэндвичей углеводородных гладких плёнок от коричневого до оранжевого цвета
4	Боковые поверхности диагностических патрубков, диагностические фланцы и заслонки, элементы диагностики и вводов СВЧ-нагрева	Оранжевые углеводородные гладкие плёнки толщиной в несколько мкм. Пыль, снимаемая тампоном

Область 1 наиболее подвержена энергетическим нагрузкам и, естественно, наиболее богата на «мусор». Для характерной демонстрации приведём на рис. 9 сильфонный участок камеры рядом с лимитером.

Область 2 составляет подавляющую часть поверхности камеры. При внимательном рассмотрении обнаруживаются тонкие гладкие плёнки на межсильфонных сплошных вставках с характерными радужными цветами (рис. 10).

Рис. 9. Сильфонный участок камеры справа от диагностического фланца А, расстояние между гофрами сильфона ~ 2 см. Виден осколок от лимитера, господствующий цвет — чёрный

Рис. 10. Радужные плёнки у сечения D

С утолщением плёнки её цвет принимает оранжевый оттенок. Толщина плёнок сильно меняется по азимуту и в тороидальном направлении.

Область 3 («окопы» всех диагностических патрубков) можно определить как «помойное ведро» токамака. На рис. 11 приведён характерный вид «окопа».

Рис. 11. Окоп патрубка D

Видны большие пласты плёнок оранжевого цвета, сдвинутые со своего места и готовые упасть вниз на фланцы. Толщина образцов, изъятых из камеры, составила несколько сотен мкм при размерах в несколько см. Практически вся поверхность окопа покрыта деформированной чешуёй толстых плёнок.

Область 4 характеризуется гладкими плёнками микронной толщины и большим числом чешуек на нижних фланцах (рис. 12) и диагностике (волноводах). На тампонах при вытирании остаются чешуйки плёнок и более мелкие частицы в виде пыли.

Из проведённого осмотра мы делаем два вывода: гладкие плёнки преобладают в токамаке Т-10; гладкие плёнки могут быть очень толстыми.

Эволюция плёнок. Получены образцы плёнок с лицевой стороны заслонок СВЧ-вводов в горизонтальном патрубке А. Поскольку в течение рабочего импульса заслонки открывались, то их лицевая сторона не подвергалась облучению плазменными частицами. Заслонки находились на расстоянии 105 см от центра плазмы и имели плёнку толщиной ~8 мкм. С учётом ~4000 ч облучения заслонок (осень 2005 г. — осень 2009 г.) приходим к усреднённой скорости роста 0,033 нм/мин. Эта величина находится в хорошем согласии с данными табл. 2 для образца К.Ю. Вуколова на том же расстоянии.

На рис. 13 показана зависимость средней скорости роста плёнок S на открытых участках камеры токамака Т-10 от малого радиуса a (расстояние от оси). Она построена с использованием данных табл. 2 и с заслонки. Хотя скорость роста плёнок на порядок больше в рабочих импульсах, когда плотность потока атомов углерода превышает 10^{15} ат./($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), средняя скорость роста плёнок определяется преимущественно индукционным разрядом из-за его большой продолжительности. Эксперименту примерно соответствует зависимость $S(a) \sim 1/(a - a_s)$ с $a_s \sim 40$ см. Это указывает на объёмный источник потока атомов углерода с характерным радиусом лимитера.

Рис. 12. Чешуйка плёнки на нижнем диагностическом фланце

Рис. 13. Зависимость средней скорости роста плёнок S от малого радиуса a . Вертикальная черта — граница плазмы

Более детальную информацию об источнике потока углерода удалось получить, исследуя углеродные плёнки внутри приёмной антенны гиротрона в патрубке А. Для измерения поглощения в плазме СВЧ-волн гиротрона на внутренней стороне токамака Т-10 располагалась приёмная антенна (рис. 14). Антенна состоит из 20 отверстий диаметром 0,9 мм, просверленных в нержавеющей пластине толщиной 1,8 мм с интервалом 2,5 мм. При снятии задней пластины антенны были обнаружены углеродные плёнки, расположенные напротив отверстий (рис 15).

Рис. 14. Приёмная антенна (а), коллимационная хорда первого отверстия (б)

Рис. 15. Фотография плёнок на задней пластине приёмника (*а*), график первых двух плёнок (*б*), стрелки отмечают отверстия

В результате получился коллимированный приёмник потоков углерода с хорошим пространственным разрешением. Профиль высоты плёнок был измерен профилометром. Для примера на рис. 15 приведены выходные данные профилометра для первых двух плёнок.

Рис. 16. Максимальная толщина плёнки от радиуса (см. рис. 14): $\rightarrow$ — лимитер

не плёнки с потоком углеродных атомов из горячей плазмы, а «подставку», примерно одинаковую для всех 20 плёнок, — с индукционным разрядом.

На фоне достаточно неровной поверхности пластины (она не была полирована) чётко видны плёнки, ширина которых соответствует диаметру отверстий в антенне, а расстояние между ними — расстоянию между отверстиями. Поскольку частицы углерода могут попасть на поверхность задней стенки через коллиматор, направленный под углом 45° к экваториальной плоскости токамака, то, помечая соответствующие хорды малым радиусом a , получаем на рис. 16 зависимость максимальной толщины плёнки d от a .

Наблюдаемую зависимость мы объясняем следующим образом. Положение резкого увеличения толщины углеродной плёнки (~ 3 см от лимитера) совпадает с максимумом интенсивности свечения углеродных линий в рабочих плазменных импульсах. Поэтому мы связываем крутые пики на толщи-

Оценим общий вес гладких плёнок, накопленных в токамаке Т-10 к настоящему времени. Наибольшее количество скопилось в «окопах» ~ 60 г (поверхность всех окопов ~ 1500 см², толщина плёнок $\sim 0,3$ мм, плотность плёнок $1,4$ г/см³), в камере ~ 2 г (поверхность камеры $\sim 4 \cdot 10^4$ см², толщина плёнок $\sim 0,3$ мкм, плотность плёнок $1,8$ г/см³). Из проведённого исследования мы делаем три вывода: гладкие плёнки образуются на всех стадиях работы токамака; индукционный разряд приводит к карбонизации разрядной камеры; накопленное количество углеводородных плёнок в Т-10 близко к 100 г.

Наноструктура гладких плёнок. Поскольку до сих пор плёнки и сопутствующая им пыль собирались на периферии вакуумной камеры вдали от плазмы, мы изменили технологию получения образцов. С целью взятия проб из труднодоступных мест, расположенных в поле зрения плазмы, были использованы тканевые тампоны, смоченные в 95%-ном этиловом спирте. Затем тампоны подвергались ультразвуковой «стирке» в спирте. В результате получалась жидкая суспензия. Второй способ получения суспензий состоял в тщательном размоле толстых токамачных плёнок из «окопов». Полученная суспензия наносилась на различные подложки (сверхтонкие углеродные плёнки, слюда, стекло), и полученные образцы исследовались на просвечивающем электронном, атомно-силовом и оптическом микроскопах. На рис. 17 показаны характерные данные атомно-силового микроскопа с образца, полученного после высыхания спиртовой суспензии размолотой плёнки на слюде. Наблюдаются разнообразные наночастицы округлой формы. Их распределение по размерам приведено на рис. 18.

Рис. 17. Наночастицы размолотой плёнки

Для исследования структуры обнаруженных наночастиц был использован просвечивающий микроскоп Jeol 100 CX. Образец получался нанесением суспензии пыли на углеродную подложку толщиной 500 Å [30]. Регистрация микрофотографии осуществлялась на фотоплёнку с последующей оцифровкой (рис. 19). Видны привычные сплошные сфероидные глобулы, аналогичные обнаруженным в [31]. Однако обращает на себя внимание многочисленная группа наносфер со светлыми областями в середине (отмечены на рис. 19, а стрелками). На рис. 19, б для более чёткой демонстрации внутренней структуры наносфер, отмеченных белой стрелкой на рис. 19, а, приведены проконтрастированные и увеличенные цифровые изображения. На рис. 19, в показан результат фотометрирования двух наносфер, отмеченных белой стрелкой на рис. 19, а, вдоль линии, соединяющей их центры.

Рис. 18. Распределение наночастиц по размерам: ■ — Н, нм

Рис. 19. Микрофотография на фотоплёнке частиц пыли в просвечивающем электронном микроскопе (а); увеличенный проконтрастированный участок снимка с наносферами (белая стрелка на рис. 19, а) (б); фотометрия фотоплёнки вдоль линии, соединяющей центры первых двух (слева направо) наносфер на рис. б, стрелками отмечены центры сфер, интенсивность в пределах 0—256 (в)

Анализ контрастирования с учётом интегральности измерений позволяет грубо оценить отношение плотностей стенки ρ_s и центра ρ_c наносфер, $\rho_s/\rho_c \approx 2\text{—}3$. Мы не можем исключить, что центр заполняется углеводородной средой с большим содержанием водорода, т.е. центр не пустой. Но чётко выраженная стенка толщиной 3—9 нм при значительно большем диаметре наносферы 15—40 нм позволяет нам определить эту структуру, как «полую» нанокапсулу. Большое количество таких нанокапсул на одном снимке и их расположение под случайным ракурсом к электронному пучку микроскопа показывает, что сферическая форма и полость не являются артефактами.

Из проведённого исследования мы делаем вывод: наноструктурным элементом гладких плёнок и пыли в токамаке являются полые наносферы.

Микроструктура гладких плёнок. Слоистая структура гладких плёнок в токамаке наблюдается и в толстых плёнках. На рис. 20 показана микрофотография излома толстой плёнки. Видно, что вся многолетняя история токамака Т-10 может быть восстановлена по аналогии с годовыми кольцами на срезе дерева. Поверхность, обращённая к плазме, более «рыхлая» и имеет меньшее электрическое сопротивление, чем более глубокие слои.

Вымачивание толстой плёнки в ацетоне приводит к её разбуханию и расслоению на отдельные большие листы сантиметрового размера. Для выяснения минимальной толщины чешуек, на которые можно расщепить плёнки, был произведён механический размол. Размол высаживался на металлический столик для фотографирования в электронном сканирующем микроскопе (рис. 21). На фоне неровностей столика видно расщепление чешуйки на более тонкие толщиной $\sim 0,1$ мкм.

Из проведённого исследования мы делаем вывод: микроструктурным элементом гладких плёнок в токамаке являются тонкие плоские листы.

Примеси в плёнках и их цвет. Более тонкие листы плёнок, полученные расщеплением толстых плёнок в ацетоне, имели на просвет различные цветовые оттенки. Полученные нами суспензии размолотых жёлтых плёнок сохраняли эту окраску. На рис. 22 приведена фотография микрочешуек размолотой плёнки, полученная в оптическом микроскопе.

Рис. 20. Микрофотография слома толстой (0,3 мм) плёнки. Сторона плёнки, обращённая к стенке камеры, — слева. Масштаб 100 мкм

Рис. 21. Микрофотография чешуйки размолотой плёнки. Масштаб 1 мкм

Рис. 22. Радужные чешуйки в оптическом микроскопе. Масштаб 20 мкм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отвечая на основной вопрос, сформулированный в начале статьи, мы даём такой ответ. «Натуральные» плёнки в токамаке отличаются от синтезированных:

- слоистостью;
- наноструктурой из полых нанокapsул;
- примесью железа;
- цветовым разнообразием.

По всей видимости, ключевым элементом в токамаке при рассмотрении его в качестве синтез-реактора углеродородных плёнок выступает генерация металлических атомов (преимущественно железа) в присутствии интенсивного облучения различного типа.

Известно, что прекурсором образования углеродных сфер являются металлические наночастицы (в том числе железа), которые покрываются углеродом [32]. В качестве гипотезы можно предположить, что металл из центра образовавшейся структуры может удаляться под действием облучения электронами и ионами плазмы, рентгеном. Интересно, что углеродные полые наносферы были обнаружены в метеоритах, тоже находившихся в экстремальных условиях [33].

Сорбция и десорбция водорода из плёнок, содержащих полые нанокapsулы, должна идти особым образом. Заполнение полости нанокapsул идёт быстро энергичным атомарным водородом во время плазменного разряда с последующей рекомбинацией в молекулы водорода внутри капсулы. Таким образом капсула образует эффективную ловушку для газа. Если поток атомов (ионов) водорода, внедряемых в оболочку из плазмы, равен $n\nu$, а поток атомов из капсулы, где газ находится в виде молекул, равен $\frac{p}{\sqrt{MT}} \exp\left(-\frac{E_D}{T}\right)$, то их равенство определяет стационарное значение давления газа внутри

капсулы p при температуре капсулы T , концентрации атомов (ионов) водорода в плазме n , скорости атомов (ионов) ν , массе молекулы M . Поскольку энергия диссоциации молекулы внутри капсулы велика $E_D = 4,8$ эВ, а капсулу может покинуть только атомарный водород, то образуется хорошая ловушка. Мы связываем с этим механизмом наблюдавшийся в эксперименте эффект невозвратности части тритиевого топлива [34].

Используя данные, полученные в работе, мы пришли к следующему практическому (в статье специально не обсуждалось) и фундаментальному выводу, что гладкие плёнки преобладают в токамаке T-10, могут быть очень толстыми и образуются на всех стадиях работы токамака T-10, имея следующие особенности в различных режимах:

- прогрев до 450 К не может привести к эрозии плёнок и их термическому разложению. Из плёнок удаляются физически сорбированные газы, и происходит механическая «усадка» толстых плёнок по аналогии с полимерами;
- индукционный разряд в дейтерии приводит к карбонизации разрядной камеры с образованием мягких полимерно-подобных плёнок микронной толщины. Это вызвано малой энергией ионов и атомов плазмы, не вызывающих эрозии плёнок на стенках камеры;
- тлеющий разряд является источником металлов, приводит к эрозии, перепылению плёнок в «окоп» и образованию твёрдых алмазоподобных плёнок. Это вызвано большой энергией ионов, облучающих стенку;
- рабочие и тренировочные плазменные разряды приводят к эрозии, перепылению плёнок в «окоп» и образованию твёрдых алмазоподобных плёнок. Это вызвано большой энергией атомов перезарядки, облучающих стенку;
- срывы являются мощным источником металлических капель, пыли и глобулярных плёнок;
- СВЧ-излучение гиротрона приводит к нагреву плёнок до высоких температур, их химической эрозии с мощным выделением газа, пылеобразованию;
- накопленное количество углеродородных плёнок в T-10 близко к 100 г;
- наноструктурным элементом гладких плёнок и пыли в токамаке являются полые наносферы;

— микроструктурным элементом гладких плёнок в токамаке являются тонкие плоские листы углерода;

— цвет может определяться не только примесью железа, но и процессами рассеивания.

Выражаем признательность В.П. Будаеву, К.Ю. Вуколову, С.А. Грашину, А.Б. Кукушкину, Ю.В. Мартыненко за предоставленные материалы публикаций и обсуждение, В.А. Вершкову, В.М. Гурееву, А.В. Карповой, В.Г. Столяровой, Д.А. Шелухину за проведение измерений.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 07-08-92280-СИГ_а, 08-08-13717 офи_ц), грантами НШ-65382.2010.2 и МК 3184.2009.2 президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ и молодых учёных РФ, Федеральным агентством по науке и инновациям (контракт № 02.740.11.5055), ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России на 2009—2012 гг.».

REFERENCES

1. **Jacob W.** — Thin Solid Films, 1998, vol. 326, p. 1.
2. **Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J.** — Physical Review B, 2005, vol. 72, p. 085401.
3. **Aisenberg S., Chabot R.** — J. of Appl. Phys., 1971, vol. 42, p. 2953.
4. **Galyanov V.M., Demidov A.P.** А.с. 411037 USSR. Priority of 28.10.1971. — Bulletin of inventions, 1974, № 29, p. 172 (in Russian).
5. **Chicherov V.M., Esipchuk Yu.V., Grashin S.A.** — J. Nucl. Mater., 1989, vol. 162—164, p. 737.
6. **Winter J.** — J. Nucl. Mater., 1987, vol. 145—147, p. 14.
7. **Danelyan L.S., Guseva M.I., Gureev V.M., Korshunov S.N., Kulikauskas V.S., Martynenko Yu.V., Moskovkin P.G., Skorpupkin I.N., Zatekin V.V.** — Vacuum, 2002, vol. 67, p. 253.
8. **Rubel M., Philipps V. et al.** — Physica Scripta, 2003, vol. 103, p. 20.
9. **Skovoroda A.A., Spitsyn A.V., Yanchenkov S.V., Zubavichus Ya.V.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2008, issue 3, p. 15 (in Russian).
10. **Golubeva A.V., Mayer M., Skovoroda A.A., Spitsyn A.V.** — J. Nucl. Mater., 2009, vol. 390—391, p. 701.
11. **Martynenko Yu.V., Nagel M.Yu.** — Russian nanotechnologies, 2009, vol. 4, p. 59 (in Russian).
12. **Budaev V.P., Khimchenko L.N.** — ZhETF (JETPh), 2007, vol. 104, p. 629 (in Russian).
13. **Von Keudell A., Jacob W.** — J. of Appl. Phys., 1997, vol. 81, p. 1531.
14. **Schwarz-Selinger T., von Keudell A., Jacob W.** — J. of Appl. Phys., 1999, vol. 86, p. 3988.
15. **Robertson J.** Diamond and Diamond — Like Films and Coatings. Clausing R.E., Ed.; Plenum Press: New York, 1991.
16. **Zeche T., Brander B.D., Biener J., Kupperts J.** — J. Phys. Chem. B, 2001, vol. 105, p. 6194.
17. **Guseva M.I., Martynenko Yu.V.** — Itogi nauki i tekhniki. Ser. Fizika plazmy (VINITI) (Results of science and technology. Ser. Plasma Physics (All-Russian Institute for Scientific and Technical Information of Russian Academy of Sciences)), 1990, vol. 11, p. 150 (in Russian).
18. **Smirnov V.P., Kovalchuk M.V., Koydan V.S., Krauz V.I., Martynenko Yu.V., Moldaver V.A., Obrezkov O.I., Stankevich B.G., Khimchenko L.N.** Problems of nanostructures in controlled thermonuclear fusion. — In coll.: XIII National conference on crystal growth. IC RAS, Moscow, 17—22 November, 2008 (in Russian).
19. **Budaev V.P., Khimchenko L.N.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2008, issue 3, p. 34 (in Russian).
20. **Orlinskiy D.V., Vukolov K.Yu., Voytsenya V.S.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2005, issue 3, p. 3 (in Russian).
21. **Vukolov K.Yu., Guseva M.I., Evstigneev S.A., Medvedev A.A., Zvonkov S.N.** Preprint IAE-6260/7, 2003 (in Russian).
22. **Vukolov K.Yu., Guseva M.I., Evstigneev S.A., Medvedev A.A., Zvonkov S.N.** — Plasma Devices and Operations, 2004, vol. 12, p. 193.
23. **Grashin S.A., Arkhipov I.I., Budaev V.P., Karpov A.V., Kameneva S.A., Pronyaev A.V., Khimchenko L.N.** — In Coll.: 37-th International conference on plasma physics and controlled thermonuclear fusion. Zvenigorod, 8—12 February 2010 (in Russian).
24. **Svechnikov Yu.N. et al.** — Poverkhnost', Rentgen., Sinkhrotr. i neytr. issled. (Surface. Roentgen., synchrotr. and neutr. research), 2008, vol. 12, p. 14 (in Russian).
25. **Wienhold P., Litnovsky A. et al.** — J. Nucl. Mater., 2005, vol. 337—339, p. 1116.
26. **Svechnikov N.Yu. et al.** — J. Nucl. Mater., 2008, vol. 376, p. 152.
27. **Neverov V.S., Kukushkin A.B. et al.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2010, issue 1, p. 3 (in Russian).
28. **Veligzhanin A.A., Guseva M.I., Zubavichus Ya.V., Trigub A.L., Chernyshev A.A.** Preprint IAE -6453/9, 2007 (in Russian).
29. **Svechnikov N.Yu. et al.** — J. Surface Investigation, 2007, vol. 1, p. 13.
30. **Kislov A.Ya., Skovoroda A.A., Spitsyn A.V., Lyubimov A.N.** — Pis'ma v ZhTF (Letters to JTPH), 2010, vol. 36, № 13 (in Russian).
31. **Kolbasov B.N. et al.** — Plasma Devices and Operations, 2001, vol. 8, p. 257.

32. **Ivanova N.A., Baklanov A.M. et al.** — Khimicheskaya fizika (Chemical physics), 2005, vol. 24, p. 84 (in Russian).
33. **Fraundorf P., Wackenhut M.** — Astrophys. J., 2002, vol. 578, p. 153.
34. **Roth J., Tsitrone E. et al.** — Plasma Phys. Control. Fusion., 2008, vol. 50, p. 103001.

AUTHORS

Kislov A.Ya. RRC «Kurchatov Institute», pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; aj@nfi.kiae.ru

Skovoroda A.A. RRC «Kurchatov Institute», pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; skovorod@nfi.kiae.ru

Spitsyn A.V. RRC «Kurchatov Institute», pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia

Received 22 March 2010

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2010, issue 2, pp. 19—32.