УДК 539.213:537.311.32:621.039.0623

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОТИВОПОЛОЖНЫХ СТОРОН ПЛЁНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЛАЗМЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ВАКУУМНОЙ КАМЕРЫ ТОКАМАКА Т-10

Б.Н. Колбасов, В.Г. Станкевич, Н.Ю. Свечников, А.М. Лебедев, К.А. Меньшиков (РНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия), Д. Раджаратнам (Университет Южной Австралии, Мосон Лейкс Кампус, Южная Австралия, Австралия)

При экспериментальных разрядах в дейтериевой плазме токамака Т-10 образуются гомогенные и глобулярные углеродно-дейтериевые плёнки с атомным отношением D/C = 0,4—0,8. В гомогенных плёнках обнаружены примеси Fe, Mo, Cr, Ni, Ti и других металлов. Их суммарная концентрация ~1,2%. Почти половина этих примесей — железо. С помощью инфракрасной спектроскопии отражения на основе преобразования Фурье и измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) обнаружено различие между свойствами сторон плёнки. На пристеночной стороне плёнки преобладают ароматические кольца Csp^2 . Количество металлических микропримесей на ней больше, чем на противоположной стороне плёнки. ВАХ полупроводникового типа с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 10^5—10^7$ Ом·см. На плазменной стороне преобладают Csp^3 -структуры, $\rho = 10^8—10^9$ Ом·см, ВАХ квазиомическая. Обнаружены разные типы гистерезисов для ВАХ противоположных сторон плёнки и разная динамика распада зарядовых состояний. Различия свойств противоположных сторон плёнки, по-видимому, обусловлены процессом формирования плёнок, когда эродированные со стенок камеры атомы металла при совместном осаждении с продуктами эрозии графита имеют повышенную вероятность прилипания к металлической поверхности, поскольку коэффициент прилипания к металлу у атомов металлов выше, чем у углерода. В то же время диффузия атомов металла меньше по сравнению с более лёгкими изотопами водорода и группами C—H(D). Плазменная же сторона плёнки подвергается бомбардировке плазменными частицами, что приводит к преобладанию Csp^3 -структур. При попадании атомов металла на адсорбционный слой с плазменной стороны плёнки они имеют большую вероятность переосаждения, чем атомы металла на пристеночной стороне.

Ключевые слова: взаимодействие плазмы с поверхностью, токамак Т-10, углеродно-дейтериевые плёнки, вольт-амперные характеристики, удельная электропроводность.

COMPARISON OF CHARACTERISTICS OF OPPOSITE SIDES OF FILMS FORMED AT PLASMA INTERACTION WITH T-10 TOKAMAK VACUUM CHAMBER SURFACE. B.N. KOLBASOV, V.G. STANKEVICH, N.Yu. SVECHNIKOV, A.M. LEBEDEV, K.A. MEN'SHIKOV, D. RAJARATNAM. Homogeneous and globular carbon-deuterium films with atomic ratio D/C = 0.4—0.8 are formed during experimental discharges in deuterium plasma of T-10 tokamak. Impurities of Fe, Mo, Cr, Ni, Ti and other metals were found in the homogeneous films. Their total concentration is ~1.2%. About half of these impurities is iron. Difference between film properties on its opposite sides was revealed using Fourier-transform infra-red FT—IR spectroscopy and analysis of current-voltage characteristics (CVC). On the wall facing side of the film, aromatic rings Csp^2 dominate. Amount of metallic microimpurities there is higher than on the opposite film side. CVC is of semiconductor type with resistivity $\rho = 10^5—10^7$ Ω ·cm. On the plasma facing side, Csp^3 -structures prevail, $\rho = 10^8—10^9$ Ω ·cm, VCC is quasi-ohmic. Different types of CVC hysteresis are observed on the opposite sides of the films. Different dynamics of charge state decay was revealed as well. Difference in properties of opposite film sides, apparently, is determined by the process of film formation under exposure of tokamak deuterium plasma. In this case metal atoms eroded from the discharge chamber walls, at joint deposition with graphite erosion products have heightened probability of adhesion to the metallic surface since their adhesion coefficient to metals is higher than that of carbon atoms and compounds. At the same time metal atom diffusion is less than that of lighter hydrogen isotopes and C—H(D) groups. Plasma facing side of the film is bombarded with plasma particles resulting in the predominance of Csp^3 -structures there. Metal atoms depositing on the adsorption bed of the plasma facing side have higher probability of re-deposition, than metal atoms on the wall facing side.

Key words: plasma-surface interaction, tokamak T-10, carbon-deuterium films, current-voltage characteristics, resistivity.

ВВЕДЕНИЕ

При проведении экспериментальных разрядов в дейтериевой плазме токамака Т-10 образуются гомогенные и глобулярные углеродно-дейтериевые плёнки с типичным атомным отношением D/C = 0,4—0,8. Толщина плёнок 20—30 мкм, площадь — около 0,5 см². Цвет плёнок меняется от близкого к чёрному до золотистого и жёлтого в зависимости от концентрации изотопов водорода. В гомогенных плёнках имеются примеси Fe, Mo, Cr, Ni, Ti и других переходных металлов, а также таллия, кальция и брома. Большинство этих примесей — продукты эрозии поверхности вакуумной камеры (аустенитная сталь). Их суммарная концентрация ~1,5%. Около половины этих примесей — железо. В случае равномерного распределения примесей металлов по объёму плёнки при типичных длинах связи C—C, равной 0,154 нм, и C—H (C—D), равной 0,145 нм, т.е. в среднем около 0,15 нм, средняя плотность атомов металла (с учетом относительной доли металлов ~1,2%) в углеводородной системе составляет один атом в кубе с ребром 0,15 нм/0,012^{1/3} ≈ 0,65 нм.

С помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии отражения на основе преобразования Фурье и измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) обнаружено различие между свойствами сторон плёнки.

СРАВНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ДВУХ СТОРОН ПЛЁНОК

Спектры отражения от обеих сторон золотистой плёнки в ИК-области ($4000\text{—}700\text{ см}^{-1}$) показаны на рис. 1 и 2. Измерения проводились на микроскопе Bio-Rad UMA-500 с увеличением $\times 500$, прикрепленного к раме фурье-спектрометра Bio-Rad FT—IR FTS-3500 с разрешением менее 8 см^{-1} . Для плазменной стороны уровни сигнала оказались до 20 раз интенсивнее, чем для пристеночной стороны плёнки.

Рис. 1. ИК-спектры отражения от обеих сторон золотистой плёнки в области волновых чисел $4000\text{—}700\text{ см}^{-1}$. Интенсивность более слабого сигнала для пристеночной стороны на рисунке увеличена в 20 раз для удобства сравнения

Рис. 2. ИК-спектры отражения от обеих сторон золотистой плёнки в области волновых чисел $1800\text{—}700\text{ см}^{-1}$ (фрагмент спектров из рис. 1). Интенсивность более слабого сигнала для пристеночной стороны на рисунке увеличена в 20 раз для удобства сравнения

Анализ ИК-спектров показал, что в колебательной структуре пристеночной стороны плёнки преобладают ароматические Csp^2 -группы. Эта структура составлена в основном из ароматических растягивающих $C\text{—}H$ -мод. В ИК-спектре для этой стороны плёнки наблюдаются ароматические растягивающие $C\text{—}H$ -моды при 3056 , 3085 и 3116 см^{-1} и ароматические моды $C\text{=C}$ при 1461 и 1508 см^{-1} . На плазменной стороне эти моды не наблюдаются. Слабые моды на 740 , 754 , 764 , 806 , 828 , 851 , 881 и 915 см^{-1} , которые относятся к внеплоскостным деформационным ароматическим колебаниям sp^2CH [1, 2], более заметны в спектрах для пристеночной стороны. На преобладание Csp^2 -структур на пристеночной стороне плёнки наглядно указывает слабая интенсивность основных дейтериевых мод (растягивающих мод $sp^3CD_{2,3}$ около 2200 см^{-1} , а также растягивающих мод $sp^3CH_{1,2,3}$ на 2963 , 2932 и 2870 см^{-1}).

В то же время в колебательной структуре пристеночной стороны плёнки по сравнению с плазменной стороной слабее выражены моды $C\text{—}C$ скелетные, $C\text{—}H$ деформационные и $C\text{=C}$ олефиновые. Растягивающая скелетная мода $C\text{—}C$ на 948 см^{-1} [3] в спектре для пристеночной стороны незаметна.

Концентрация изотопов водорода H и D , гидроксильных и групп $C\text{=O}$ на пристеночной стороне меньше, чем на стороне, обращенной к плазме. Моды $C\text{—}H(D)$ на пристеночной стороне уже и слабее, чем на плазменной стороне. На этой стороне имеются более короткие фрагменты структур углеродного каркаса со слабыми взаимодействиями $C\text{—}H$, поскольку концентрация адсорбированного водорода меньше, что приводит к преобладанию чисто углеродного каркаса.

На пристеночной стороне плёнки этот каркас нарушается, чему способствует повышенная концентрация атомов металлов на поверхности камеры. Они соосажаются там вместе с углеродом и дейтерием, особенно в начале формирования плёнки, пока толщина плёнки не превысит длину пробега наиболее энергичных ионов и атомов. У примесей металлов коэффициент прилипания к металлической поверхности камеры выше по сравнению с изотопами водорода и продуктами эрозии C , $C_xH(D)_y$, а вероятность диффузии тяжёлых атомов металлов меньше [4, 5]. При попадании атомов металлов на адсорбционный

слой с плазменной стороны плёнки они имеют большую вероятность переосаждения, чем атомы металла на пристеночной стороне.

Плазменная сторона плёнки подвергается бомбардировке плазменными частицами, что приводит к преобладанию Csp^3 -структур. Наиболее интенсивными являются растягивающие sp^3CD -моды на 2217 см^{-1} (CD_3 асимметричная) и 2116 см^{-1} (CD_2 симметричная), причём абсолютная интенсивность мод на плазменной стороне на порядок величины больше, чем на пристеночной стороне. На плазменной стороне более заметны широкие слабые моды с центром около 2630 и 2490 см^{-1} , которые можно отнести к растягивающим модам $O-H$ для системы, имеющей группу $COOH$ [1, 2] с сильными внутримолекулярными водородными связями.

Широкая симметричная (плечо на 2870 см^{-1}) и асимметричная (на 2963 см^{-1}) растягивающие моды CH_3 присутствуют только в спектре для плазменной стороны плёнки. Интенсивность широкой асимметричной растягивающей моды CH_2 на 2932 см^{-1} на плазменной стороне больше, чем на пристеночной.

ДИНАМИКА РАСПАДА ЗАРЯДОВЫХ СОСТОЯНИЙ

Обнаружена разная динамика распада зарядовых состояний на пристеночной и обращённой к плазме сторонах золотистой плёнки (рис. 3). Плёнка заряжалась при одинаковом напряжении (270 В). Так как ρ на противоположных сторонах плёнки отличается более, чем на порядок величины, то и токи зарядки отличались соответственно. На стороне, обращённой к плазме, плёнка заряжалась током $<5\text{ нА}$ и разряжалась за время около 1 с после выключения напряжения. На пристеночной стороне плёнка заряжалась током до 80 нА . Процесс разрядки в этом случае имел сложный и более длительный характер. Ток спадал до отрицательного минимума -30 нА , а затем медленно приближался к нулю, причём и через 3 мин ещё сохранялся небольшой отрицательный ток разряда. Оценка площади под кривой для пристеночной стороны

Рис. 3. Кривая распада зарядовых состояний для пристеночной стороны золотистой плёнки после выключения напряжения зарядки. На вставке показана аналогичная кривая для приплазменной стороны плёнки

плёнки показывает, что при зарядке этой стороны был накоплен отрицательный заряд в объёме плёнки величиной около $1,1 \cdot 10^{-6}\text{ Кл}$, что при площади плёнки $0,5\text{ см}^2$ и толщине 25 мкм соответствует плотности зарядов около $6 \cdot 10^{16}\text{ см}^3$. Эта величина может служить грубой оценкой плотности дефектных состояний. Площадь под кривой для плазменной стороны даёт на три порядка меньшую величину накопленного заряда (около $5 \cdot 10^{-10}\text{ Кл}$).

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (ВАХ)

Анализ вольт-амперных характеристик (на постоянном токе) углеводородных золотистых плёнок, образующихся в токамаке Т-10, позволил оценить удельное электрическое сопротивление ρ , плотность дефектов, расположенных внутри запрещённой зоны E_g , и зарядовые состояния плёнок. Эти параметры обусловлены структурой углеродной сетки и наличием дефектов, в том числе связанных с внедрением примесей атомов переходных металлов. ВАХ дают интегральную информацию обо всех дефектных состояниях (ловушках) вблизи уровня Ферми, которые могут захватывать электроны и другие инжектируемые полем частицы. Измерения проводились при атмосферном давлении при температуре $T = 300\text{ К}$ по четырёхпроводной схеме, что исключает влияние контактов (из серебряной пасты). Все четыре контакта наносились либо на сторону, обращённую к плазме, либо на противоположную (пристеночную)

сторону. К контактам подсоединялись тонкие медные проволочки, т.е. измерялось как бы поверхностное сопротивление плёнки. Плёнки фиксировались на стекле (с удельным электрическим сопротивлением $\rho > 10^{11}$ Ом·см) эпоксидной смолой.

При смене знака напряжения ВАХ были практически симметричными, что указывает на отсутствие влияния контактов. Работа выхода электронов из Ag-электродов $\phi_{\text{Ag}} = 4,3$ эВ, что ниже работы выхода электронов из углерода $\phi_{\text{C}} = 4,7$ эВ, т.е. потенциальный барьер Шоттки на границе Ag—плёнка отсутствует. Так как для меди $\phi_{\text{Cu}} = 4,47$ эВ, на границе металл—полупроводник существует омический контакт [6].

ВАХ для противоположных сторон плёнки сильно отличаются. На стороне плёнки, обращённой к плазме, ρ в 10—100 раз выше, чем на противоположной стороне. Отличается также вид ВАХ.

ВАХ на пристеночной стороне плёнки. На рис. 4 показаны ВАХ для стороны золотистой плёнки, обращённой к стенке разрядной камеры. Наблюдается гистерезис при росте и последующем спаде напряжения, сопровождаемый ростом тока при спаде напряжения, с постепенным приближением величины тока на спаде напряжения к уровню тока при начальном подъёме, т.е. без сдвига $V(I=0)$ при спаде V .

Рис. 4. ВАХ стороны золотистой плёнки, обращённой к стенке разрядной камеры с гистерезисом при подъёме (1) и спаде (2) напряжения. На вставке показана ВАХ в двойном логарифмическом масштабе для кривой с подъёмом напряжения

В начале подъёма напряжения ток увеличивается медленно. Это может быть вызвано влиянием индуцируемых зарядов, заполняющих на пристеночной стороне ловушки вплоть до $V = 3,2$ В. Электрическое поле этих зарядов препятствует первоначальному быстрому росту тока при повышении напряжения.

График в двойном логарифмическом масштабе на вставке на рис. 4 позволяет оценить показатель степени $n = \Delta(\lg I)/\Delta(\lg V)$ в соотношении $I \sim V^n$; $n = 0,33$ при $V < 3,2$ В. При $V > 10$ В $n = 2,3$. В этом случае увеличение тока ускоряется и имеет полупроводниковый характер. Согласно [7] $n \approx 2$ свидетельствует о наличии мелких ловушек, а $n > 2$ — о наличии более глубоких ловушек.

Удельное электрическое сопротивление ρ на стороне плёнки, обращённой к стенке камеры, равно 10^5 — 10^7 Ом·см.

ВАХ на стороне плёнки, обращённой к плазме. На рис. 5 показаны ВАХ, измеренные на плазменной стороне золотистой плёнки. Порог регистрации тока 0,01 нА.

Рис. 5. ВАХ золотистой плёнки на стороне, обращённой к плазме, с гистерезисом: а — кривые 1, 2 — для первого подъёма и спада напряжения соответственно; кривые 3, 4 — при последующих подъёмах напряжения; б — начальный крутой участок кривой 1 с нелинейным ростом тока; на вставке вверху — эта же кривая в двойном логарифмическом масштабе

Ток I , соответствующий кривой 1, начинает расти при напряжении $V = 1$ В. При $V > 3$ В ток растёт почти линейно с напряжением. На этом участке сопротивление $R = dV/dI$ составляет от $\sim 3 \cdot 10^{11}$ Ом (кривая 1) до $\sim 10^{12}$ Ом (кривая 4). Для кривой 1 $\rho = RS/L \approx 10^8$ Ом·см, где S — сечение токопроводящей области, L — длина исследуемого участка плёнки. Рост тока, соответствующий кривым 3 и 4, начинается выше порога регистрации тока только при напряжении, равном 6 и 7 В соответственно. При измерениях (по крайней мере первых) происходит частичная зарядка поверхности плёнки благодаря наличию зарядовых ловушек с большим временем жизни.

На начальном участке кривой 1 при $\lg V < 0,5$, т.е. при $V < 3,2$ В, $n = 2,54$. При $V > 3,2$ В $n = 0,89$, что близко к $n = 1$, соответствующему закону Ома, но несколько ниже его, т.е. ток ограничен объёмным зарядом ловушек. Быстрый нелинейный рост тока при $V = 1—3,2$ В указывает на то, что имеет место примесная проводимость, постепенно ослабляемая образованием заряда в глубоких ловушках приповерхностного слоя. При дальнейшем повышении напряжения из электрода инжектируются дополнительные носители заряда, но с меньшей скоростью инжекции, т.е. наблюдается как бы «собственная» проводимость стороны плёнки, обращённой к плазме. Постепенное заполнение глубоких ловушек зарядами, имеющими большое время жизни, по-видимому, смещает уровень Ферми вверх, что приводит к спаду тока при последующих подъёмах напряжения. Таким образом, инжектированный заряд меняет электрические свойства поверхности плёнки, обращённой к плазме.

Обнаруженные особенности ВАХ, по-видимому, связаны с тем, что концентрация примесей металлов на пристеночной стороне больше, чем на стороне, обращённой к плазме. Примесные атомы металлов могут образовывать карбиды [8, 9] или могут быть встроены в графитоподобные кластеры Csp^2 , что приводит к увеличению отношения sp^2/sp^3 , т.е. к уменьшению удельного электрического сопротивления на пристеночной стороне плёнок.

С изменением цвета плёнок от золотистого до коричневого и тёмно-синего растёт проводимость плёнок, а зависимость $I(V)$ становится полупроводниковой для обеих сторон плёнки, причём различие в ВАХ между обеими сторонами плёнки уменьшается. Более тёмные плёнки имеют на 1—2 порядка величины большую проводимость, и данный рост более заметен для плазменной стороны. Это можно объяснить большей степенью кластеризации (графитизации), т.е. большей долей состояний Csp^2 по сравнению с более светлыми плёнками.

Для сравнения с литературными данными напомним, что интеркалированные атомы металла могут образовывать карбиды или могут встраиваться в графитоподобные кластеры Csp^2 , что приводит к росту отношения sp^2/sp^3 , т.е. к уменьшению величины удельного сопротивления с $\rho \sim 10^8—10^{10}$ до $\rho \sim 10^5—10^6$ Ом·см [10]. Вспомним также, что в фуллеренах C_{60} имеет место прыжковая проводимость носителей зарядов полупроводникового типа с $n = 2$ и $\rho \sim 10^6—10^8$ Ом·см. Что же касается омического характера ВАХ с $\rho \sim 10^7—10^9$, то его наблюдали в аморфных плёнках наноструктурированного графита $ns-C$, полученного при осаждении углеродных кластеров [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых спектроскопических исследований однородных углеродно-дейтериевых полимерных хлопьев с высоким содержанием изотопов водорода, образовавшихся при разрядах дейтериевой плазмы токамака Т-10, с помощью ИК-спектроскопии и анализа ВАХ были получены следующие основные результаты.

Впервые установлено наличие разных зарядовых состояний для двух сторон золотистой плёнки — высокоомного с $\rho = 10^8—10^9$ Ом·см и квазилинейной формой ВАХ на стороне, обращённой к плазме, и более низкоомного с $\rho = 10^5—10^7$ Ом·см и полупроводниковой ВАХ на пристеночной стороне. Разным зарядовым состояниям соответствуют разные типы гистерезисов для ВАХ, обусловленных разными типами зарядовых ловушек, а также разная динамика распада зарядовых состояний. Максимальная плотность ловушек электронов, характеризующих дефектные состояния структуры, $\sim 6 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$.

Впервые установлено различие в ИК-спектрах обеих сторон золотистой плёнки, которое проявляется для пристеночной стороны в преобладании ароматических sp^2 -структур и меньшей концентрации изотопов водорода Н и D, гидроксильных и групп C=O по сравнению с плазменной стороной, где преобладают sp^3 -структуры. Эти различия, по-видимому, обусловлены процессом формирования плёнок при разрядах в дейтериевой плазме токамака, а также, возможно, при тлеющих разрядах во время чистки камеры токамака [12].

Работа выполнена в рамках комплексной программы РНЦ «Курчатовский институт» «Нанотехнологии и наноматериалы».

REFERENCES

1. **Belami L.** Infrared spectra of complex molecules. — M.: Pub. house of Inostr. lit-ra (For.lit.), 1975, p. 16 (in Russian).
2. **Coates J.** Encyclopedia of Analytical Chemistry. Ed. by Meyers R.A. — Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000, p. 10815.
3. **Blaudez D., Buffeteau T., Castaings N. et al.** — J. Chem. Phys., 1996, vol. 104, № 24, p. 9983.
4. **Philipps V., Roth J., Loarte A.**
http://130.183.3.16/efda/_files/File/ppt/Reports/eps2003_philipps_paper.pdf.
5. **Ruzic D.N., Alman D.A.** — In: Proc. of the 10th Intern. Workshop on Carbon Materials for Fusion Application. Juelich, Germany, 2003. <http://www.fz-juelich.de/conference/datapool/page/6/ruzic/ppt>.
6. **B'yub R.** Photoconductivity of solids. — M.: Pub. house of Inostr. lit-ra (For.lit.), 1962 (in Russian).
7. **Poup M., Svenberg Ch.** Electronic processes in organic crystals. — M.: Mir (World), 1985 (in Russian).
8. **Loarte A., Lipschultz B., Kukushkin A.S. et al.** — Nucl. Fusion., 2007, vol. 47, p. S203.
http://efdasql.ipp.mpg.de/di-vsol/TPB_Chapter_4_final_after_referees.pdf.
9. **Hugosson H.W., Eriksson O., Jansson U. et al.** — Phys. Rev. B, 2001, vol. 63, p. 134108.
10. **Ivanov-Omskiy V.I., Smorgonskaya E.A.** — FTP, 1998, vol. 32, № 8, p. 931 (in Russian).
11. **Bruzzi M., Piseri P., Miglio S. et al.** — Eur. Phys. J., 2003, vol. B36, p. 3.
12. **Begrambekov L.B., Bukalossi Dzh., Garn' D. et al.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2000, № 2, p. 55 (in Russian).

AUTHORS

Kolbasov B.N. RRC «Kurchatov Institute», pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Kolbasov_BN@nrcki.ru

Stankevich V.G. RRC «Kurchatov Institute», pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia

Svechnikov N.Yu. RRC «Kurchatov Institute», pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; svech1@km.ru

Lebedev A.M. RRC «Kurchatov Institute», pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia

Men'shikov K.A. RRC «Kurchatov Institute», pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia

Rajaratnam D. South Australia University, South Australia; PhD.Raja.Dharmarajan@unisa.edu.au

Received 13 May 2010

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2010, issue 3, pp. 23—28.