УДК 539.264, 544.23.022, 544.023.27

ОБНАРУЖЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОЛСТЫХ ГОМОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЁНКАХ, ОСАЖДЁННЫХ ПРИ ПЛАЗМЕННЫХ РАЗРЯДАХ В ТОКАМАКЕ Т-10

В.Г. Станкевич, Н.Ю. Свечников, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, В.А. Соменков, Л.П. Суханов, Б.Н. Колбасов, А.М. Лебедев, С.А. Грашин, К.А. Меньшиков

НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Гомогенные углеводородные плёнки могут накапливать изотопы водорода (тритий и дейтерий), которые будут использоваться в качестве топлива термоядерных реакторов. Так как насыщенные тритием плёнки представляют большую радиационную опасность для эксплуатационного персонала будущих термоядерных реакторов, то необходимо знать свойства и структуру таких продуктов эрозии. В работе приводятся результаты исследования структуры толстых гомогенных углеводородных плёнок с большим значением атомного отношения дейтерия к углероду D/C, осаждённых после рабочих разрядов дейтериевой плазмы и чистящих разрядов в токамаке Т-10. Исследования проводились с применением малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), широкоуглового рентгеновского рассеяния (ШУРР) и дифракции нейтронов. Плёнки содержат имеющие фрактальную структуру элементы размером в несколько десятков нм, которые образуют очень пористые взаимосвязанные кластеры. В области меньших размеров выявлена квазипериодическая углеродная сетка, состоящая из фрагментов углерода C₁₃, которая может альтернативно рассматриваться как сильно повреждённый слой графена с большой концентрацией вакансий.

Ключевые слова: толстые углеводородные плёнки, токамак Т-10, наноструктурные фракталы, малоугловое рентгеновское рассеяние, широкоугловое рентгеновское рассеяние, дифракция нейтронов.

OBSERVATION OF NANOSTRUCTURAL ELEMENTS OF THICK HOMOGENOUS HYDROCARBON FILMS REDEPOSITED FROM T-10 TOKAMAK PLASMA DISCHARGE

V.G. Stankevich, N.Yu. Svechnikov, Y.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, V.A. Somenkov, L.P. Sukhanov, B.N. Kolbasov, A.M. Lebedev, S.A. Grashin, K.A. Menshikov

NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

Homogenous hydrocarbon films may accumulate hydrogen isotopes, in particular tritium and deuterium to be used as fuel in fusion reactors. Since it is of a big radiation safety concern for fusion reactor designers, it is necessary to know precise properties and structure of such erosion products. Results of a multi-technique structural characterization of thick homogeneous hydrocarbon films with a high D/C ratio redeposited from D-plasma discharge of a T-10 tokamak, using the SAXS, WAXS and neutron diffraction are reported. The films are characterized by the fractal structure in a size range of few tens nm giving rise to highly porous interconnected assemblies. In the region of smaller sizes a quasi-periodic network composed of C₁₃ fragments is identified, which can be alternatively interpreted as a highly defective graphene layer with a large concentration of vacancies.

Key words: thick hydrocarbon films, T-10 tokamak, nanostructural fractals, small-angle x-ray scattering, wide-angle x-ray scattering, neutron diffraction.

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация токамаков показала, что продукты эрозии осаждаются в виде гладких (гомогенных) и глобулярных углеводородных (углеродно-дейтериевых) плёнок или хлопьев. Именно исследуемые гладкие плёнки являются основным накопителем изотопов водорода, причём дейтерированные плёнки CD_x имеют сходные с тритиевыми плёнками СТ_x физико-химические свойства. Так как насыщенные тритием плёнки представляют большую радиационную опасность для эксплуатационного персонала будущих термоядерных реакторов, необходимо хорошо знать свойства и структуру таких продуктов эрозии.

Для исследования фундаментальных свойств гладких углеводородных плёнок CD_x ранее применялись следующие экспериментальные методики: оптическая спектроскопия с использованием синхротронного излучения (СИ), рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ с использованием СИ, рентгеновское поглощение (NEXAFS) вблизи края C1s, термодесорбционная масс-спектрометрия (ТДС), инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия отражения, рамановская спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), вольт-амперные характеристики, термогравиметрический

анализ, вторичная ионная масс-спектрометрия, метод ядер отдачи, метод обратного резерфордского рассеяния и др. [1—3]. Краткие результаты проведенных исследований, большинство из которых было получено впервые, состоят в следующем.

В гладких темных плёнках CD_x атомное отношение составило $x = D/C \sim 0,2—0,4$ и в гладких золотистых $\sim 0,5—0,9$. Такая концентрация дейтерия намного превышает величину D/C для глобулярных плёнок. (Менее важной величиной в плёнках CD_x является концентрация H/C , которая обусловлена, в основном, условиями хранения плёнок на атмосфере, что приводит к «паразитной» адсорбции OH и CO_2 .)

Структура гладких плёнок CD_x — аморфная, они существенно отличаются от графита. Обнаружено два основных состояния адсорбированных атомов водорода в плёнке — с наличием заметного изотоп-эффекта ($H—D$) в ТДС в области $T = 700$ К и более слабого — около 1000 К. Предложены два механизма термодесорбции: прыжковая атомарная диффузия для слабо связанных состояний, т.е. с низкой колебательной энергией ~ 30 мэВ атома H в модельной адсорбционной потенциальной яме и с энергией активации десорбции на атом около $0,65$ эВ/ H , а также резонансный механизм — для сильно связанного (хемосорбированного) состояния с колебательной энергией ~ 300 мэВ и энергией активации $\sim 1,25$ эВ/ H . В гладких плёнках D_2 и H_2 в молекулярном виде не были обнаружены.

На основании исследований ЭПР-спектров при сканировании полем с магнитной индукцией 100 Гс получены параметры золотистых плёнок: ширина линии ЭПР 6 Гс, концентрация парамагнитных дефектов $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ (коррелирующая с данными по фотолюминесценции с обнаружением ширины запрещённой зоны $E_g \sim 3$ эВ), отсутствие заметного обменного сужения или дипольного уширения линии ЭПР, а также относительные вклады состояний sp^3 ($\sim 63\%$) и sp^2 ($\sim 37\%$). Сравнение с литературными данными позволяет сделать вывод о некотором сходстве гладких плёнок из токамака и широкозонных плёнок $a-C:H$ или тетраэдральных плёнок $ta-C:H$, имеющих высокое содержание состояний sp^3 ($\sim 70\%$) и долей sp^2 , равной $\sim 30\%$.

Колебательные ИК-моды указывают на элементный состав адсорбатов и их концентрацию, которые несколько отличаются для золотистых и темных плёнок [2, 3]. Найдено, что дейтерий находится в двух основных колебательных состояниях. При $D/C \leq 0,2$ он наблюдается только в деформационных модах sp^3 $C—D_2$ в области $633—1090$ см $^{-1}$. С ростом концентрации дейтерия (при $D/C = 0,35—0,6$) он наблюдается также и в растягивающих модах sp^3 $C—D_{2,3}$ в области $2200—2100$ см $^{-1}$, которые чувствительны к изменению температуры. Последнее позволяет сделать конкретное предложение по использованию данных мод как индикатора количества накопленного в плёнках дейтерия. По изменению их интенсивности и формы можно контролировать *in situ* как процесс накопления изотопов водорода (D , T) в эрозионных плёнках токамака, так и ход десорбции трития из вакуумной камеры, связанный с разрывом σ -связей $C—T$ при детритизации камеры.

В исследуемых плёнках найдены микропримеси переходных d -металлов Fe , Mo , Cr , Ni , Ti и др. В основном это продукты эрозии поверхности вакуумной камеры (аустенитная сталь). Их суммарная концентрация $1,5\%$, и почти половину составляет железо.

В итоге были исследованы фундаментальные свойства гладких углеводородных плёнок, которые могут быть использованы для выполнения условий безопасности проекта ИТЭР, а также для решения проблемы хранения водорода в углеродной матрице.

Касаясь рассматриваемой в данной работе темы структурных исследований плёнок CD_x , отметим следующее. Предыдущие исследования золотистых плёнок с помощью рентгеновской дифракции с использованием излучения $Cu\ K_\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ нм) после вычитания фона позволили получить два пика, которые соответствуют межплоскостным расстояниям $d = 0,77$ нм (доминантный компонент) и $0,28$ нм (слабый компонент). Было сделано предположение, что доминантный дифракционный компонент с $d = 0,77$ нм соответствует характерному размеру, описывающему слабо упорядоченную структуру чешуек [3]. Это коррелирует с результатами данной работы в области широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР) с обнаружением углеродного кластера, образованного девятью графеноподобными фрагментами C_{13} размером $0,75 \pm 0,15$ нм.

Авторы не нашли в литературе сведений о структурных исследованиях плёнок CD_x из токамаков, тем более с использованием комбинированных методов, как предложено в данной работе: малоугольного рентгеновского рассеяния (МУРР), широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР) и дифракции нейтронов в широком диапазоне обнаруженных фрактальных структурных элементов размером от десятков до 1 нм.

Описанные в литературе соответствующие работы по углеводородным плёнкам относятся только к плёнкам а-С:Н, полученным из лабораторных источников с низкотемпературной плазмой и допированными атомами переходных и благородных металлов с большой концентрацией до 30—50% ат. либо с использованием только МУРР при исследовании различных углеродных фрактальных структур с присутствием нанопор и примесей (активированный уголь, антрацит, шунгит, сажа, полимерные волокна и др.).

ОБРАЗЦЫ

Токамак Т-10, работающий в НИЦ «Курчатовский институт», имеет вакуумную камеру с большим радиусом 1,5 м, малым радиусом 39 см, индукцию магнитного поля на оси плазменного шнура 2,4 Тл и длительность экспериментальных разрядов около 1 с. В токамаке есть перемещаемый лимитер и неподвижная кольцевая диафрагма, изготовленная из графита МПГ-8 [3, 4]. Во время экспериментальной кампании 2002 г. разрядная камера каждую ночь кондиционировалась. Для этого она прогревалась в водородной атмосфере до $T = 470$ К, применялись индуктивные разряды в водороде и смеси 99% $D_2 + 1\%$ H_2 при низкой плотности плазмы и температуре электронов и ионов ~ 1 эВ, а также тлеющие гелиевые разряды. В среднем на каждый час экспериментальных разрядов в дейтериевой плазме приходилось приблизительно 2000 ч процессов очистки в атмосфере H_2 и 600 ч индуктивных разрядов в смеси 99% $D_2 + 1\%$ H_2 [3].

В разрядной камере токамака при его работе и при кондиционировании первой стенки образуются два вида углеродно-дейтериевых (CD_x) плёнок — хлопья и глобулярные плёнки. Взаимодействие плазмы со стенкой при кондиционировании камеры менее интенсивно, чем при плазменных разрядах, но так как кондиционирование занимает значительно больше времени, его роль в образовании плёнок существенна. Кроме того, осаждённые на стенках вакуумной камеры плёнки подвергаются многократному переосаждению под действием рабочих плазменных и чистящих разрядов с участием химически активного атомарного водорода и дейтерия в течение длительной кампании токамака Т-10, поэтому плёнки называются однородными или гладкими в отличие от глобулярных плёнок с фрактальной структурой типа «цветная капуста». Толстые гомогенные плёнки (хлопья) осаждаются вдали от графитовых лимитера и диафрагмы, а глобулярные плёнки образуются вблизи лимитера при его непосредственном контакте с термоядерной плазмой и содержат малое количество изотопов водорода (т.е. атомное $D/C \sim 10^{-2}—10^{-3}$, $T \approx 1000$ К). Образцы, использовавшиеся в описываемых опытах, представляли собой хлопья, отшелушившиеся со стенок разрядной камеры и превратившиеся в незакреплённые плёнки толщиной 15—20 мкм и площадью около $0,5$ см². Гомогенные хлопья были разного цвета: от чёрного до тёмно-коричневого, рыжего, золотистого, жёлтого ($D/C > 1$). Разница в цвете явно связана с изменением концентрации изотопов водорода, обусловленной температурой осаждения и переосаждения плёнок в токамаке, причем присутствующие Н и D не различимы с точки зрения электронной структуры плёнок, т.е. и оптики, и только колебательная спектроскопия мод С—Н, С—D способна их различить [1—3]. Известно, что увеличение концентрации изотопов водорода в гомогенных аморфных плёнках а-С:Н (которые являются модельными структурами для описания переосаждаемых гомогенных углеводородных плёнок из токамака с большим отношением D/C) приводит к росту доли алмазоподобных состояний sp^3 ввиду разрушения химически активным атомарным водородом двойных связей $C=C$, откуда следуют спад графитоподобных состояний sp^2 и рост величины запрещённой зоны E_g . Например, величина $E_g \sim 2$ эВ (тёмно-коричневые плёнки) и $E_g \sim 3$ эВ (золотистые), как показали фотолюминесцентные измерения [1, 2], а также рентгенофотозэмиссионные измерения валентной зоны. Напомним также, что для графита с $sp^2 \sim 95—100\%$ величина $E_g \sim 0$, а для алмаза с $sp^3 \sim 95—100\%$ величина $E_g \sim 5,5$ эВ. Кроме того, термогравиметрические эксперименты показали, что при вакуумном нагреве золотистых хлопьев до температуры ~ 600 К наблюдается сильная графитизация плёнок [1], проявляющаяся в их почернении (с ростом доли состояний sp^2) и потере массы на 30% ввиду десорбции углеводородов и водорода из состава плёнки.

Локальная концентрация дейтерия и профили по глубине хлопьев были определены комбинацией вторичной ионной масс-спектрометрии и метода регистрации газовых молекул, а также комбинацией методов регистрации ядер отдачи и спектрометрии обратного резерфордского рассеяния с обеих сторон хлопьев [4, 5]. Атомное отношение D/C в тёмно-коричневых хлопьях составляет $0,4 \pm 0,2$. В золоти-

стых хлопьях, которые исследовались в данной работе, $D/C = 0,8 \pm 0,2$, а температура их образования около 300 К. Такая концентрация дейтерия наблюдалась до 400 нм от поверхности хлопьев [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Измерения на золотистых хлопьях с применением МУРР + ШУРР проводились в геометрии пропускания Дебая—Шеррера на пучке синхротронного излучения на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротронного излучения [7]. В качестве детектора использовались формирующие изображение пластины Фуджифильм. Интенсивность рассеяния измерялась в широком интервале модулей волновых векторов рассеяния $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (где 2θ — угол рассеяния, λ — длина волны рентгеновского излучения) от 0,04 до 100 нм^{-1} путём комбинирования результатов четырёх независимых серий измерений после соответствующей нормализации интенсивности. Измерения проводились при следующих комбинациях энергии рентгеновского пучка ($h\omega$ в кэВ) и расстояния между образцом и детектором (в метрах показано в скобках): 9(1), 12(0,5), 24(1) и 26,7(0,23). Шкала модуля вектора q при каждом измерении была тщательно прокалибрована с помощью бегената серебра в режиме МУРР и порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (эталонный материал американского Национального института стандартов и технологии — NIST SRM-676a) в режиме ШУРР. Кроме того, проводились измерения с применением дифракции нейтронов, в которых использовался поликристаллический многодетекторный кольцевой нейтронный дифрактометр ДИСК с постоянной длиной волны на нейтронном пучке исследовательского реактора ИР-8 в НИЦ «Курчатовский институт».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальная кривая рассеяния рентгеновского пучка (МУРР + ШУРР) в широком интервале изменения q показана на рис. 1. Область, измеренная с применением МУРР, соответствует интервалу изменения q от 0,04 до $\sim 2 \text{ нм}^{-1}$. В этом интервале на кривой рассеяния отсутствуют какие-либо характерные особенности. Кривая показывает монотонное убывание интенсивности рассеяния (I), которое почти линейно в двойных логарифмических координатах с наклоном около -3 . Это значит, что исследуемые образцы могут рассматриваться как фракталы. К сожалению, фрактальная зона на кривой рассеяния довольно коротка как по интенсивности, так и по интервалу изменения модулей векторов рассеяния. Это обстоятельство затрудняет графическую оценку верхнего и нижнего предельных размеров фрактальных образований и составляющих их исходных частиц.

Поэтому чтобы определить основные структурные параметры, соответствующие кривой рассеяния, мы воспользовались моделью так называемой универсальной функции рассеяния [8]. Эта функция, в

Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния I от модуля вектора рассеяния q , полученная с применением МУРР + ШУРР, для золотистых хлопьев в двойных логарифмических координатах при $q = 0,04\text{—}100 \text{ нм}^{-1}$: — модельная кривая, описывающая экспериментальные точки области МУРР от $q = 0,04 \text{ нм}^{-1}$ до величины $q^* = 0,5 \text{ нм}^{-1}$; $\circ$ — эксперимент

частности, позволяет описать область Гинье на кривой рассеяния, где зависимость интенсивности рассеяния I от q подчиняется степенному закону. Указанная область соответствует рассеянию на всём рассеивающем объекте и характеризует интегральные параметры объекта. С помощью универсальной функции рассеяния можно выявить локальные структурные особенности объекта. Эта функция также оказалась очень полезной при асимптотическом описании промежуточной зоны между областью Гинье и соседней областью с большим q (например, [9]).

Величины некоторых параметров, наиболее соответствующих универсальной функции рассеяния, приведены в таблице, в то время как сама аппроксимационная кривая наложена на экспериментальную точечную кривую в виде сплошной линии на рис. 1. Наклон аппроксимационной кривой рассеяния $-3,04 \pm 0,05$. Такой наклон характерен для проме-

жуточного случая между образованием массовых и поверхностных фракталов [10]. Аналогичные структуры наблюдались ранее при исследовании с помощью ШУРР аморфных углеродных материалов другими авторами [11], но тогда эти исследования проводились с значительно более крупными агрегатами (микронного размера). По существу, морфологически объект с такой фрактальностью может рассматриваться как компактный или состоящий из взаимно (поперечно) связанных (как бы сшитых) частиц с очень неровной поверхностью. Это значит, что у него могут быть значительная открытая пористость и большая эффективная площадь поверхности, которая определяет его адсорбционную способность. Наибольший размер фрактальных агрегатов характеризуется их радиусом инерции Гинье R_g , равным $32,5 \pm 0,3$ нм.

Величины структурных параметров, наиболее соответствующие модели универсальной функции рассеяния

Предельный наибольший размер фрактальных агрегатов, нм	$32,5 \pm 0,3$
Наклон кривой	$-3,04 \pm 0,05$
Предельный наименьший размер исходных фрактальных частиц в агрегатах $1/q^*$, нм	2

Применённая модель описывает только фрактальный объект с предельным максимальным размером. Однако у фрактала существует также предельный минимальный размер. Он может быть оценен, как обратный момент, при котором модель начинает отклоняться от экспериментальной кривой. Такая оценка даёт предельный наименьший размер исходных фрактальных частиц в агрегатах, равный 2 нм, который соответствует среднему расстоянию между исходными частицами, образующими фрактальные агрегаты [12]. Однако эту величину следует рассматривать только как результат довольно грубой оценки. Кроме того, ничего нельзя сказать о морфологии этих исходных частиц из-за возможного неотличимого вклада рассеяния в флуктуации плотности [13] и флуоресценцию железа и других примесей, имеющих большое зарядовое число Z , которые не позволяют точно определить радиус Гинье исходных частиц.

На рис. 2 показана экспериментальная кривая рассеяния рентгеновских лучей в диапазоне изменения модуля вектора рассеяния q от 3 до 100 нм^{-1} , соответствующем области ШУРР. На кривой видны три крупных пика при $q = 9,55, 25,9$ и $53,1 \text{ нм}^{-1}$. Из большой ширины этих пиков рассеяния следует, что углеродные хлопья имеют некристаллическую атомную структуру. На рис. 2 также показана кривая дифракции нейтронов для тех же хлопьев для сравнения. Весьма удивительно, что кривая рассеяния нейтронов имеет только пики при $q = 25,9$ и $53,1 \text{ нм}^{-1}$. Эти пики присутствуют как на кривой, полученной методом ШУРР, так и на кривой дифракции нейтронов. Они довольно типичны для углеродных материалов. Формально они могут быть объяснены двумерными рефлексами (10) и (11) графенового слоя и, таким образом, рассматриваться как присущие гексагональной компоновке sp^2 гибридизированных углеродных атомов, близкой к их компоновке в графене. В то же время большая ширина пиков указывает на очень слабую упорядоченность структуры хлопьев, содержащей только несколько углеродных шестиугольников. Мы попытались воспроизвести форму составляющих хлопья агрегатов, применив формулу Дебая [14]. Оказалось, что даже 13 атомов, образующих три связанных бензольных кольца, достаточно для воспроизводства ширины и относительной интенсивности экспериментальных пиков рассеяния (рис. 3).

Рис. 2. Экспериментальные кривые: полученная с помощью ШУРР ($q = 3\text{—}100 \text{ нм}^{-1}$) с аппроксимацией кривой тремя гауссианами и измеренная по нейтронной дифракции (без вычитания фонового рассеяния) для одних и тех же золотистых хлопьев

Рис. 3. Моделирование кривой, полученной с помощью ШУРР, для двух простых атомных моделей с использованием уравнения Дебая: $\circ$ — эксперимент; $\cdots$ — модель «C₁₃»; $—$ модель «9C₁₃»

Первый пик при $q = 9,55 \text{ нм}^{-1}$, существующий на кривой рассеяния рентгеновских лучей, но отсутствующий на кривой рассеяния нейтронов, объяснить не просто, так как ему нет близких аналогов среди обычных углеродных структур (графена/графита, алмаза, фуллеренов, нанотрубок и др.). Мы думаем, что его можно объяснить специфической весьма богатой дефектами пористой структурой хлопьев, в основе которой лежит графеновая структура. Эту структуру можно представить как квазипериодическую решётку пор, образованную разорванными С—С-связями, внутри обычной графеновой решётки.

В качестве крайне упрощённого приближения мы провели моделирование кривой рассеяния рентгеновских лучей на углеродном кластере, образованном девятью графеноподобными фрагментами C_{13} размером $0,75 \pm 0,15 \text{ нм}$, беспорядочно вращающимися и поступательно перемещающимися друг относительно друга. При этом моделировании возникает пик при $q = 9,55 \text{ нм}^{-1}$. Его положение и форма весьма близки к положению и форме соответствующего пика на экспериментальной кривой. Происхождение этого пика связано с существованием преимущественного расстояния между центрами фрагментов C_{13} , правда, нарушаемого сильной разупорядоченностью структуры. В образующихся в токамаке углеродных хлопьях структурная пористость сильно деформированных графеновых слоёв может быть заполнена атомами водорода (преимущественно дейтерием), который насыщает разорванные С—С-связи. Это объясняет отсутствие пика при $q = 9,55 \text{ нм}^{-1}$ на кривой рассеяния нейтронов: атомы углерода и дейтерия характеризуются близкими длинами рассеяния нейтронов.

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ПЛЁНКИ

На основе проведённого исследования можно представить следующую модель структуры хлопьев (рис. 4). Самые маленькие структурные элементы, выявленные в системе, — это графеноподобные фрагменты C_{13} , которые каким-то образом образуют взаимосвязанную, но не очень плотную решётку, все ненасыщенные химические связи которых заполнены атомами D или H. Эта решётка имеет двумерную квазипериодическую структуру с периодом повторения около $0,75 \text{ нм}$ и образует плоские хлопья.

Рис. 4. Структурная модель хлопьев, образующихся в токамаке. Так как структура системы статистически усреднена, рисунок следует рассматривать только как грубую схему

Согласно нашим предыдущим исследованиям некоторые фрагменты C_{13} , входящие в эту структуру, слабо связаны с некоторыми атомами водорода [3]. На основе этих исследований можно предположить, что хлопья образуют фрактальную структуру. Отсюда можно получить наименьший предельный размер исходных фрактальных частиц в хлопьях, равный $\sim 2 \text{ нм}$. Однако вряд ли можно отнести этот размер к каким-либо геометрическим параметрам отдельных хлопьев.

При росте фрактальных комплексов эти исходные хлопья характеризуются степенным законом рассеяния ($I \sim q^{-3}$). Такой закон соответствует переходу от массовых к поверхностным фракталам и может быть связан с формированием очень неровной и нерегулярной поверхности или с образованием комплексов, состоящих из взаимосвязанных частиц и имеющих весьма раз-

витую открытую пористость. Такая структура является аффинной при размере комплексов $2\text{—}30 \text{ нм}$. Согласно модели универсальной функции рассеяния за верхний предел размеров фрактальных агрегатов может быть принят радиус инерции Гинье $R_g = 32,5 \pm 0,3 \text{ нм}$. На основе наших экспериментальных данных нельзя оценить структуру большего размера, которые, возможно, имеются в хлопьях.

Разрешающая способность используемой нами методики МУРР, когда интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату объема рассеивателя, не позволяет сделать вывод о наличии линейных структур в углеродной решетке, вносящих малый вклад в рассеяние. Однако данные по инфракрасной спектроскопии, как было отмечено, показывают, что они там имеются, что видно по растягивающим мо-

дам sp^3 C—C, $(CH_3)_3$ —C—, C—H(D), O—H, C—O и др., а также по модам, содержащим линейные цепочки двойных связей sp^2 C=C, C=O и др. [2]. Линейные цепочки участвуют в образовании структуры хлопьев, соединяя перечисленные элементы фракталов и создавая прочные поперечные связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные параметры богатых изотопами водорода (D и H) углеродных хлопьев рассмотрены в широком интервале характерных размеров. Представлена модель, охватывающая все структурные параметры, оцененные на основе полученных экспериментальных данных. Образцы обладают аффинной структурой во фрактальных комплексах размером до ~ 30 нм, образуя открытую пористость, благодаря которой хлопья обладают высокой поглощающей способностью. Фрактальные комплексы состоят из компонентов размером ~ 2 нм. Эти компоненты очень похожи на листы высокопористого графена, образованные элементами, состоящими из 13 углеродных атомов (C_{13}), которые представляют собой три связанных бензольных кольца. Поры в листе разделены расстоянием около 0,75 нм и, по-видимому, заполнены атомами дейтерия, так как эти поры не видны при рассеянии нейтронов.

Авторы надеются, что предложенная структурная модель поможет понять условия образования и роста плёнок и решить проблемы, связанные с накоплением изотопов водорода в них.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Курчатовского НБИКС-Центра НИЦ «Курчатовский институт» и поддержана российским федеральным контрактом № 16.552.11.7003.

REFERENCES

1. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Lebedev A.M., Menshikov K.A., Kolbasov B.N., Guseva M.I., Khimchenko L.N., Rajarathnam D., Kostetsky Yu.Yu.** Temperature and spectroscopic characteristics of homogeneous co-deposited carbon/deuterium films from the T-10 tokamak. — *Plasma Devices and Operations*, 2006, vol. 14, № 2, pp. 137—157.
2. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Men'shikov K.A., Lebedev A.M., Kolbasov B.N., Trunova V.A., Rajarathnam D., Kostetski Yu.Yu.** Study of microimpurities and charge states in homogeneous hydrocarbon films (redeposited from a T-10 tokamak deuterium plasma discharge) using XRF analysis, IR spectroscopy, EPR, and I–V characteristics. — *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2008, vol. 2, № 6, pp. 826—835.
3. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P., Menshikov K.A., Lebedev A.M., Kolbasov B.N., Zubavichus Y.V., Rajarathnam D.** Investigations of adsorption states of protium and deuterium in redeposited carbon flakes formed in tokamak T-10. — *J. Nucl. Mater.*, 2008, vol. 376, pp. 152—159.
4. **Romanov P.V., Kolbasov B.N., Alimov V.Kh., Gureev V.M., Domantovskij A.G., Khimchenko L.N., Orlov P.N.** Microstructure and deuterium content of tokamak T-10 carbon erosion products. — *J. Nucl. Mater.*, 2002, vol. 307—311, Part B, pp. 1294—1299.
5. **Kolbasov B.N., Romanov P.V., Guseva M.I., Khripunov B.I., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Zimin A.M.** Some recent Russian studies of hydrogen isotope retention in plasma facing materials. — *Plasma Devices and Operations*, 2006, vol. 14, pp. 303—321.
6. **Kolbasov B.N., Guseva M.I., Khimchenko L.N. et al.** Studies of hydrogen isotope accumulation in plasma facing materials performed in Kurchatov Institute. — *Electronic Proc. of the 21st IAEA Fusion Energy Conf. Chengdu, China, 16—21 October 2006*; http://www-pub.iaea.org/MTCD/Meetings/FEC2006/ex_p4-10.pdf, as well as http://www-naweb.iaea.org/naweb/physics/FEC/FEC2006/papers/ex_p4-10.pdf.
7. **Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.** «Structural Materials Science» end-station at the Kurchatov synchrotron radiation source: recent instrumentation upgrades and experimental results. — *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2009, vol. 603, pp. 95—98.
8. **Beaucage G.** Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. — *J. Appl. Cryst.*, 1995, vol. 28, pp. 717—728.

9. **Beaucage G., Kammler H.K., Pratsinis S.E.** Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions. — *J. Appl. Cryst.*, 2004, vol. 37, pp. 523—535.
10. **Schmidt P.W.** Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems. — *J. Appl. Cryst.*, 1991, vol. 24, pp. 414—435.
11. **Braun A., Ilavsky J., Seifert S., Jemian P.R.** Deformation of diesel soot aggregates as a function of pellet pressure: a study with ultra-small-angle X-ray scattering. — *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, p. 073513.
12. **Cherny A.Yu., Anitas E.M., Osipov V.A., Kuklin A.I.** Deterministic fractals: extracting additional information from small-angle scattering data. — *Phys. Rev.*, 2011, E 84, p. 036203.
13. **Feigin L.A., Svergun D.I.** Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering. — Plenum Press, New York and London, 1987, pp. 50—51.
14. **Belyakova O.A., Zubavichus Y.V., Neretin I.S., Golub A.S., Novikov Yu.N., Mednikov E.G., Vargaftik M.N., Moiseev I.I., Slovokhotov Yu.L.** Atomic structure of nanomaterials: Combined X-ray diffraction and EXAFS studies. — *J. Alloys Comps.*, 2004, vol. 382, p. 46.

AUTHORS

Stankevich V.G. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Stankevich_VG@nrcki.ru
Svechnikov N.Yu. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; svechl@km.ru
Zubavichus Y.V. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Zubavichus_YV@nrcki.ru
Veligzhanin A.A. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Veligzhanin_AA@nrcki.ru
Somenkov V.A. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Somenkov_VA@nrcki.ru
Sukhanov L.P. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Sukhanov_LP@nrcki.ru
Kolbasov B.N. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Kolbasov_BN@nrcki.ru
Lebedev A.M. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Lebedev_AM@nrcki.ru
Grashin S.A. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Grashin_SA@nrcki.ru
Menshikov K.A. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Menshikov_KA@nrcki.ru

Received 15 march 2012
Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2012, issue 3, pp. 19—26.