

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*

*НИЦ «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 C<sub>13</sub>, 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 C<sub>13</sub> 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<sub>x</sub> имеют сходные с тритиевыми плёнками СТ<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 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 резерфордовского рассеяния и др. [1—3]. Краткие результаты проведённых исследований, большинство из которых было получено впервые, состоят в следующем.

В гладких тёмных 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  $\sim 30$  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  $\sim 300$  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 тёмных 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  $\sigma$ -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 широкоугового 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  $\sim 1$  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  $0,5$  см<sup>2</sup>. 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 H 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 рентгенофотоэмиссионные 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  $\sim 600$  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  $2\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения) от 0,04 до 100  $\text{нм}^{-1}$  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 частности, позволяет описать область Гинье на кривой рассеяния, где зависимость интенсивности рассеяния  $I$  от  $q$  подчиняется степенному закону.

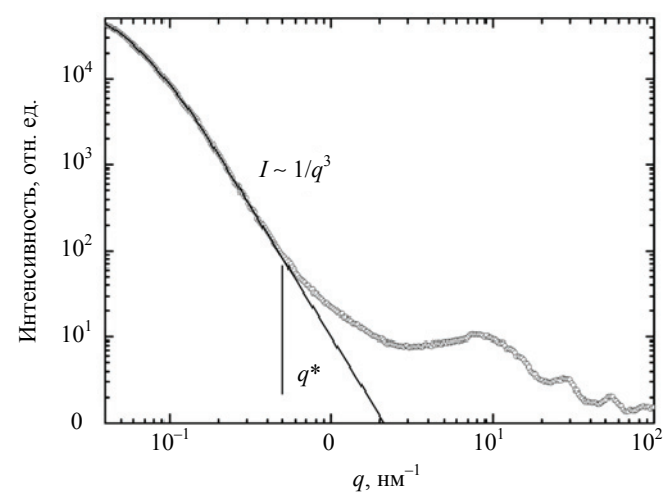


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния  $I$  от модуля вектора рассеяния  $q$ , полученная с применением МУРР + ШУРР, для золотистых хлопьев в двойных логарифмических координатах при  $q = 0,04\text{—}100 \text{ нм}^{-1}$ . — модельная кривая, описывающая экспериментальные точки области МУРР от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

в 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  $100 \text{ нм}^{-1}$ , 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).

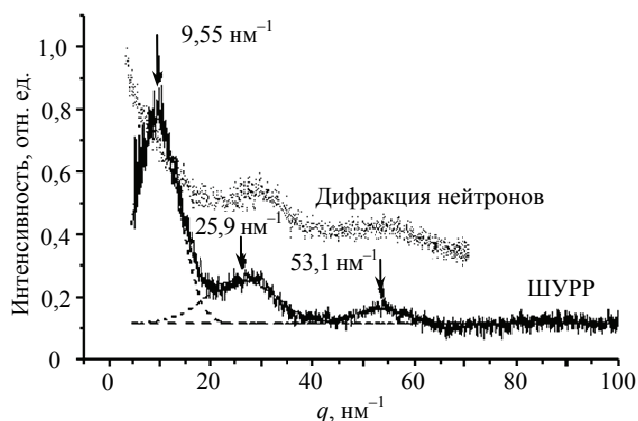


Рис. 2. Экспериментальные кривые: полученная с помощью ШУРР ( $q = 3\text{--}100 \text{ нм}^{-1}$ ) с аппроксимацией кривой тремя гауссианами и измеренная по нейтронной дифракции (без вычитания фонового рассеяния) для одних и тех же золотистых хлопьев

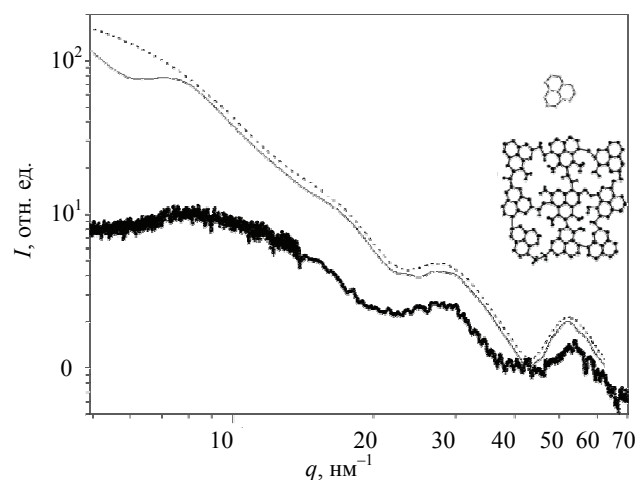


Рис. 3. Моделирование кривой, полученной с помощью ШУРР, для двух простых атомных моделей с использованием уравнения Дебая:  $\circ$  — эксперимент;  $\cdots$  — модель «C<sub>13</sub>»;  $—$  модель «9C<sub>13</sub>»

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.

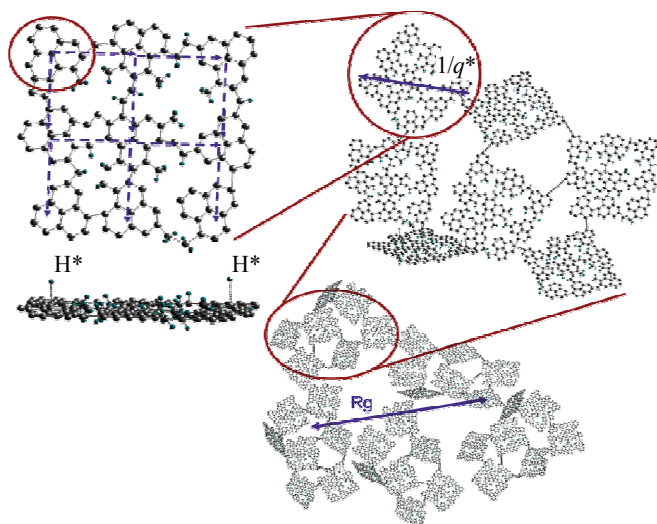


Рис. 4. Структурная модель хлопьев, образующихся в токамаке. Так как структура системы статистически усреднена, рисунок следует рассматривать только как грубую схему

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 развитую 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 объёма рассеивателя, не позволяет сделать вывод о наличии линейных структур в углеродной решётке, 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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, p. 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, p. 826—835.
3. **Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P., Men'shikov 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, p. 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, p. 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, p. 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](http://www-pub.iaea.org/MTCD/Meetings/FEC2006/ex_p4-10.pdf), as well as [http://www-naweb.iaea.org/napc/physics/FEC/FEC2006/papers/ex\\_p4-10.pdf](http://www-naweb.iaea.org/napc/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, p. 95—98.
8. **Beaucage G.** Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. — *J. Appl. Cryst.*, 1995, vol. 28, p. 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, p. 523—535.
10. **Schmidt P.W.** Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems. — *J. Appl. Cryst.*, 1991, vol. 24, p. 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, p. 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.



Владимир Георгиевич Станкевич, нач. лаборатории, д.ф.-м.н., профессор, лауреат премии им. И.В. Курчатова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия



Николай Юрьевич Свечников, зам. нач. лаборатории, с.н.с., к.ф.-м.н., лауреат премии им. И.В. Курчатова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия [svech1@km.ru](mailto:svech1@km.ru)



Ян Витаутасович Зубавичус, с.н.с., к.хим.н., лауреат премии им. И.В. Курчатова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия



Алексе́й Александрович Велигжанин, н.с., лауреат премии им. И.В. Курчатова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия



Виктор Александрович Соменков, нач. отдела, д.ф.-м.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия



Леонид Павлович Суханов, с.н.с., к.ф.-м.н., доцент, дважды лауреат премии им. И.В. Курчатова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия



Борис Николаевич Колбасов, с.н.с., лауреат премии им. И.В. Курчатова, ветеран атомной энергетики и промышленности; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия [kolbasov@nfi.kiae.ru](mailto:kolbasov@nfi.kiae.ru)



Алексе́й Михайлович Лебедев, н.с., к.ф.-м.н.; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия



Сергей Анатольевич Грашин, с.н.с.; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия [grazhin@nfi.kiae.ru](mailto:grazhin@nfi.kiae.ru)



Константи́н Александрович Меньшиков, с.н.с., к.ф.-м.н., лауреат премии им. И.В. Курчатова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия

Статья поступила в редакцию 15 мая 2012 г.

Вопросы атомной науки и техники.

Сер. Термоядерный синтез, 2012, вып. 3, с. 19—26.