

УДК 538.971, 539.213.26, 544.174.5

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ЭРОЗИИ ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА (обзор)

Н.Ю. Свечников¹, В.Г. Станкевич¹, Б.Н. Колбасов¹, А.М. Лебедев¹, Л.П. Суханов^{1,2}, К.А. Меньшиков¹

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

Проведён анализ результатов исследования продуктов эрозии вольфрамсодержащих элементов первой стенки термоядерного реактора спектроскопическими и другими методами в сочетании с кратким сопоставлением с исследованиями углеродных продуктов эрозии в виде углеродно-дейтериевых плёнок CD_x ($x \sim 0,5$) из токамака T-10 с графитовыми стенками и смешанных плёнок CH_x —Me (примеси Me=W, Fe и т.д.) из сильноточного плазменного ускорителя КСПУ-Т с водородной плазмой, выполненных при использовании аналогичных методов. Также рассмотрены примеры других уникальных современных экспериментов с вольфрамом и углеродом в России и за рубежом, включая методы *in situ* диагностики продуктов эрозии, и дополнительно представлены три новых спектра плёнок CD_x и CH_x —Me. Актуальность и взаимосвязь исследований по теме «углеродные—металлические материалы первой стенки» обусловлены, в поддержку проектов ИТЭР и ДЕМО, сооружением термоядерного реактора JT-60SA, который будет работать в течение первых 10 лет с первой стенкой и дивертором из углеродных волокнистых композитов, с последующим переходом на металлические стенки. Показано, что методика исследований плёнок CD_x имеет универсальный характер, а ряд представленных новых методов по исследованию эрозии вольфрамсодержащих материалов её дополняет и усиливает. Показано, что спектроскопические методы сравнительного исследования вольфрамовых и углеродных продуктов эрозии на поверхности и в объёме материала, включая новые методы и физические результаты, позволяют выявлять сопутствующие проблемы и готовить практические рекомендации по безопасной работе термоядерных установок.

Ключевые слова: аморфные углеводородные плёнки, вольфрам, продукты эрозии материалов первой стенки, спектроскопические методы исследования, токамак JT-60SA, ИТЭР.

ON THE POSSIBILITY OF STUDYING THE EROSION PRODUCTS OF THE TOKAMAK FIRST WALL MATERIALS BY SPECTROSCOPIC METHODS (review)

N.Yu. Svechnikov¹, V.G. Stankevich¹, B.N. Kolbasov¹, A.M. Lebedev¹, L.P. Sukhanov^{1,2}, K.A. Menshikov¹

¹NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

The analysis of the results on the erosion products study of tungsten-containing elements of a thermonuclear reactor first wall by spectroscopic and other methods is carried out, combined with a brief comparison of carbon erosion products studies in the form of carbon-deuterium films CD_x ($x \sim 0.5$) from the T-10 tokamak with graphite walls, and mixed films CH_x —Me (with impurities Me=W, Fe, etc.) from a high-current plasma accelerator QSPA-T with hydrogen plasma, performed using similar methods. Examples of other unique modern experiments with tungsten and carbon in Russia and abroad are also considered, including *in situ* diagnostics methods of erosion products, and additionally are presented three new spectra of CD_x and CH_x —Me films. The relevance and interconnection of research on the topic «the first wall carbon — metal materials» is caused by the construction of the JT-60SA fusion reactor in support of the ITER and DEMO project, which will operate for the first ten years with first wall and divertor made of carbon fiber composites, followed by a transition to metal walls. It is shown that the technique for studying CD_x films has a universal character, and a number of presented new methods for erosion research of tungsten-containing materials complement and enhance it. As shown, spectroscopic methods for the comparative research of tungsten and carbon erosion products on the surface and in the bulk of the material, including new methods and physical results, make it possible to identify associated problems and prepare practical recommendations for the safe operation of thermonuclear devices.

Key words: amorphous hydrocarbon films, tungsten, erosion products of the first wall materials, spectroscopic research methods, tokamak JT-60SA, ITER.

DOI: 10.21517/0202-3822-2022-45-4-5-33

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СИ — синхротронное излучение,
 ИК — инфракрасная фурье-спектроскопия,
 КРС — комбинационное рассеяние света,
 основные колебательные моды — растягивающие моды и деформационные моды,
 ФЛ — фотолюминесцентная спектроскопия,

E_g — ширина запрещённой зоны (относительно уровня Ферми),
 $E_{св}$ — энергия связи в спектрах РФЭС (относительно уровня Ферми E_F),
ПШПМ — полная ширина спектральной линии на половине максимума,
ФЭС — фотоэлектронная спектроскопия,
УФЭС — ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия,
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия,
ОРФЭС — оже-электронная спектроскопия РФЭС,
ARPES — фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением,
EXAFS Fe K_α — тонкая структура К-края рентгеновского поглощения Fe,
NEXAFS C1s — околокраевая C1s структура рентгеновского поглощения,
XRD — рентгеноструктурный анализ,
SAXS — малоугловое рентгеновское рассеяние,
WAXS — высокоугловое рентгеновское рассеяние,
РФА-СИ — рентгенофлуоресцентный анализ примесей с использованием СИ,
РСА-СИ — рентгеноструктурный анализ с использованием СИ,
NRA — анализ ядерных реакций,
ISS — спектроскопия ионного рассеяния,
LEISS — спектроскопия рассеяния ионов низкой энергии,
DRS — прямая спектроскопия отдачи,
SIMS — масс-спектрометрия вторичных ионов,
LIBS — спектроскопия лазерного пробоя,
LIDS — спектроскопия лазерно-стимулированной десорбции,
SEM — сканирующая электронная микроскопия,
TEM — электронная микроскопия пропускания,
EDX — энергодисперсионный рентгеновский анализ,
AFM — атомно-силовая микроскопия (зондовые методы),
STM — сканирующая туннельная микроскопия (зондовые методы),
ЭПР — электронный парамагнитный резонанс,
ВАХ — вольт-амперная характеристика,
ТЯ — термоядерная(ые),
ТГА — термогравиметрический анализ,
ТДС — термодесорбционная масс-спектрометрия,
МАРР (materials analysis particle probe) — системы для *in situ* анализа продуктов эрозии материалов первой стенки,
БЭТ — определение удельной поверхности твёрдых тел методом БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера),
КСПУ-Т — квазистационарный сильноточный плазменный ускоритель (ТРИНИТИ, г. Троицк),
CFC — углеродный волокнистый композит,
ex situ — лабораторные (исследования в отличие от исследований *in situ*).

ВВЕДЕНИЕ

Выполненные ранее работы с использованием ряда методик по исследованию углеродно-дейтериевых плёнок CD_x , образующихся в плазменных разрядах токамака Т-10 [1, 2], обусловлены общей проблемой взаимодействия плазменных частиц с первой стенкой в термоядерном реакторе, распыления материалов стенки (в данном случае углеродных) и образования плёнок и пыли, поглощающих рабочий газ (изотопы H, D, T), используемый при работе термоядерных установок. Актуальность исследований также связана с завершаемым сооружением термоядерного реактора JT-60SA (SA — Super Advanced, г. Нака, Япония) со сверхпроводящими магнитными катушками из NbTi и Nb₃Sn и системой охлаждения жидким гелием [3]. Он является модификацией токамака JT-60U и сооружается совместно со странами ЕЭС, причём первая стенка и дивертор сделаны из углеродных волокнистых композитов,

работы с которыми будут проводиться в течение первых 10 лет после запуска [4]. Его создание выполняется в поддержку проекта ИТЭР и ДЕМО, поэтому реактор JT-60SA называют «a satellite tokamak».

В первоначальном проектном соглашении между Японией и ЕЭС было указано, что компоненты, обращённые к углеродной плазме, являются наиболее надёжными для получения длинноимпульсной H-режимной плазмы при токе 5,5 МА с высоким β (отношение давления плазмы к давлению магнитного поля), при полной мощности инжекции 41 МВт в течение 100 с, с температурой $T_i, T_e = 6,3$ кэВ и плотностью плазмы $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. На более позднем этапе дивертор и первая стенка будут полностью заменены углеродом с нанесённым вольфрамовым покрытием.

Как отмечается, причина этого выбора — богатый опыт работы с углеродными материалами, низкий вклад в излучение центральной плазмы (т.е. не уменьшается температура плазмы), высокая термостойкость, широкое рабочее температурное окно, высокая стойкость к тепловому потоку, высокая теплопроводность. Также углерод остаётся основным компонентом материала в большинстве существующих экспериментальных установок [5]. Углерод может присутствовать в токамаках с металлической первой стенкой в виде примесей, оставшихся от предыдущих кампаний с углеродными стенками (как будет показано на примере JET и T-10) или после исследований углеродсодержащих материалов, а также от углерода в виде атмосферных газов или из спектра остаточных газов вакуума $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{C}_x\text{H}_y$.

Углерод будет использоваться на первых этапах работы JT-60SA до постепенного перехода на полностью металлические стенки (в течение времени не менее трёх лет) и с последующей периодической заменой отработанных плазменных компонентов с помощью системы дистанционного обслуживания [6]. До запуска ИТЭР это будет самый мощный токамак размером в половину ИТЭР. Среди заявленных целей JT-60SA — дополнять исследования, проводящиеся в обоснование строительства реактора ИТЭР, а также создать технологический базис для разработки демонстрационного термоядерного реактора ДЕМО.

Поскольку материалы углеродного волокнистого композита с вольфрамовым покрытием привлекательны для экспериментов с «металлической стенкой», необходимо подготовить технологию их изготовления. Например, разрабатывается метод спекания толстых вольфрамовых пластин и блоков углеродного композита CFC [7]. Представлены отчёты об исследованиях по изготовлению соединений W/CFC, их основных микроструктурных и механических характеристиках и результатах предварительных испытаний на высокотемпературное воздействие при 1073 и 1173 К в течение 1000 ч в вакууме. Также планируются испытания сверхмелкозернистого сплава W—TiC.

Углеродная первая стенка на данном этапе используется и в других современных токамаках диверторного типа: DIII-D (самый большой токамак в США, г. Сан-Диего, с высоким $\beta = 12,5\%$), NSTX-U (the National Spherical Torus Experiment Upgrade, США, г. Принстон, с системой анализа *in situ* материалов MAPP), КТМ (материаловедческий токамак, запущен в Казахстане). В NSTX-U в Принстонской лаборатории физики плазмы проводят испытания различных материалов-кандидатов для контакта с плазмой, включая графит с покрытием с низким Z и материалы с высоким Z (W, Mo). Также выполняется программа по литиизации и боронизации плазменных материалов [5].

Указанные токамаки относятся к 35 ныне действующим [8], на которых проводятся эксперименты по изучению и управлению высокотемпературной плазмой под задачи ИТЭР, включая такие токамаки, где конфигурация магнитного поля в уменьшенном масштабе повторяет конфигурацию расположения катушек управления полоидальными магнитными полями в ИТЭР. Это ASDEX Upgrade (Германия, г. Гаршинг), Tore Supra/WEST (Франция, г. Кадараш), EAST (Experimental Advanced Superconducting Tokamak, Китай), KSTAR (Korean Superconducting Tokamak Advanced Research), а в России к ним относятся запускаемый гибридный токамак Т-15МД (г. Москва, НИЦ «Курчатовский институт») и Глобус-М (г. Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

По вопросу возможного использования методики исследований *ex situ* по плёнкам CD в других термоядерных экспериментах в [9] было сделано замечание о полезности данных методов для изучения продуктов эрозии для разных типов покрытия первой стенки, включая смешанные плёнки C—Me типа исследованных плёнок CH_x —Me из плазменного ускорителя КСПУ-Т [10] и металлов (Be, W, Fe и их сплавы), в рамках проекта ИТЭР.

В данной работе основное внимание уделено примерам современных исследований плазма—поверхность по вольфрамсодержащим и углеродным продуктам эрозии первой стенки токамака в России и за рубежом в сочетании с кратким сопоставлением с аналогичными исследованиями углеродных продуктов эрозии в виде плёнок CD_x и CH_x —Me. Не претендуя на роль полномасштабного обзора с охватом всех известных методов исследования, упор делается на демонстрацию возможности и эффективности исследования продуктов эрозии материалов первой стенки спектроскопическими методами с получением новых физических результатов. Спектроскопические методы преобладали в исследовании углеводородных плёнок CD_x и CH_x —Me и показали свою перспективность для исследования вольфрамсодержащих материалов наряду с рассмотренными другими новыми методами.

При этом часто используемыми при исследовании продуктов эрозии спектроскопическими методами являются рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия и комбинационное рассеяние света. Для анализа более толстых слоёв необходимы методы спектроскопии рентгеновского поглощения, ядерные реакции с участием лёгких ионов с энергией ~МэВ, нейтронные методы и другие, о чём подробно изложено далее.

При этом методика исследований плёнок CD_x , как будет показано, имеет универсальный характер, а ряд новых методов по исследованию эрозии вольфрамсодержащих материалов, в том числе с использованием методов анализа *in situ*, её дополняет и усиливает. Также отмечена важность получения новых физических результатов с вольфрамовой первой стенкой, что позволяет выявлять новые свойства материалов и сопутствующие проблемы, осложняющие безопасную работу ТЯ-установок.

АНАЛИЗ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Краткие сведения по исследованию плёнок CD_x . Напомним результаты исследований аморфных гладких плёнок CD_x с большим атомным содержанием изотопов водорода, образующихся на стенках камеры токамака Т-10 с графитовым лимитером и диафрагмой. Использовались следующие основные методы исследования [1, 2, 11]:

1. инфракрасная фурье-спектроскопия отражения;
2. спектроскопия комбинационного рассеяния света;
3. оптическая спектроскопия и фотолюминесценция, в том числе с использованием СИ;
4. РФЭС и оже-электронная спектроскопия;
5. спектроскопия EXAFS FeK-края и NEXAFS C1s СК-края с использованием СИ;
6. термодесорбционная кнудсеновская (с использованием испарительной ячейки Кнудсена) масс-спектрометрия;
7. спектроскопия ЭПР (9,90 ГГц, $\lambda = 3$ см) при сканировании полем 100 и 6000 Гс;
8. РФА СИ;
9. РСА-СИ;
10. малоугловое и высокоугловое упругое рентгеновское рассеяние с использованием СИ,
11. дифракция нейтронов;
12. вольт-амперные характеристики;
13. термогравиметрический анализ;
14. анализ ядерных реакций с участием лёгких ядер для оценки содержания H, D;
15. теоретическое моделирование (при оценке результатов ТДС, модель прыжковой диффузии атомов H(D) для широкой области спектра ТД с максимумом около 750 К, а также при оценке роли железного катализа по снижению барьера ТД).

Важно отметить следующее. Во-первых, первые восемь методов этого списка относятся к спектроскопии, что также широко используется в случае вольфрамсодержащих материалов, как будет показано далее. Во-вторых, стоит обратить внимание на присутствие в списке и более «глубинных» (по толщине образцов) или объёмных методов исследования, к которым относятся следующие методы: 5—11, 13 и 14. Так, используемое рентгеновское поглощение в методах 5 (EXAFS FeK-края, энергия возбуждения 30 кэВ), 8 (РФА-СИ, энергия возбуждения 21 кэВ), 9 (РСА-СИ, ~10 кэВ), 10 (SAXS + WAXS, ~10—20 кэВ) проникает в углерод на глубину 3000—10 000 мкм, в вольфрам до 7—20 мкм, как и при дифрак-

ции нейтронов 11 и ядерных реакций 14. Используемое микроволновое излучение ЭПР 7 (9,9 ГГц, или длина волны $\lambda = 3$ см), где микроволновое излучение проникает в диэлектрики на глубины, сопоставимые с длиной волны. Термодесорбционная кнудсеновская масс-спектрометрия 6 позволяет регистрировать газы, десорбируемые из всего объёма образца, как и метод ТГА 13, контролирует фазы изменения массы всего образца при определённой температуре в процессе термического нагрева.

Таким образом, указанные методики с рентгеновским возбуждением, ядерные реакции с участием лёгких ионов, проникающих глубже в образец, а также ЭПР (для случая WO_3) могут быть использованы и при работе с вольфрамом до толщины ~ 10 мкм, а нейтронная дифракция, ТДС и ТГА — на десятки мкм и более.

Указанные методики были использованы для проведения всесторонних исследований основных свойств плёнок CD_x ($x \sim 0,5$) с высоким атомным содержанием изотопов водорода в зависимости от типов плазменного разряда. Они включали изучение структуры, химического состава и микропримесей, электронной структуры валентной зоны, основных уровней $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ и примесей, колебательные моды (C—D , C—H) изотопов водорода, фотолюминесцентные свойства, поверхностные электрические свойства, адсорбционные состояния изотопов водорода и механизмы термодесорбции, спиновые состояния углерода и примесей d-металлов (от эрозии стенок камеры). Кроме того, они включали сравнение оптических свойств и колебательных мод плёнок CD_x и плёнок $\alpha\text{-C:H(D)}$ на диагностических зеркалах, особенности электронной структуры тонких плёнок в контролируемых условиях осаждения на T-10 и сравнение с электронной структурой углеводородных плёнок из плазменного ускорителя КСПУ-Т с высокой интенсивностью пучков водородной плазмы, влияние примеси Fe на уменьшение порога термодесорбции и на конверсию $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$ при нагревании (так называемый «железный катализ»). Все указанные исследования, как и в большинстве подобных случаев на токамаках, проводились *ex situ*, т.е. после извлечения образцов из токамака, после воздействия большого числа разрядов. Эти методы, как и описываемые далее, являются перспективными и в экспериментах на токамаках с вольфрамсодержащими продуктами эрозии. Однако для проведения подобных исследований *in situ* непосредственно на токамаках требуются уникальные разработки соответствующих вставных устройств и механизмов, что на практике в настоящее время реализовано только для ряда методик и только в нескольких токамаках и плазменных установках (см. далее).

В качестве продуктов эрозии на токамаке T-10 с графитовым лимитером и диафрагмой из МПГ-8 и на КСПУ-Т были получены образцы основных четырёх видов плёнок для указанных исследований *ex situ*.

1. Свободные (т.е. без подложки, толщиной $\sim 20\text{—}30$ мкм) углеводородные плёнки CD_x ($x \approx 0,3\text{—}0,8$) с большим атомным содержанием изотопов водорода, чешуйки, или хлопья, флейки (flakes) площадью $\sim 0,5$ см², образованные под воздействием около 1600 рабочих разрядов D-плазмы длительностью 1 с и чистящих разрядов низкотемпературной плазмы общей длительностью около 1000 ч и отшелушивающиеся со стенок вакуумной камеры с ростом толщины. Они осаждаются и переосаждаются на стенках вакуумной камеры «в тени» от прямого воздействия центральной плазмы, при средней температуре стенок 300—400 К и являются основным паразитным накопителем изотопов водорода и углеводородов. Для наиболее изученных плёнок рыже-золотистого цвета атомная концентрация $\text{D/C} \approx 0,5\text{—}0,8$ (при величине $\text{H/C} \approx 0,1\text{—}0,2$, которая определяется, в основном, условиями хранения в атмосфере), для темно-коричневых и сине-коричневых — $\text{D/C} \approx 0,3\text{—}0,4$. Данные флейки исследовались с помощью всех указанных методов типа 1—15.

2. Тонкие плёнки CD_x (100—500 нм), осаждаемые на полированных металлических зеркалах, используемых для передачи оптического излучения плазмы к детекторам и расположенных на определённом расстоянии от центральной плазмы в контролируемых условиях осаждения. Они подвергаются воздействию излучения, вышедшего непосредственно из центральной плазмы, т.е. образующиеся там плёнки будут оптически жёсткими с типичным отношением $\text{D/C} \sim 0,2\text{—}0,4$ в случае комнатной температуры осаждения. Применявшиеся методы исследования: ИК, РФЭС.

3. Тонкие плёнки CD_x (100—700 нм) на подложках Si(100), введённых в вакуум на уровне стенки камеры и облучённых в кампаниях в 2010, 2011 гг. в контролируемых условиях осаждения. Они включали в себя воздействие либо стабильных рабочих плазменных разрядов (~ 200 разрядов), либо рабочих разрядов

со срывом плазмы, либо чистящих разрядов дейтериевой низкотемпературной плазмы. Методы исследования: РФЭС + ОРФЭС (обзорный спектр, спектры оже-электронов, $C1s$, валентной зоны, примесей $Fe2p$, $Li1s$ и др.). Модельные аналоги тонких плёнок CD_x , получаемые в лабораторных плазменных установках (магнетрон), полимерные плёнки $a-C:H(D)$ на металлических зеркалах (РФЭС, КРС и эллипсометрия).

4. Смешанные углеводородные плёнки CH_x-Me с примесями металлов ($Me=W, Fe$ и др.) до 5% ат. и толщиной 0,4—2 мкм на подложке $Si(100)$, полученные на сильноточном плазменном ускорителе КСПУ-Т, адаптированном для материалов для ИТЭР, при распылении графитовых и вольфрамовых мишеней. Методы: РФЭС + ОРФЭС (обзорный спектр, спектры $C1s$, валентной зоны, оже-электронов, примеси WO_3 и др.).

Приближенная оценка накопления адсорбатов в углеродных и вольфрамовых материалах. Наблюдение примеси W^{6+} в смешанных плёнках CH_x-Me из КСПУ-Т. Связь окраски со структурой. Приближенная оценка атомного содержания изотопов водорода $x = D/C$ в плёнках CD_x без привлечения более сложных ядерно-физических методов может быть сделана по величине запрещённой зоны E_g , оцененной из спектра валентной зоны в методе РФЭС. Величина D/C связана также с цветом плёнки, который можно оценить при снятии спектров фотолюминесценции [12]. Зная величину E_g и используя приближенную эмпирическую линейную зависимость между E_g и концентрацией H (% ат.), полученную для мягких углеводородных плёнок $a-C:H$ в ограниченном диапазоне атомной концентрации $[H] = 10—50\%$ ат. с точностью не лучше $\pm 10\%$, можно приближенно оценить относительную концентрацию $[H]$ из следующего выражения: $E_g = -0,9 + 0,09 \times [H]$ (% ат., где $[H] = H/C$ [9]).

При этом величины атомного отношения D/C и цвет плёнок, как показали исследования ФЛ и РФЭС валентной зоны [1, 9], соотносятся следующим образом: в рыжих и золотистых $D/C \approx 0,5—0,8$ ($H/C \approx 0,1—0,2$) с основной полосой ФЛ 400—500 нм; $D/C \approx 0,2—0,4$ — в темно-коричневых плёнках (ФЛ $\sim 500—650$ нм); при $D/C \sim 0,3—0,4$ — коричнево-синие. Максимальное $D/C \approx 1,4$ было получено для полупрозрачных ярко-желтоватых плёнок [1] с большой величиной $E_g \sim 3$ эВ, а наименьшее — для коричнево-синих с $E_g < 2,4$ эВ. В данном случае энергия фотолюминесценции (т.е. цвет), которая обусловлена электронно-дырочной рекомбинацией в sp^2 -центрах в результате возбуждения электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости, непосредственно связана с величиной E_g , когда со спадом E_g длина волны ФЛ растёт.

Таким образом, получаемая информация из спектров РФЭС и ОРФЭС плёнок CD_x позволяет определить следующие параметры: 1) элементный состав плёнки, 2) относительные концентрации элементов и примеси, вплоть до величин $\sim 10^{-3}—10^{-4}$ относительно углерода, 3) химическое состояние элементов, связанное с позицией по энергии связи и формой остовных линий, 4) соотношение состояний sp^2/sp^3 — по спектрам $C1s$ и по ОРФЭС, т.е. графитоподобное/алмазоподобное состояние, 5) спектр валентной зоны с оценкой величины E_g (цвет плёнок) даёт информацию о металлическом—полупроводниковом—диэлектрическом характере плёнок, а также о наличии состояний внутри E_g , которые могут быть примесными или дефектными. Это выполнимо для любых материалов, включая металлы: Be, Fe, W, WC и

т.д. Данная методика была опробована также на смешанных плёнках CH_x-Me , полученных на КСПУ-Т [10]. Далее, определив величину E_g из спектров валентной зоны, можно по указанным литературным эмпирическим данным приближенно оценить величины H/C .

Важно отметить, что в спектрах РФЭС валентной зоны смешанных плёнок CH_x-Me из КСПУ-Т [10] был чётко виден дублет $W4f$ при энергии связи $E_{св} = 35,8$ эВ (даже при малой доле примеси W , т.е. при $W/C \sim 0,3\%$ ат.).

Дополнительные измерения в области дублета $W4f$ (рис. 1) показали, что позиция пика $W4f_{7/2} = 35,8$ эВ характеризует его как триоксид вольфрама WO_3 с валентностью W^{6+} . Также это соответствует известному наличию двух устойчивых фаз вольфрама WO_3 (W^{6+}) и WO_2 (W^{4+}). С

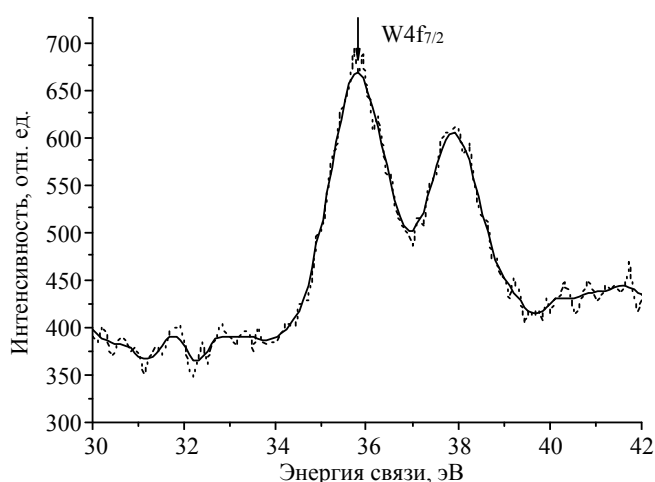


Рис. 1. РФЭС-спектр дублета вольфрама $W4f$ с энергией связи $W4f_{7/2} = 35,79$ эВ и $W4f_{5/2} = 37,87$ эВ для смешанных плёнок CH_x-Me из КСПУ-Т (примесь $W \sim 0,3\%$ ат.), характеризующий его как триоксид вольфрама WO_3

ростом температуры WO_3 при окислении наблюдается небольшой сдвиг положения $W4f_{7/2}$ примерно до 0,5 эВ в сторону меньших энергий связи. Это обусловлено небольшим частичным спадом степени окисления вольфрама от W^{6+} до W^{5+} , т.е. с образованием кислородных вакансий при нагреве [13].

Кроме того, в спектре на рис. 1 отсутствует фаза металлического дублета вольфрама $W(0)$: $W4f_{7/2} = 31,0$ эВ, $W4f_{5/2} = 33,2$ эВ, а также нет фазы диоксида вольфрама $WO_2 (W^{4+})$ для $W4f_{7/2} = 32,4$ эВ, $W4f_{5/2} = 35,5$ эВ. Также отсутствует фаза карбида WC , для которого его пик $W4f_{7/2}$ должен находиться в области энергий связи $E_{св} = 31,7—31,8$ эВ относительно уровня Ферми согласно данным РФЭС по спектрам нанопорошка WC с примесью WO_3 [14]. Однако при наличии всех этих фаз они были бы зафиксированы даже на фоне преобладающего вклада углеродного компонента.

Как известно, в токамаках продукты эрозии W (элемент с высокой валентностью) в виде вольфрамовых плёнок и вольфрамовой пыли окисляются, тем более, что вакуум не бывает идеальным, и при повышении температуры окисление усиливается, в том числе в результате десорбции кислорода из стенок камеры (после адсорбции атмосферных газов) под воздействием плазменных потоков, а окисленная пыль обычно остаётся внутри в течение длительного времени [15].

Таким образом, наиболее стабильный продукт эрозии вольфрам часто наблюдается в виде WO_3 . Также было показано, что все примесные металлы (с содержанием $W4f = 0,3$, $Cu2p_{3/2} = 0,2$, $Fe2p_{3/2} = 0,2$, $Cr2p_{3/2} = 0,1\%$ ат.) в плёнках $CH_x—Me$ из КСПУ-Т взаимодействуют в вакуумной камере с остаточным кислородом, термически десорбируемым из стенок камеры при мощной тепловой нагрузке ~ 1 МДж/м² от плазменного пучка водородной плазмы.

Интересно, что присутствие водорода в смешанных плёнках $CH_x—Me$ наиболее заметно по РФЭС спектра $C1s$ (не показано), где позиция максимума находится на 285,15 эВ. При этом доля sp^3 -состояний, в которые входят алмазоподобные связи $C—C$ и $C—H$, составляет $75 \pm 2\%$ ат. (согласно данным по оже-анализу ОРФЭС). Это характерно для пика с состояниями $C—H_{1-3}$ и с большей долей хемосорбированного водорода в условиях воздействия мощного водородного плазменного потока в КСПУ-Т по сравнению с меньшей долей $sp^3 \approx 67\%$ ат. у «рыжих» плёнок CD_x ($x \sim 0,5$) и позицией максимума $C1s$ на 285,0 эВ, полученных в более «спокойных» плазменных условиях токамака Т-10. Напротив, максимум спектра $C1s$ пиролитического графита НОРГ ($sp^2 \approx 100\%$ ат.) находится на 284,4 эВ и относится к графитоподобным связям $C=C$, т.е. без участия атомов H .

Далее рассмотрим окраски вольфрамовых плёнок и порошка W , которые зависят от атомного соотношения O/W : W — блестящий серебристо-серый порошок, WO_3 — мелкокристаллический порошок лимонно-жёлтого цвета, WO_2 — коричневые кристаллы, окисляются до WO_3 при нагревании на воздухе. Гидрооксиды вольфрама определённого состава со степенью окисления от 5 до 6 имеют синий цвет. Между двумя устойчивыми в валентном отношении фазами $WO_3 (W^{6+})$ и $WO_2 (W^{4+})$ вольфрам образует несколько дефектных по кислороду оксидов переменного состава (так называемые фазы Магнелли) с ковалентно-ионным типом химической связи.

Типичным дефектом таких материалов (Me 5d) является дефицит в кислородной подрешётке. Теоретики объясняют это тем, что энергетически более выгодно иметь субстехиометрическую систему с кислородными вакансиями WO_{3-x} , чем WO_3 . С вакансиями WO_{3-x} приобретает свойства полупроводника с $E_g < 3$ эВ и электронную проводимость. В то же время поверхностные кислородные вакансии, являющиеся адсорбционными центрами, определяют газосенсорные свойства тонких плёнок, включая способность адсорбировать изотопы водорода, с соответствующим изменением проводимости плёнок (принцип работы хеморезистивных газовых сенсоров). Значения ширины запрещённой зоны E_g для кристаллических плёнок WO_3 варьируются от 2,6 до 3,25 эВ в зависимости от типа оптических переходов: прямых или непрямых. Также величина E_g спадает с ростом доли кислородных вакансий, что даёт дополнительную возможность характеристики WO_3 с помощью РФЭС, как и в случае плёнок CD_x .

При попадании инжектированного электрона на незаполненную орбиталь $W5d$ появляется центр окрашивания с максимумом поглощения около 1,3 эВ у прежде прозрачных диэлектрических плёнок WO_3 . Изъятие кислорода также является электронным допированием, которое приводит к эффекту окрашивания, как и в случае инжекции электронов. При этом окрашивание, связанное с появлением зарядового состояния W^{5+} и изменением оптических свойств, может быть получено несколькими способами: электрохромизмом, фотохромизмом и термохромизмом, поэтому встречаются некоторые раз-

ночтения в окрасках согласно разным авторам. Так, при нагревании до 500 °С происходит постепенное изменение состава оксидов и цвета плёнки: WO_3 — $WO_{2,96}$ (зелёный), $WO_{2,8-2,88}$ (синий), $WO_{2,7-2,75}$ (фиолетовый) и WO_2 (коричневый). При кристаллизации триоксида вольфрама (прогрев свыше 700 °С) изменяется его электронная структура от ионов с локализованными зарядовыми носителями на структуру металлической вольфрамовой бронзы типа Друде, состоящую, в основном, из почти плотно упакованного набора атомов кислорода с атомами металла в октаэдрических положениях. В зависимости от доли кислорода окраска вольфрамовых бронз может быть различной, например, сине-фиолетовой (при $x = 0,35$), красной (при $x = 0,62$) или жёлтой (при $x = 0,93$).

Электрохромизм связан с существованием разных конечных состояний, экранированных разным числом электронов $W5d$. Этими состояниями при электронной структуре вольфрама $W = (Xe)4f^{14}5d^46s^2$ являются W^{6+} , W^{5+} и W^{4+} .

Кроме того, при кристаллизации структура становится не только упорядоченной, но и увеличивает плотность плёнки, что также препятствует электрохромизму. Прогрев плёнки меняет структуру и цвет — от аморфной и прозрачной до поликристаллической с синеватым оттенком, причём аморфные плёнки триоксида вольфрама обладают определённой ионной и электронной проводимостью.

В итоге использовать опцию окраски плёнок и порошка в системе W плюс оксиды для наблюдения *in situ* и оценки соотношения O/W является не такой простой задачей для продуктов эрозии вольфрамовых стенок, как в случае окраски плёнок CD_x при эрозии углеродных стенок. Так, окраска не может однозначно применяться для тонких аморфных плёнок WO_x ввиду возможности присутствия в них эффекта электрохромизма (а также термо- и фотохромизма), но может применяться для поликристаллических структур, образующихся при более высокой температуре.

Так, в [16] показана корреляция между спектрами комбинационного рассеяния света (возбуждение лазером с $\lambda = 532$ нм) и цветом триоксида вольфрама WO_3 , полученного термическим испарением вольфрамовой нити в потоке газообразного аргона или смеси аргона и водяного пара. Цвет WO_3 может быть связан как с его стехиометрией, так и с кристаллическостью. Так, в напылённых тонких плёнках WO_x ($2 \leq x \leq 3$) переход от $x = 2$ начинается с темно-синего цвета и заканчивается при $x = 3$ для прозрачной плёнки (или белый цвет для порошков). После термообработки (при 500 °С, 30 мин) на атмосфере первоначально тёмно-синего, ярко-синего или небесно-голубого цвета порошки превращаются в кристаллические белые.

Спектры КРС порошков WO_3 разного цвета были условно разделены на три зоны волновых чисел: 45—450 cm^{-1} , 450—1100 cm^{-1} и 1100—1700 cm^{-1} , причём каждый цвет имел свой набор частот и интенсивностей пиков. На частотах ниже 100 cm^{-1} можно было найти несколько пиков различных фаз WO_3 (моноклинная, ромбическая и гексагональная), однако пик при 71 cm^{-1} был характерен для моноклинной структуры. Наиболее интенсивные растягивающие моды $O—W—O$ у WO_3 наблюдали в областях ~700—710 и 800—805 cm^{-1} . Загрязнение углеродом приводило к появлению пиков около 1440 и 1565 cm^{-1} , а влияние гидрирования — к пику 948 cm^{-1} . Также поверхностные кислородные вакансии оксидов вольфрама могут адсорбировать водород.

В итоге был получен важный практический результат — сопоставлен цвет поликристаллических порошков WO_3 , наблюдаемый невооружённым глазом, с их структурными свойствами, охарактеризованными спектроскопией КРС, которая играет важную роль в исследовании вольфрамовых осадений, как будет также показано далее.

Системы для анализа *in situ* продуктов эрозии материалов первой стенки. Важно отметить, что практическое осуществление системы для анализа *in situ* продуктов эрозии материалов первой стенки MAPF в процессе работы токамака было выполнено на токамаке NSTX-U при поддержке Лаборатории Princeton Plasma Physics Laboratory (PPPL, Нью-Джерси, США), университета Пердью (США) и Министерства энергетики США [17, 18]. Задача состояла в обеспечении быстрого и прямого анализа компонентов, обращённых к плазме и подвергшихся воздействию плазменных разрядов в пределах минимального временного окна NSTX ~12 мин между «выстрелами» плазмы, причём можно было вводить одновременно несколько образцов на уровень поверхности стенки, обращённой к плазме.

Заметим, что указанный ввод образцов оказался близок к сделанному ранее на токамаке T-10 [9] механизму ввода подложки плёнок Si(100) на уровень поверхности стенки при исследовании электронной

структуры плёнок CD_x в зависимости от контролируемых условий осаждения. Тогда на подложку воздействовали только плазменные или только чистящие разряды при последующем выводе облучённых образцов и проведении анализа *ex situ* с помощью РФЭС.

С зондом MAPP наблюдения проводились *in situ* с помощью таких методов, как РФЭС, рассеяние ионов, прямая спектроскопия отдачи и термодесорбционная спектроскопия с квадрупольным масс-спектрометром, сразу после окончания плазменных разрядов, т.е. без прерывания работы NSTX-U. Напомним, что РФЭС и ТДС также использовались в экспериментах с плёнками CD_x . Кратко рассмотрим некоторые элементы данной системы.

Вакуум в камере MAPP составляет не хуже, чем $5 \cdot 10^{-7}$ мбар, а сама камера изолирована от объёма токамака NSTX двумя последовательно включёнными автоматическими вакуумными заслонками. Четыре исследуемых образца на стержнях прикрепляются к головке зонда MAPP и выводятся на уровне дивертора для облучения плазменными разрядами.

После импульса магнитного поля ~ 1 Тл и его быстрого затухания остаются окружающие поля ~ 10 Гс. Анализатор электронов и ионов в MAPP, т.е. полусферический анализатор Comstock, эксплуатировался в лабораторных магнитных полях 16 Гс без помехи от полей на полученные спектры. Для экранирования от низкочастотных магнитных полей анализатор находится внутри металлического корпуса из мю-металла с высокой магнитной проницаемостью. Анализируемые электроны и ионы регистрируются многоканальными пластинами в шевронной конфигурации.

Химический состав поверхности исследуется с помощью РФЭС (с анодами Mg ($h\nu = 1253,6$ эВ) и Al (1486,6 эВ)) при глубине ~ 8 нм зондирования, а верхние 1—2 монослоя зондировали с помощью спектроскопии ионного рассеяния с источником $He^+ \sim 1,5—3$ кэВ. Прямая спектроскопия отдачи — это разновидность спектроскопии ионного рассеяния с тем же ионным источником NTI 1404, но с другим газом Ne^+ . Тяжёлые ионные снаряды типа Ne^+ имеют гораздо более высокое сечение рассеяния атомов отдачи, чем лёгкие ионы типа He^+ . Ионы отдачи детектируются анализатором. Это делает метод DRS одним из немногих методов, которые способны непосредственно обнаруживать атомарный H на поверхности с помощью прямой спектроскопии отдачи лёгких ионов.

Энергии рассеянных и отражённых ионов в MAPP анализируются почти так же, как электроны в спектрометре РФЭС, одним анализатором, поскольку, сканируя напряжения на полусферическом анализаторе, можно получить спектр энергии детектируемых ионов.

Для проведения измерений по ТДС поддерживается линейное изменение температуры (~ 1 °C/c) с регистрацией десорбируемых ионов квадрупольным масс-спектрометром Inficon 100L RGA.

MAPP используется наряду с анализом *ex situ* тайлов, экспериментами на лабораторных установках, ускорителях и с модельными расчётами.

Другим примером исследований продуктов эрозии *in situ* является плазменная установка PRIHSM (Particle and Radiation Interaction with Hard and Soft Matter) в Университете Пердью (США, Индиана), предназначенная для исследования поверхности образцов в сверхвысоком вакууме, позволяющая модифицировать поверхность ионным пучком и характеризовать на месте с использованием РФЭС, УФЭС, ARPES, и спектроскопии рассеяния ионов низкой энергии с использованием пучка ионов He^+ , 1500 эВ [19].

Разновидностью MAPP является также плазменная установка IGNIS (Ion-Gas and Neutrals Interactions with Surfaces) по взаимодействию ионов, газовых молекул и нейтралов с поверхностью для модификации поверхности и определения её характеристик *in situ* в Иллинойском университете (США) [20].

Также исследования *in situ* и *ex situ* металлических (Mo, W, Ta) и углеродных продуктов эрозии проводились на лимитерном токамаке TEXTOR с участием элементов спектроскопии *in situ*: спектрометрической CCD-видеокамеры и инфракрасной CCD-видеокамеры с интерференционными фильтрами [21].

Последующий анализ *ex situ* проводился различными методами ионно-лучевого анализа как наиболее эффективного, по мнению авторов, связанного с облучением на ускорителях монохроматическим коллимированным ионным пучком с лёгкими ионами H^+ , $^3He^+$, $^4He^+$ с энергиями \sim МэВ (методы анализа ядерных реакций) и энергиями \sim кэВ (в методе ионного травления с масс-спектрометрическим анализом). Анализ продуктов реакции, в том числе латерально и по глубине, осуществляли с помощью ядерных реакций, например, $^{12}C(^3He, p)^{14}N$, $^{13}C(^3He, p)^{15}N$, $d(^3He, p)\alpha$, $^9Be(^3He, p)^{11}B$, а также вторичной ионной масс-спектрометрии. Кроме того, использовался радиоактивный метан $^{13}CH_4$ в качестве маркера для исследова-

ний *ex situ* миграции углерода по диверторным тайлам. Таким образом, использованный метод ионно-лучевого анализа с участием лёгких ионов с энергиями \sim МэВ на ускорителях и радиоактивных изотопов позволяет заметно продвинуться по толщине исследуемых продуктов эрозии до \sim 10 мкм и выше.

Важно отметить, что при наличии системы контроля *in situ* можно постоянно контролировать процесс роста плёнок под плазменным потоком в промежутках между плазменными импульсами практически при любых толщинах образца.

Наконец, в работе [22] подчёркивается важность развития методов *in situ*, особенно, в линейных плазменных установках по исследованию эрозии обращённых к плазме материалов при высокой плотности потоков энергии. Однако, несмотря на свои преимущества, они имеют существенный недостаток, заключающийся в высокой сложности и стоимости. Поэтому большинство экспериментов с линейной плазмой по-прежнему полагаются на методы анализа поверхности *ex situ*. Ещё одна причина преимущественного использования *ex situ* заключается в том, что образцы можно транспортировать в различные лаборатории, специализирующиеся на конкретных методах анализа, что повышает универсальность и качество анализов. Также в качестве дополнительных примеров анализа *in situ* представлены установки DIONISOS (Массачусетский технологический институт, США) и PISCES-B (Япония), где имеются упоминавшиеся методики типа РФЭС, ОРФЭС, SIMS и лазерные методики LIDS и LIBS.

Заметим, что лазерная спектроскопия LIBS рассматривается в последние годы как один из многообещающих методов количественного определения содержания изотопов водорода (H, D, T) в обращённых к плазме компонентах термоядерных устройств в JET и ИТЭР [23]. В рамках программы консорциума EUROfusion была выполнена работа с учётом следующих основных требований к ИТЭР: количественный анализ топлива с соответствующих поверхностей; техническая демонстрация выполнения LIBS с системой дистанционного управления; точное обнаружение топлива при атмосферном давлении, что особенно важно для ИТЭР.

Для первой цели был успешно определён элементный состав ИТЭР-подобных отложений, в том числе дейтериевых (D) или гелиевых (He), содержащихся в продуктах эрозии типа W—Be, W, W—Al и Be—O—C, с типичным разрешением по глубине от 50 до 250 нм на лазерный импульс. Дейтерий использовался в качестве заменителя трития (T), и в экспериментах LIBS его поверхностная плотность величиной $<10^{16}$ D/см² была измерена с точностью \sim 30%, что подтверждает требуемую высокую чувствительность метода.

Для второй цели была продемонстрирована работа LIBS при дистанционном управлении внутри токамака Frascati-Tokamak-Upgrade, где компактная система LIBS была установлена на манипуляторе, вводимом в вакуумный объём для анализа в промежутках между разрядами плазмы. Что касается возможностей LIBS в барических условиях, актуальных для ИТЭР, то при давлении до 100 мбар N₂ содержание D было определено с точностью до 25%, а при атмосферном давлении точность составила около 50%. При этом эмиссионные линии W, Al, H, D (включая линии H _{α} , D _{α} бальмеровской серии с $\lambda \sim$ 650 нм) были чётко зарегистрированы в плазменном факеле в режиме одного лазерного импульса.

Программа физических исследований на токамаке T-15МД, изложенная в [24], содержит следующие основные разделы: фундаментальные проблемы физики плазмы; прикладные задачи, непосредственно ориентированные на ИТЭР и источник термоядерных нейтронов; технологические задачи, включая испытания материалов первой стенки и дивертора: бор, бериллий, литий, вольфрам и литиевые технологии (без указания разработки методик *in-situ* для анализа эрозионных осадений).

Контроль за накоплением изотопов водорода в углеродных плёнках с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии КРС. Ранее для плёнок CD_x из токамака T-10 был предложен контроль *in situ* за адсорбцией и десорбцией изотопов водорода в плёнках и на диагностических зеркалах по ИК-колебательным модам в зависимости от атомной концентрации дейтерия D/C. При D/C \approx 0,2 он наблюдался только в деформационных модах sp^3 CD₂ на волновых числах 633 и 1090 см⁻¹ при толщине плёнок не менее 0,06 мкм, а с ростом концентрации (D/C \approx 0,3—0,6) — также и в растягивающих модах sp^3 CD_{2,3} в области 2100—2200 см⁻¹ при толщине не менее 0,3 мкм [25], а также по комбинационному рассеянию света (моды D, G) [26]. Важно отметить, что эффективность метода КРС особенно используется при исследовании вольфрамовых осадений, как показано в нескольких разделах данной работы.

Сначала приведём в качестве примера исследование по КРС с плёнками CD_x . Отметим, что согласно различиям в коэффициенте поглощения света в плёнках CD_x в области ближнего ИК с длиной волны $\lambda \sim 6$ мкм ($\sim 10^3$ см $^{-1}$) и при КРС (при возбуждении лазером в оптическом диапазоне ~ 500 — 600 нм, с большим коэффициентом поглощения, $\sim 10^4$ см $^{-1}$) и согласно нашим наблюдениям более эффективная регистрация изотопов водорода по наиболее заметным растягивающим ИК-модам sp^3 CD_2 и $CD_{2,3}$ начинается при толщинах плёнок CD_x свыше $\sim 0,1$ — 1 мкм вплоть до толщины ~ 10 мкм [25], а по модам КРС заметно меньше, ~ 10 — 100 нм [26]. Однако в методе КРС сильное влияние фона флуоресценции в плёнках CD_x , обусловленной рекомбинацией электронно-дырочных пар в sp^2 -кластерах как центрах люминесценции, подавляет сигнал КРС при большом относительном содержании изотопов водорода $H(D)/C > 0,4$. Рассмотрим эти наблюдения подробнее.

Впервые проведённые эксперименты по КРС с золотистыми плёнками CD_x ($D/C = 0,5$ — $0,8$) с использованием возбуждения лазером с $\lambda = 1064$ и 514 нм вначале не позволили зарегистрировать спектры КР из-за большого фона флуоресценции. Это удалось сделать только для темно-коричневых плёнок и только на участке поверхности с синим вкраплением. Так, на рис. 2 показаны результаты измерений фона плёнок CD_x на рамановском спектрометре JASCO NR-1800 при возбуждении Ag^+ лазером ($514,5$ нм) мощностью до 50 мВт и разрешением 1 см $^{-1}$ в геометрии обратного рассеяния в диапазоне частот 700 — 2200 см $^{-1}$ (с указанным спектром КРС на рис. 3).

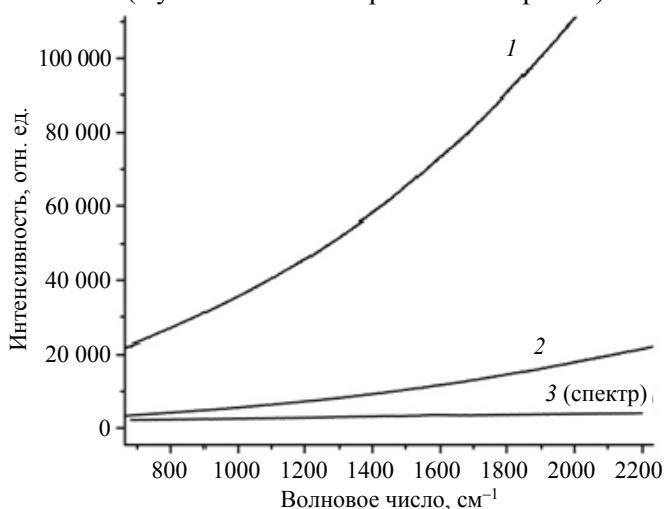


Рис. 2. Линии фона КРС для плёнок CD_x : 1 — золотистая плёнка; 2 — коричневая плёнка; 3 — темно-коричневая плёнка с участком синего вкрапления (см. спектр на рис. 3)

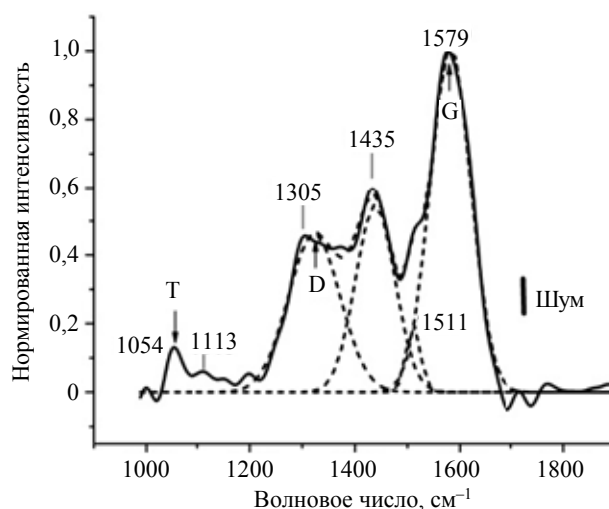


Рис. 3. Спектр КРС темно-коричневой плёнки CD_x с синим вкраплением (на рис. 2 кривая фона 3) за вычетом фона, а также его аппроксимация четырьмя гауссианами с центрами на 1323 , 1439 , 1511 и 1579 см $^{-1}$ (пунктирные кривые с указаниями пиков T, D, G)

Для золотистой плёнки 1 максимум интенсивности фона расположен около 5000 см $^{-1}$, а для плёнки 3 около 3000 см $^{-1}$ и имеет в ~ 100 раз меньшую интенсивность. Таким образом, присутствие в плёнке изотопов водорода с величинами $H/C > 0,4$ можно также зарегистрировать, но только по значительному росту интенсивности фона и сдвигу его максимума в область ~ 3000 — 5000 см $^{-1}$ по мере роста отношения H/C .

График плёнки 3 имеет наименьший наклон фона, «стандартно» оцениваемый как $m = \Delta y/\Delta x = 1,35$ см в области мод D—G (~ 1360 — 1560 см $^{-1}$), по сравнению с наклоном фона $m \approx 65$ см для кривой 1 и наклоном $m = 5,5$ см для кривой 2, не показывающих сигнал на уровне большого фона. Спектр КРС кривой 3 был измерен и за вычетом фона показан на рис. 3.

Данный спектр с максимумами на 1054 , 1113 (близок к шуму), 1305 , 1372 , 1435 и 1579 см $^{-1}$ оказался довольно близок спектру мягких плёнок а-С:Н ($H/C \sim 0,4$) при возбуждении He—He лазером 633 нм из [27] с максимумами на 1115 , 1300 , 1370 , 1445 , 1615 см $^{-1}$. Слабый пик у 1054 см $^{-1}$ (так называемый пик T) обусловлен связями C—C sp^3 . Пики на 1113 и 1435 см $^{-1}$ обусловлены так называемыми модами трансполиацетилена, т.е. с комбинациями C=C растягивающих мод и C—H деформационных, при позициях пиков D на 1328 см $^{-1}$ (полуширина ПШПМ = 115 см $^{-1}$) и G на 1579 см $^{-1}$ (ПШПМ = 90 см $^{-1}$), а отношение интенсивностей $I(D)/I(G) = 0,46$. Небольшой по интенсивности гауссиан разложения около 1511 см $^{-1}$ обусловлен вкладом от аморфного графита согласно [28].

Напомним, что G-пик обусловлен растягивающими плоскостными колебаниями с симметрией E_{2g} всех пар атомов Csp^2 в ароматических кольцах (6-угольниках) и в линейных олефиновых цепочках $C=C$. D-пик обусловлен «дышащими» модами с симметрией A_{1g} атомов Csp^2 в ароматических кольцах, и он указывает на появление разупорядочения, при росте которого растёт интенсивность пика D.

Далее, по представленному спектру при возбуждении лазером с $\lambda = 514$ нм на рис. 3 и по эмпирической зависимости полуширины G-пика и размеров L_a кластеров sp^2 , а также по величине $I(D)/I(G)$, получаем следующие оценки для данной темно-коричневой плёнки CD_x согласно [29]: доля $sp^3 \approx 0,43—0,50$, размер sp^2 -кластера $L_a \approx 3$ нм. Полученная величина $sp^3 \approx 0,43—0,50$ оказалась ниже величины $\approx 0,63$ для рыжих плёнок CD_x , для которых не удалось зарегистрировать спектры КРС ввиду паразитного фона от флуоресценции. Величина кластера sp^2 оказалась довольно близкой к оценкам его размера по g-фактору спектров ЭПР 100 Гс, т.е. составила около 4 нм [1].

Кроме того, на основании приближенной эмпирической зависимости из [30] для концентрации $[H](KPC) = 30,0 + 4,6lg[m/I(G)]$ [% ат.] получаем величину относительной концентрации дейтерия в данной плёнке $[H] \approx 38\%$ ат., что находится вблизи предела регистрации КРС на фоне флуоресценции. Данная величина также ниже $[H] \approx 50—80\%$ ат. для рыжих и золотистых плёнок CD_x , условия формирования которых на T-10 способствуют большему накоплению изотопов водорода, чем в ряде указанных статей с углеродными материалами.

Таким образом, при исследованиях с помощью КРС углеродных плёнок с большими величинами $H(D)/C > 0,4$, несмотря на отсутствие наблюдаемого сигнала с модами T, D, G на уровне большого фона флуоресценции в области $\sim 1000—2000$ cm^{-1} , наличие такого фона указывает на присутствие изотопов водорода повышенной концентрации и может также служить индикатором их накопления, которое сопровождается быстрым ростом максимума фона и его сдвигом в область больших частот $\sim 3000—5000$ cm^{-1} .

С помощью методов КРС и эллипсометрии исследовалась температурная зависимость осаждения тонких плёнок а-C:H:D толщиной 20—300 нм на металлических зеркалах из нержавеющей стали (SS316) и поликристаллического молибдена, осаждённых в Ag/D₂-плазме магнетронного разряда с графитовым катодом [26]. С ростом температуры на спектрах КРС обнаружено значительное уменьшение интенсивности T-пика (~ 1060 cm^{-1}) от sp^3 -состояний, уменьшение отношения $I(D)/I(G)$, а также размытые D- и G-полосы (~ 1360 и ~ 1560 cm^{-1}), что указывает на сильную аморфизацию плёнок при росте $T > 500$ К и преобладание в них sp^2 -связей. Также около 500 К была найдена температура «нулевой скорости роста» плёнки, которую можно рекомендовать в оптических диагностиках ИТЭР для защиты металлических зеркал от осаждения углеводородами с помощью нагрева.

В качестве примера эффективного использования спектроскопии комбинационного рассеяния света служит регистрация углеродной пыли в токамаке NSTX (до его модернизации) с плазменными материалами из графита и тайлов с углеродным волокнистым композитом. Данный метод успешно использовался для контроля углеродной пыли, образовавшейся от облучённых плазмой материалов в плазменных разрядах NSTX, а также при сравнении с воздействием на пыль дугового разряда в атмосфере аргона и при нагреве в вакууме до 2700 К [31]. Так, при облучении плазмой интенсивность D-пика на 1350 cm^{-1} по сравнению с G-пиком на 1580 cm^{-1} увеличивалась по мере перехода от состояния идеального графита, такого как отожжённый пиролитический графит, через фазу промышленного графита к сильно разупорядоченному (аморфному) графиту типа чёрной сажи. Этот рост объясняется увеличением количества разупорядоченного углерода и уменьшением размера кристаллов графита, поскольку из рентгеноструктурного анализа известно, что отношение интенсивностей D-моды к G-моду обратно пропорционально размеру кристалла. Интересно, что формы линий D и G пыли отличались между собой в случае воздействия дугового разряда и при нагреве в вакууме до 2700 К. Последнее обстоятельство указывает на эффективность регистрации углеродной пыли методом КРС и на возможность распознавать даже разные типы углеродной пыли по данному спектру.

Для сравнения, показанный на рис. 3 спектр КРС тёмно-коричневых чешуек CD_x из T-10 с присутствием мод $sp^2 + sp^3$ транс-полиацетилена и аморфного углерода имеет более сложный вид ввиду большей доли sp^3 -состояний ($\sim 0,43$) и большей доли дейтерия $x \sim 0,38$ в плёнках CD_x , чем в указанной углеродной пыли. Это подтверждает чувствительность метода КРС к разным типам плазменного воз-

действия на углеродные материалы, и не менее эффективно этот метод используется для характеристики вольфрамсодержащих материалов, как показано далее.

Исследование диверторных углеродных и вольфрамовых материалов из токамака JET. В работе [32] по исследованию продуктов эрозии JET, полученных при разных материалах стенки и в разные кампании: JET-C (композит из углеродного волокна) и JET-W — «ИТЭР-подобных» вольфрамовых материалов, облучённых водородом и тритием, использовались такие методики, как ИК, КРС, ТДС, ЭПР, ТГА и энергодисперсионный рентгеновский анализ примесей. Рассмотрим основные результаты данных исследований и сравним результаты по углеродным материалам JET с результатами по плёнкам CD_x из токамака T-10.

Полученные ИК-Фурье-сигналы продуктов эрозии вольфрамовых стенок в диапазоне частот 400—1000 cm^{-1} обусловлены связями металл—кислород — W—O, Fe—O, где моды W—O находятся в диапазоне 805—810 cm^{-1} . Эти моды могут служить монитором накопления продуктов эрозии вольфрама в виде мод W—O по причине неизбежного присутствия примеси остаточного кислорода, а в моды W—O-оксидов на кислородных вакансиях могут адсорбироваться атомы H, группы —OH, углеводороды C_xH_y . В случае токамака T-10 регистрация накопления изотопов водорода в плёнках CD_x проводилась по ИК-модам $CD_{2,3}$ около 2100—2200 cm^{-1} и др., а также по модам КРС.

ИК-спектры облучённых углеродных тайлов показали отличие от необлучённых тайлов в области 400—900 cm^{-1} , обусловленных накоплением изотопов водорода [32]. Однако авторы не идентифицировали найденные моды изотопов водорода C—H, C—D или C—T в найденных полосах 490, 570, 650, 710 и 820 cm^{-1} . Полученные при термодесорбции ИК-спектры газов с полосами около 670 и 2300 cm^{-1} авторы относят к десорбции CO_2 , слабые пики на 1400 и свыше 3000 cm^{-1} — к модам O—H, а интенсивность мод O—D оказалась ниже предела регистрации, т.е. водородные моды были также найдены в следах паров H_2O и D_2O .

Для сравнения, с помощью ИК-спектроскопии исследование продуктов эрозии типа свободных (без подложек) плёнок CD_x оказалось более чувствительным, чем подобное исследование продуктов эрозии в виде плёнок на толстых тайлах. Также обнаружение мод W—O в продуктах эрозии вольфрама, образовавшихся в результате присутствия остаточного кислорода, оказалось легче идентифицировать, согласно авторам, чем моды изотопов водорода.

Анализ примесей по спектрам EDX, т.е. при возбуждении электронным пучком с энергией до ~25 кэВ характеристического рентгеновского излучения примесей, даёт на порядок меньшую глубину исследования по сравнению с используемым для плёнок CD_x рентгенофлуоресцентным анализом, связанным с облучением рентгеном ~20 кэВ от СИ, и более чувствительным. EDX показал наличие металлических примесей (Fe, Ni, W, Be) и неметаллических N, O, а также углерода. В спектрах КРС для продуктов эрозии, т.е. флейков и пыли, на вырезанных кусках из тайлов углеродных стенок были видны пики D и G на 1350 и 1580 cm^{-1} . При этом наблюдался повышенный фон люминесценции, как и в указанном случае плёнок CD_x при росте доли содержания изотопов водорода $x > 0,4$. Пик КРС от оксида вольфрама наблюдался около 810 cm^{-1} .

Как и ожидалось из детальных измерений термодесорбции для образцов с тритием, содержание трития для вольфрамовых продуктов эрозии оказалось в 10—20 раз ниже, чем для углеродных. Таким образом, авторы показали возможность регистрации накопления металлических и углеродных осадков с помощью спектроскопических методов ИК, КРС и ТДС.

ЭПР-измерения (9,8 ГГц, сканирование полем 200 и 1000 Гс) показали два основных парамагнитных центра с факторами Ланде $g = 2,002$ и $g = 2,12$. Сигнал с $g = 2,002$, согласно авторам, может быть связан с парамагнитными центрами в ароматических соединениях с делокализованными π -электронами из полицикловых ароматических структур. Мы полагаем, что это неудивительно ввиду присутствия ароматической структуры в углеродных волокнах. Кроме того, величина $g = 2,00220$, близкая по величине для углеродных осадков в JET, была получена в нашем случае для плёнок a-C:H с высокой долей состояний sp^2 в отличие от плёнок CD_x с большим $g = 2,00341$ и с величиной $sp^3 \sim 0,7$. Сигнал ЭПР с $g = 2,12$, согласно авторам, не связан с углеродными структурами, а может быть обусловлен присутствием никелевых ферритов, а также с присутствием других ферритов и оксидов.

Данные результаты оказались качественно близки к полученным в [12] для разных типов флейков CD_x , осаждённых в результате эрозии пиролитического графита МПГ-8 (в отличие от углеродных волокон в ЖЕТ), когда также были получены данные ЭПР (9,9 ГГц, сканирование полем 100 и 6000 Гс) при росте температуры, был проведён анализ формы и ширины линий, что отсутствует в цитируемой работе. Для так называемых по цвету «рыжих» плёнок CD_x с $x \sim 0,7$ ($sp^3 \sim 70\%$ ат.) было получено $g = 2,00341$ с формой линии лоренциан, а для «тёмных» плёнок с $x \sim 0,4$ был получен фактор $g = 2,0029$ с формой линии в виде распределения квазилоренцианов.

Также основную долю регистрируемых с помощью метода ЭПР (который, важно отметить, затрагивает объёмные свойства рассматриваемых толстых ~ 20 — 30 мкм плёнок CD_x) парамагнитных примесей 3d-металлов от эрозии стенок камеры составляло железо Fe^{3+} ($\sim 0,7\%$ ат.) со спином $S = 5/2$ и g -факторами (в порядке убывания интенсивности сигнала) $\sim 2,07$ (широкая линия), $4,3$ и $9,9$, которые соответствуют разным позициям иона Fe^{3+} со спином $S = 5/2$ в углеродной сетке плёнки. Так, широкая линия с $g \approx 2,07$ относится к ионам Fe^{3+} ($S = 5/2$) преимущественно в состоянии $Fe-C$, однако возможно и присутствие связей $Fe-O$ и $Fe-OH$ в более симметричной октаэдральной структуре в объёме плёнки при наличии слабого кристаллического поля.

Таким образом, проведённое сравнение продуктов эрозии ЖЕТ и Т-10 показало эффективность регистрации накопления как металлических, так и углеродных примесей с помощью спектроскопических методов ИК, КРС и ЭПР, а также выявило различия в свойствах углеродных плёнок в ЖЕТ и Т-10 ввиду различий углеродных материалов и условий их распыления, а также преимущество исследования углеродных продуктов эрозии в виде свободных (без подложки) плёнок типа CD_x толщиной ~ 30 мкм по сравнению с плёнками на поверхности толстых тайлов.

Примеры исследования вольфрамовых материалов методами ИК-спектроскопии, РФЭС и другими методами. В работе [33] свободные от пыли W-подложки подвергались воздействию дейтериевой плазмы из линейной плазменной машины GyM (Институт физики плазмы, Милан) при флюенсе ионов $\approx 2,9 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ с кинетической энергией $E_i \sim 400$ эВ и плазмы аргона ВЧ-глюющего разряда с энергией $E_i \sim 200$ эВ. При этом химический состав поверхности изменялся за счёт физического распыления. Целью данной работы являлась количественная оценка влияния типичных атмосферных загрязнителей на адгезию W-на-W, которые моделируются воздействием данных плазменных пучков, поскольку поверхность меняется под облучением. Так, до экспонирования плазмой в ИК-спектре преобладали колебательные полосы, приписываемые OH-группам W—OH около 1100 и 1700 см^{-1} , тогда как после экспонирования в спектре стали преобладать оксидные полосы W—O—H, W—O около 2000 — 2200 см^{-1} , а полосы OH почти исчезли. Также измерение адгезии проводящей пыли W-на-W микронных размеров (которая, согласно авторам, определяется взаимодействиями между индуцируемыми мультиполями, а не металлической связью) при наличии электрических полей показало её снижение на 50% в результате модификации химического состава поверхности, т.е. образования оксидов вольфрама.

Отметим, что в случае углеродных материалов присутствие на первой стенке непроводящей пыли и диэлектрических плёнок, вольт-амперные характеристики которых были получены в [1, 34] для плёнок CD_x из токамака Т-10, может привести к накоплению на них индуцируемого заряда от заряженных частиц из плазмы, а также в результате вторичной эмиссии и термоэлектронной эмиссии, согласно [35]. Указанное может способствовать созданию ELM-ов или срыву плазмы, и это свидетельствует о важности контроля проводимости продуктов эрозии, что было отмечено ранее при исследовании ВАХ-плёнок CD_x .

Действительно, в [34] для «рыжих» плёнок CD_x с долей алмазоподобных состояний $sp^3 \approx 70\%$ ат. было показано наличие на плазменной стороне плёнки, находящейся в электрическом поле, высокоомных зарядовых состояний с низкой подвижностью носителей зарядов, что хорошо известно для аморфных материалов типа широкозонных (с большим E_g) плёнок a-C:H при удельном сопротивлении плёнки $\rho \sim 10^8$ — $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, с наличием зарядовых ловушек с большим временем жизни после снятия поля (десятки минут). В итоге на такой плёнке в токамаке могут накапливаться индуцированные плазмой заряды. С ростом доли графитоподобных sp^2 -состояний падает величина ρ , причём для коричневых или темно-коричневых плёнок CD_x — на 2 — 4 порядка (что заметно ускорит разрядку ловушек для данного «порогового» значения ρ), а для графита с $sp^2 \approx 100\%$ ат. величина $\rho \sim 0$. При этом с ростом доли sp^2 -состояний спадает величина запрещённой зоны E_g , что так же, как и долю sp^2 -состояний,

можно зафиксировать на спектрах РФЭС полосы C1s, ОРФЭС полосы C1s и по спектрам валентной зоны оценить E_g , как было указано в начале обзора. При необходимости для более детального анализа можно провести калибровочные эксперименты по определению зависимости ρ (и оценки «порогового» значения ρ) от доли sp^2 -состояний и от E_g в спектрах РФЭС для C1s.

Количественный контроль *in situ* проводимости плёнок и количества пыли в термоядерных установках можно сделать путём измерения поверхностного заряда бесконтактным ёмкостным методом [36, 37].

В итоге заметим, что при накоплении углеродной пыли (а также адсорбированных изотопов водорода) можно идентифицировать и контролировать их безопасный уровень по росту интенсивности соответствующих сигналов детекторов тремя способами: по спектру КРС (см. рис. 3), по указанным ИК-модам sp^3 CD_{2,3} около 2200 см⁻¹ и модам углеродной сетки C—C на 1054 и 1135 см⁻¹. При этом по спектру C1s в РФЭС можно оценить долю состояний графитоподобных состояний sp^2 , рост которых способствует росту проводимости, а также, например, можно провести калибровочные эксперименты и связать рост проводимости пыли с её количеством при использовании указанного бесконтактного ёмкостного датчика количества пыли.

Как отмечено, если росту проводимости углеродных материалов способствует рост доли sp^2 -состояний, то для оксидов вольфрама — это спад отношения O/W, т.е. создание кислородных вакансий, что также контролируется с помощью РФЭС, ИК, КРС, как было отмечено и будет показано далее.

Об эффективности регистрации состава W-пыли с помощью РФЭС в токамаке WEST сказано в [38]. Описано устройство Duster Vox для сбора пыли с помощью контролируемого потока воздуха, опробованное в токамаках Tore Supra (с углеродными стенками) и ASDEX Upgrade (вольфрамовые стенки). Преимущество этого метода сбора состоит в том, чтобы исследовать различные местоположения поверхностей, смотрящих в плазму, включая сбор пыли на диверторе, а образцы пыли исследовались *ex situ* с помощью РФЭС по дублетам W4f_{7/2} и W4f_{5/2}. В спектре РФЭС были обнаружены металлический W с энергиями связи 31,0 и 33,2 эВ, оксиды WO_x ($x < 2$) с пиками около 31,7 и 33,9 эВ, небольшой вклад WO₂ при 32,4 и 35,5 эВ, а также большой вклад диэлектрической фазы WO₃ при 35,6 и 37,8 эВ.

Ещё одна особенность W-пыли, схожая с наблюдавшимися эффектами на токамаках Princeton Large Torus (Princeton Plasma Physics Laboratory) и TEXTOR, была обнаружена на токамаке T-10 при работе с W-лимитерами и литиезованной камерой. Пыль вольфрама при омических разрядах приводила к периодической аккумуляции ионов вольфрама в центре плазменного шнура в рамках повторяющегося циклического процесса, что вызывало всплески радиационных потерь на вольфраме в центре плазмы, а периодическое повторение в разряде «малых» срывов заканчивалось, как правило, срывом разрядного тока [39].

В итоге представленные сведения по вольфрамовым и углеродным продуктам эрозии также демонстрируют эффективность спектроскопических методов ИК, КРС и РФЭС.

Исследования по термоплазменному синтезу вольфрамовой пыли. Важные результаты были получены с помощью спектроскопических и других методов исследования, включая более «глубинные» по толщине образцов методы ядерных реакций, рентгеновской дифракции и ТГА, — при термоплазменном синтезе вольфрамовой пыли на плазменной установке High Heat Flux system (Институт плазменных исследований, Сонапур, Индия) с высоким тепловым потоком на уровне ИТЭР [15]. Пластина из поликристаллического вольфрама облучалась ламинарной коллимированной струёй аргоновой плазмы с потоком 9,3 МВт/м² (350 А, ~10—20 кВт, давление в камере 20—400 мбар) в течение 30 мин, когда температура мишени достигала 4600 К, а температура плазмы и плотность — соответственно 6900 К и $1,5 \cdot 10^{21}$ м⁻³.

Проведённые исследования пыли с помощью методов рентгеновской дифракции, РФЭС, а также ВЕТ, EDX, ТГА, электронной микроскопии, как и оценка содержания водорода с помощью резонансной ядерной реакции $^{19}\text{F}(^1\text{H}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ и др., показали следующие основные результаты.

Плавление вольфрама и его последующая конденсация приводят к росту иерархических вертикальных микроструктур в центральной открытой области, тогда как полиэдрические микрочастицы осаждаются на периферийной области. Были получены как равновесные полиэдрические, так и неравновесные сферолитные формы кристаллов в α -фазе вольфрама, когда изображение в электронной микроскопии СЭМ показывает сферолиты типа гантелей и морфологию пыли, аналогичные ранее выявленным в токамаках и в симулирующих ИТЭР диверторах, причём неравновесная морфология, согласно авторам, будет доминировать и в будущих мощных токамаках. При этом подобная цветной капусте морфология

частиц наблюдалась во всех условиях синтеза при низком давлении в камере 20 мбар, 350 А, и с более высоким вкладом оксидов и фазы β -W.

Измерения с помощью метода анализа ядерно-резонансных реакций подтвердили, что частицы вольфрамовой пыли в нано- и микронном диапазоне имеют значительно более высокое содержание водорода по сравнению с тем же материалом в массивной форме.

Авторами отмечено, что при медленном термодинамическом воздействии кристаллы вырастают в макроскопическую форму, ограниченную многогранными поверхностями с наименьшей поверхностной энергией, которая под микроскопом ограниченного разрешения может выглядеть как сферическая. Однако наряду с регулярными равновесными частицами авторы также наблюдали образование неравновесных морфологий кристаллов, которые оставались смешанными с первыми.

Важно то, что более высокая удельная поверхность сферолитных микрочастиц приводит к усиленному поглощению газа (включая H, O), поскольку мезопористые кристаллы, образующиеся в условиях синтеза высокой мощности и высокого давления, являются ответственными за необычно высокое удержание газа в образцах пыли. Оно составляет величину до 15% ат. для H (измеренное методом резонансных ядерных реакций) и 40% ат. для O (с помощью регистрации гамма-излучения в ядерной реакции, индуцированной протонами $^{18}\text{O}(p, p' \gamma)^{18}\text{O}$) при удельной поверхности пыли $\text{ВЕТ} = 38,1 \text{ м}^2/\text{г}$, что становится сопоставимым с их содержанием в углеродных осаждениях при эрозии углеродных стенок. В итоге весь спектр образцов мелких частиц вольфрама демонстрирует поглощение водорода в больших количествах, которые на порядки величины выше, чем у металла.

Для сравнения следует отметить, что удельная поверхность флейков CD_x составляет близкую величину $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$ (300 K) и $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}^1$ (623 K) [11] при содержании (D + H)/C ~ 50 —100% ат.

Окисление пыли авторы проводили при нагреве в атмосфере кислорода до 800 °C, а химический состав поверхности образцов был проверен методом РФЭС, т.е. с чувствительностью $\sim 1 \text{ нм}$ по толщине плёнки (глубина выхода фотоэлектронов W).

Отмечено, что поверхностное окисление пыли является важным вопросом, поскольку образующийся оксидный слой замедляет диффузию изотопов водорода в подповерхностные области, поскольку H может быть захвачен или растворён в образовавшихся оксидах и карбидах WO_3 , W_2C , WC согласно [40]. Однако как увеличение толщины насыщенных слоёв при долгом облучении вольфрама атомарным водородом, так и глубокое проникновение H в объём материала при коэффициенте диффузии $\sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при 300 K может привести к значительно большему удержанию H в W и снизить тем самым преимущество W как стенки, обращённой к плазме.

Атомарный водород H также может быть захвачен такими примесями, как C, O и S, а атомы C и O в W могут реагировать с H в подповерхностных слоях, что создаёт сложные хемосорбированные примеси данных элементов. Примеси имеют тенденцию встраиваться на границах зёрен, таких как WC, W_2C , WO_3 , и ослаблять связь между соседними зёрнами. Поскольку H может быть захвачен или растворяться также в W_2C , WO_3 с образованием интеркалированных соединений с H, то это ещё больше ослабит связь между зёрнами W. Кроме того, представляет опасность осаждение на поверхности W примеси углерода или углеводородов из остаточного вакуума, которая работает как барьер против эмиссии имплантированного в вольфрам и легко десорбируемого из W атома H, что значительно увеличит удержание водорода в вольфраме.

Подобные соображения по обеспечению безопасности W привели к разработке самопассивирующихся вольфрамовых сплавов путём добавления различных оксидообразующих элементов, вызывающих образование защитной оксидной окалины при воздействии воздуха. Например, значительное улучшение окисления было достигнуто с системами W—Cr—Y и W—Cr—Ti [41].

Известно, что вольфрамовая пыль окисляется даже внутри токамаков, потому что вакуум не бывает идеальным и пыль обычно остаётся внутри в течение длительного времени. Измерения методом РФЭС показали наличие пиков дублета металлического вольфрама $\text{W}4f_{7/2}$ при энергии связи 31,0 эВ и $\text{W}4f_{5/2}$ на 33,2 эВ с преобладанием по интенсивности пиков оксида WO_3 , т.е. с $\text{W}4f_{7/2}$ на 35,7 эВ и $\text{W}4f_{5/2}$ на 37,8 эВ.

Как видно из сказанного, методика РФЭС для контроля *in situ* продуктов эрозии в виде плёнок и пыли является важным элементом поддержания безопасной работы ТЯ-установок. Важно отметить, что глубина выхода фотоэлектронов из металлов при РФЭС составляет $\sim 1 \text{ нм}$, что позволяет эффективно

контролировать не только начало окисления пыли, но и начало роста плёнок. Далее, при наличии системы контроля *in situ* типа указанного MAPP можно будет постоянно контролировать процесс роста плёнок с помощью указанных в данной системе методов РФЭС и термодесорбции накопленных газов с регистрацией квадрупольным масс-спектрометром при любых толщинах осадков, несмотря на небольшую глубину выхода фотоэлектронов из W , но учитывая высокую эффективность метода РФЭС и колебательной спектроскопии ИК и КРС. Точнее, этот контроль может быть дополнен ИК-спектроскопией колебательных мод $W-H$, $W-O$ и др., как было указано, и оба эти метода также использовались в случае плёнок CD_x из токамака T-10.

Наконец, для оценки огромного скачка уровня знаний между периодом 1980—1990 гг. и настоящим временем отметим, что согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям того периода хемосорбция водорода на чистой грани $W(100)$ показывает сложную серию изменений мостиковой связи $W-H-W$, происходящих с увеличением покрытия до максимального, т.е. один или два монослоя, причём большая часть хемосорбированного H высвобождается (десорбируется) при температуре свыше 500 К [40]. Инжекция энергетичного плазменного потока H сильно изменяет свойства поверхностных и подповерхностных областей W в результате образования дефектов — вакансий, пузырьков и интерстициальных петель и, как следствие, происходит деформация поверхности путём распухания, образования пузырей, борозд и новых структур типа рассмотренных.

Исследования вольфрама методом спектроскопии КРС. В новаторской работе [42] выполнен большой и важный анализ контактирующих с вольфрамовой плазмой пористых оксидных и нитридных плёнок и наночастиц с использованием показавшей исключительную эффективность спектроскопии КРС при лазерном возбуждении $\lambda_L = 514,5$ нм. Также было выявлено влияние шероховатости поверхности на измеренные спектры. Был использован широкий спектр лабораторных образцов, выращенных методом импульсного лазерного осаждения (PLD) при тлеющем разряде в аргоне. Это плёнки W с различной морфологией (пористые или компактные) и с различным содержанием O и N , наночастицы W , объёмный образец W и толстые слои WO_3 . Сравнительные данные были получены также с помощью РФЭС для образцов W , WN , компактного $W-O$, пористого $W-O$, а также атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии сканирования и пропускания, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, времяпролётного анализа и детектированием методом прямой отдачи.

Спектр КРС ввиду присутствия водорода в оксидах вольфрама был «богатым» для оксидов и бронз, поскольку там имеются оптические фононы. Также известно, что WO_3 обладает сильной электрон-фононной связью, свойственной перовскитам. Всё это делает данный метод, возможно, более эффективным для вольфрамовых осадков с их богатым спектром КРС, чем в случае углеводородных осадков. Независимо от стехиометрии O/W спектры, в основном, состоят из полос, связанных с модами изгиба и растяжения связей $W-O-W$, в дополнение к полосе, относящейся к поверхности. Основные полосы — это 270, 714 и 805 cm^{-1} трёх основных комбинационных активных мод объёмного моноклинного WO_3 . Для $d-WO_3$, $\alpha-WO_3$ и WO_x — полоса около 950—960 cm^{-1} , а связи $W-N$ находятся на 471 cm^{-1} и в диапазоне 700—800 cm^{-1} . Также найдены отличия в спектрах образцов WON , компактных и пористых. Оксиды и нитриды можно обнаруживать и различать по наличию дополнительных широких полос в диапазоне 300—600 cm^{-1} .

Интересно, что до экспонирования плазмой в ИК-спектре преобладали колебательные полосы, приписываемые OH -группам $W-OH$ около 1100 и 1700 cm^{-1} , тогда как после экспонирования в спектре стали преобладать оксидные полосы $W-O-H$, $W-O$ около 2000—2200 cm^{-1} , а полосы OH почти исчезли, т.е. хемосорбированные атомы H проявляются в W в примесных связях $W-O-H$. Физсорбированный атом H легко диффундирует и встраивается в структуру октаэдров WO_6 , из которых состоит продукт эрозии триоксид WO_3 . Известно, что октаэдры WO_6 образуют бесконечные цепочки, которые сочленены между собой по общим углам с атомами O в вершинах. Пустоты внутри плёнки WO_3 с цепочками октаэдров являются результатом случайной упаковки кластеров и, в основном, дают открытую структуру, которая обычно заполнена молекулами воды из воздуха или адсорбируемыми газами H , O , N и др., которые могут легко диффундировать внутри этих структур [33].

В целом атом H может захватываться в химическую связь с примесями C , O и S . При этом образование групп OH наблюдается в диапазоне от 1453 до 3600 cm^{-1} , а интенсивный пик при 1142 cm^{-1} относится к моде изгиба $\delta(OH)$ в группе $W-OH$ [33].

В итоге среди важных результатов по спектроскопии КРС вольфрама авторы отметили следующие, имеющие большое практическое значение для термоядерных установок:

- спектроскопия КРС достаточно чувствительна для обнаружения поверхностных природных W-оксидов, и были найдены оптимальные экспериментальные условия для проведения таких измерений;
- для пористых материалов и наночастиц обнаружена бóльшая доля оксидов вольфрама, чем для компактных ввиду большой шероховатости первых материалов;
- интенсивность полосы КРС изменяется и качественно увеличивается с увеличением содержания O;
- кристаллографическая структура влияет на интенсивность полос;
- пористые материалы менее термостойки, чем компактные материалы.

Диагностика мониторинга *in situ* плёнок и пыли в токамаках при плазменных разрядах с помощью описываемых методов спектроскопии КРС, ИК и РФЭС является важной с точки зрения безопасной работы термоядерных установок, особенно при высоких тепловых нагрузках на дивертор. Действительно, образование жидкого вольфрама является серьёзной проблемой, поскольку критическое загрязнение плазмы материалами с высоким Z типа вольфрама ^{74}W , образовавшегося в результате блистеринга и других процессов, при относительной плотности W в плазме свыше $\sim 10^{-5}$ может вызвать загрязнения центральной плазмы и адсорбцию трития, приводя к срыву плазмы [43].

С этой точки зрения углерод, согласно авторам, гораздо более «щадящий» материал, чем вольфрам или другие металлы. На ранних этапах проектирования ИТЭР он предлагался в качестве защиты от очень высокого теплового потока на дивертор с углеродными волокнами и с армированием пековым волокном, обладающим высокой теплопроводностью и высокой термостойкостью, т.е. с почти вдвое большей теплопроводностью, чем в марках вольфрама высокой плотности. В данное время это относится к отмеченной планируемой начальной фазе работы токамака JT-60SA с углеродными материалами.

Также W-пыль опасна ввиду её радиоактивности при нейтронном облучении с образованием радиоактивных изотопов ^{185}W и ^{187}W , а также токсичности и способности к химической реакции, способности к образованию взвеси и взрыву при аварийном напуске воздуха в результате потери охлаждающей жидкости. Представляет опасность образование летучих примесей WO_3 при высокой температуре, поскольку при облучении нейтронами они становятся радиоактивными [44].

Для сравнения с рассмотренной эрозией вольфрамсодержащих материалов покажем контроль за эрозией стальной стенки камеры токамака T-10, который осуществлялся по спектрам РФЭС плёнок CD_x по дублету $\text{Fe}2p$ (711,4 и 724,8 эВ) и $\text{Fe}3p$ на 55,6 эВ, соответствующим оксиду железа Fe_2O_3 [45], где в обзорном спектре присутствовали также пики $\text{Cu}2p$, $\text{Fe}3s$. Появление примеси железа внутри объёма толстых флэйков CD_x (~ 20 — 30 мкм) в количестве $\sim 0,7\%$ ат. было обнаружено с использованием более «глубинных», или объёмных, методов исследования типа рентгеновского флуоресцентного анализа при рентгеновском возбуждении 21 кэВ [1, 34], рентгеновского поглощения EXAFS FeK-края (энергия возбуждения до 30 кэВ), в спектрах ЭПР (9 ГГц, или длина волны 3 см) — по широкой линии с $g \approx 2,07$, а также с помощью рентгеновской дифракции (~ 10 кэВ). Так, на рентгенограммах темно-коричневых плёнок CD_x , полученных при бóльшей температуре осаждения, были зарегистрированы следы нанокластеров, содержащих примеси магнитного железа $\text{Fe}(111)$ ГЦК и никеля $\text{Ni}(111)$ ГЦК, с максимальным размером частиц около 20 нм для золотистых плёнок и 30—40 нм для тёмных [2].

Как видно, проведённые в [42] новаторские исследования по вольфрамсодержащим продуктам эрозии, включая спектроскопические методы КРС и РФЭС, имеют не только большое научное, но и важное практическое значение.

Сравнительное содержание дейтерия в новых вольфрамовых материалах. Диффузия водорода в вольфраме и углероде. Рассмотрим пример исследования новых вольфрамовых материалов с помощью таких «объёмных» методов исследования, как термостимулированная десорбция и анализ ядерных реакций, которые также использовались для плёнок CD_x . Полезные сведения по сравнительному содержанию дейтерия в разных материалах — чистом вольфраме, вольфрамовом «тяжёлом сплаве» НРМ 1850 плотностью $18,5 \text{ г/см}^3$ и в самопассивирующемся вольфрамовом сплаве W—10Cr—0,5Y представлены в [46]. При этом НРМ 1850 — жидкофазный спечённый композиционный материал, состоящий из порошка вольфрама в матрице металлов с более низкой температурой плавления Ni/Fe , был создан для устранения проблемы растрескивания вольфрамовых тайлов и использовался как диверторный материал в

токамаке ASDEX Upgrade. В самопассивирующемся вольфрамовом сплаве W—10Cr—0,5Y легирующие элементы образуют стабильный оксидный слой на поверхности при воздействии кислорода, предотвращающий дальнейшее окисление материала, что также препятствует глубокому проникновению изотопов водорода, как было указано. Образцы облучались дейтерием в плазме электронного циклотронного резонанса до флюенса 10^{25} м^{-2} . Содержание дейтерия затем исследовали с помощью анализа ядерных реакций $D(^3\text{He}, p)\alpha$ в Гаршинге и термостимулированной десорбции. При десорбции в НРМ 1850 наблюдаемое количество дейтерия было аналогично чистому вольфраму, однако выделение газа проходило значительно быстрее. Авторы связывают это с более низкой энергией активации диффузии H около 0,2 эВ в сплавах Ni/Fe (матричный материал в НРМ) по сравнению с $\sim 0,4$ эВ у вольфрама. В W—10Cr—0,5Y высвободившееся количество дейтерия при термодесорбции было примерно на порядок выше, и это связывают с более глубокой диффузией дейтерия в объём материала.

Полученные типичные концентрации дейтерия составляют порядка 0,1% ат. на расстоянии до 4 мкм от поверхности, за исключением самых приповерхностных областей с величиной порядка 0,3% ат. и спадом глубоко в объёме.

Для сравнения с плёнками CD_x отметим, что при довольно низкой энергии активации диффузии на атом H в сплавах Ni/Fe — около 0,2 эВ/H и $\sim 0,4$ эВ/H у вольфрама энергия активации термодесорбции с атомарной диффузией для плёнок CD_x для двух основных адсорбционных состояний атомов H и D намного больше и составляет $E_a \approx 0,65$ эВ/H для слабосвязанного состояния (максимум широкой полосы термодесорбции около 750 °C) и $E_a \approx 1,25$ эВ/H для сильносвязанного состояния (максимум узкой полосы около 970 °C) при концентрации адсорбированного дейтерия $\sim 50\%$ ат. При этом коэффициент объёмной диффузии атомарного водорода составляет $\sim 10^{-10}$ — $10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при 300 K по сравнению с намного большей величиной $\sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для вольфрама, у которого проникновение водорода будет более глубоким [47], чем для CD_x . Последнее обусловлено малым размером атома H и структурой вольфрама типа ОЦК (объёмно-центрированный куб) с размером ячейки $\approx 0,316$ нм при 300 K [40], а для наиболее распространённого продукта эрозии, т.е. WO_3 , размер кубической ячейки составляет $\approx 0,37$ нм по сравнению с намного меньшими размерами связей C—C $\approx 0,14$ нм и C=C $\approx 0,12$ нм, образующих углеродную сетку аморфных плёнок CD_x . Это заметно осложняет диффузию атомов H в «тесной» углеродной сетке, тем более, включая возможную хемосорбцию атомов H в процессе диффузии. Согласно [40] всё это даёт на 2—3 порядка большую концентрацию накопленного водорода в углеродных продуктах эрозии, включая плёнки CD_x , по сравнению с вольфрамовыми, хотя и на меньшей глубине адсорбции, чем при глубоком проникновении в вольфраме ввиду большего на три порядка коэффициента диффузии в W. Также в [40] отмечается, что атом H в переосаждённых слоях C или в углеродной подложке прочно связан с атомами C и не может легко перемещаться или проникать дальше в подложку. В то же время атом H в W легко диффундирует глубоко в объём даже из переосаждённых слоёв на W-подложку. Особенно это относится к диффузии в плёнках WO_3 с указанными ранее пустотами внутри составляющих их цепочек октаэдров WO_6 . Кроме того, осаждённый большими плазменными потоками W является пористым, и H может проникать глубоко (не менее 100 мкм) вдоль взаимосвязанных пор и границ зёрен и насытить водородом поверхность зёрен. Накопление примесей на границах зёрен этих материалов удерживает большое количество H, D, T. Таким образом, удержание трития в объёме W является серьёзной проблемой безопасности [40], которая усугубится при создании новых дефектов при нейтронном облучении.

В связи со сказанным важно напомнить, что относительно малая величина коэффициента диффузии в углероде была эффективно использована ранее в экспериментах на бывшем японском токамаке JT-60U (предшественнике строящегося JT-60SA) с углеродными волоконными композитами на диверторных тайлах, когда при росте температуры до ~ 700 K наблюдался спад относительной концентрации изотопов водорода в поверхностных слоях тайлов вплоть до получения интегрального отношения $(\text{H} + \text{D})/\text{C} \sim 0,03$ по всем тайлам [48]. Исследования показали, что такие переосаждаемые углеродные слои в значительной степени становятся графитизированными, имеют слоистую и пористую структуру от воздействия плазменных разрядов. Это способствует быстрому поверхностному насыщению эрозионных слоёв водородом, а также создаёт прочную адгезию слоёв с тайлами, что препятствует большому накоплению в них изотопов водорода и их проникновению внутрь тайлов. Также авторами отмечается, что работа реактора с повышением температуры углеродных стенок свыше ~ 700 K ещё более существенно снизит

полное накопление трития (имеющего на порядок больший коэффициент диффузии) и будет более безопасной, чем с вольфрамовыми стенками.

Различие фрактальности углеродных глобулярных и гладких плёнок CD_x , вольфрамовых плёнок и опасные факторы эрозии W. В токамаке Т-10 было отмечено образование плёнок разного типа в зависимости от места осаждения, температуры поверхности и режима плазменного разряда [1]. Вдали от графитового лимитера при режимах разряда без перегрева лимитера на стенке камеры при температуре 300 К образуется гладкая плёнка (флейк) CD_x . Вблизи лимитера, но без его перегрева образуется глобулярная плёнка, состоящая из мелких глобул с рельефом типа булыжной мостовой, но без пор (не рассматриваемая здесь). Плёнка, осаждённая вблизи лимитера в режиме с нагревом лимитера до ~ 1000 °С и при больших потоках плазменных частиц, пористая и имеет вид цветной капусты [1, 49].

В итоге вблизи графитовых лимитера и кольцевой диафрагмы токамака Т-10 под большими потоками плазменных частиц и при высокой температуре осаждались толстые глобулярные пористые плёнки [49] с фрактальной (самоподобной, или «самоповторяющейся») структурой типа «цветной капусты». Это было также установлено в экспериментах на токамаках DIII-D, TEXTOR-4, JT-60U, JET и др. [1], и размер глобул составлял широкий диапазон от ~ 10 нм до ≈ 20 мк [50]. Важно, что толщина глобулярных плёнок составляла до 150 мкм, величина накопленного дейтерия $D/C = 4 \cdot 10^{-4}$ (что на 3 порядка ниже величины $D/C \sim 0,5$ у плёнок CD_x) с присутствием примесей металлов Fe, Cr, Ni и неоднородным распределением дейтерия [51]. Для большинства глобулярных плёнок, исследованных с помощью сканирующего туннельного микроскопа с разрешением ~ 10 нм при анализе поверхности плёнок в масштабе от ~ 10 нм до ~ 10 мкм и сканирующего электронного микроскопа, была найдена степенная зависимость распределения числа глобул по размерам $N(r) \sim r^{-D}$, что характерно для фрактальной структуры [1], где величина фрактальной размерности поверхности составляет $D = 2,2 \pm 0,2$. Точнее, данная величина D характерна для перехода от структуры с практически гладкими границами плоского диска ($D = 2$) к структуре, состоящей из агрегатов с сильно развитой фрактальной (или шершавой) поверхностью. Схожую фрактальность $2,2 \pm 0,1$ имеет и распределение пылевых частиц по размерам в токамаке Т-10 и стеллараторе LHD для углеродной пыли [49], которая образуется при работе графитового лимитера в плазменных разрядах.

Важно отметить, что рассматриваемые аморфные, или так называемые «разупорядоченные» структуры в ТЯ-установках обладают самоподобием, а не тривиальным беспорядком, когда иерархия поверхностной структуры описывается степенным законом [49].

Заметим, что с тонкими плёнками $CD_x/Si(100)$ из Т-10 не проводили фрактальный анализ шероховатости (нановыступов) поверхности, как было сделано, например, в работе [52] с аморфными тонкими плёнками а-C:H:Fe/Si(100), нанесёнными методом химического осаждения из газовой фазы с использованием радиочастотной плазмы. Исследования 3D-изображений поверхности данных образцов с атомно-силового микроскопа показали поверхностную фрактальную размерность нановыступов $D = 2,26—2,32$, что характерно для плохо развитой поверхности с крупными гладкими зёрнами на ней и довольно близко к указанной поверхностной фрактальности глобулярных плёнок типа «цветная капуста».

Необходимо отметить, что для работы с туннельным микроскопом данные глобулярные плёнки должны иметь проводимость (об исследовании которой не было сведений в литературе) в отличие от описанных диэлектрических свойств флейков CD_x [34]. Это указывает также на различие их электронных структур ввиду различий плазменного воздействия на эродируемые углеродные материалы и температуры. Известно, что с ростом температуры осаждаемой плёнки растёт доля sp^2 -состояний, т.е. растёт проводимость и спадает величина запрещённой зоны E_g , когда для проводящего графита ($sp^2 \approx 100\%$ ат.) величина $E_g \sim 0$. Осаждённые при высокой температуре глобулярные плёнки должны иметь высокую долю sp^2 -состояний, на что указывает и малая доля $D/C \sim 10^{-4}$ для адсорбируемых атомов D на оборванных связях sp^3 C—, и поэтому можно проводить измерения с помощью туннельного микроскопа, причём в широком диапазоне трёх-четырёх порядков размеров структуры.

На вольфрамовых материалах также наблюдалась схожая фрактальная структура типа «цветной капусты». Так, при облучении импульсами высокотемпературной плазмы на плазменном ускорителе КСПУ-Т таких материалов, как вольфрам, бериллий и углерод, наблюдалась фрактальная поверхностная

структура с фрактальностью $2,2 \pm 0,1$ в масштабах от нанометров до десятка микрон [49]. Это указывает, согласно авторам, на универсальные механизмы стохастической кластеризации материалов под воздействием высокотемпературной плазмы при сильной турбулентности пристеночной плазмы, что приводит к нестабильности потоков осаждаемых ионов и молекул на поверхности. При этом экспериментальные наблюдения в стеллараторе LHD показали, что аморфные глобулярные плёнки не образуются в тлеющем разряде.

Образование фрактальной структуры типа «цветной капусты» на ряде материалов, включая вольфрам, которая имеет большую удельную поверхность и способна адсорбировать большое количество изотопов водорода (включая тритий) в ТЯ-установках, а также образование, как указано, вольфрамового «пуха» под большими потоками гелиевой плазмы ставят серьёзную проблему радиационной безопасности в программе ИТЭР [49]. Так, при облучении W-пластины на установке PLM (МИФИ) в гелиевой плазме $3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$ при тепловой нагрузке до 1 МВт/м^2 и температуре свыше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 200 мин были обнаружены с помощью СЭМ стохастические наноструктурированные поверхности и наноструктуры типа «пуха» на вольфраме с волокнами W диаметром до 50 нм и глубиной наноструктурированного слоя пуха до 1,6 мкм [53]. Опасность их появления состоит в том, что на такой поверхности лучше развиваются дуговые разряды, а продуктом эрозии в виде волосков пуха является наиболее опасная пыль, которая приведёт к тушению DT-реакции в ТЯ-реакторе в результате потери энергии плазмы на тормозное излучение и рекомбинацию на этих пылинках.

Ситуация усугубляется также тем, что энергетический порог ионов He для выбивания атома W из поверхностного слоя с образованием кластеров — волосков пуха составляет $\sim 30 \text{ эВ}$, что в 3 раза меньше порога распыления W.

Важно отметить, что не исследовалась объёмная структура глобулярных углеродных плёнок типа «цветная капуста», например, с использованием методов рентгеновского рассеяния (с глубиной поглощения до 10 000 мкм в углероде и $\sim 10 \text{ мкм}$ в вольфраме), а изучалась только их поверхностная структура с помощью сканирующего туннельного и электронного микроскопов.

Исследования объёмной структуры гладких аморфных углеводородных флейков CD_x ($x \sim 0,5$) толщиной $\sim 20\text{—}30 \text{ мкм}$, осаждённых из рабочих разрядов дейтериевой плазмы токамака T-10 и чистящих разрядов, т.е. при относительно «мягком» плазменном воздействии, в отличие от глобулярных плёнок типа «цветная капуста» были проведены методами малоуглового и высокоуглового упругого рентгеновского рассеяния [2]. Имеется в виду рентгеновское рассеяние на электронной плотности, когда исследуется электронная структура объектов рассеяния, что особенно важно для непериодических разупорядоченных систем. При этом используется синхротронное излучение в широком интервале векторов рассеяния $q = 0,04\text{—}100 \text{ нм}^{-1}$ (где $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, 2θ — угол рассеяния, λ — длина волны рентгеновского излучения с энергией 9—26 кэВ (при глубине поглощения в углероде до $\sim 10^4 \text{ мкм}$)). При этом величина q связана с размером исследуемого объекта рассеяния d приближенно как $q \sim 1/d$ и охватывает, как показали измерения, область элементов структуры с размерами от ~ 1 до 60 нм, где предел регистрации размеров структуры сверху обусловлен условиями эксперимента по методу SAXS + WAXS.

Экспериментальная кривая малоуглового рентгеновского рассеяния в интервале $q = 0,04\text{—}2,6 \text{ нм}^{-1}$ описывалась степенным законом, когда интенсивность $I(q) \sim q^{-a}$, что указывает на фрактальность, где a — размер фрактальности, т.е. как и в случае рассмотренных углеродных и вольфрамовых объектов с поверхностной структурой типа «цветной капусты» с размером фрактальности $2,2 \pm 0,1$. При этом при росте q от максимально разрешаемых масштабов L в десятки нанометров (при $L \sim 1/q$) разрешаются всё более мелкие и мелкие элементы структуры, и форму наблюдаемой кривой рассеяния можно рассматривать как результат сложения парциальных кривых рассеяния от частиц разных размеров в полидисперсной системе.

В области SAXS были найдены две области с фрактальностью $D = 2,89$ и $1,3$ (с точностью менее 0,05), простирающиеся по изменениям величины q менее одного порядка, т.е. пределы фрактальности в пространстве размеров $L \approx 1/q$ простираются менее одной декады. Однако такой ограниченный фрактальный диапазон размеров от 0,5 до 2 декад является довольно типичным для многих аморфных структур, включая углеродные [2].

Величина $D = 2,89$ характеризует непериодическую аморфную структуру массового, или объёмного фрактала с грубой границей, т.е. типичную для систем с разветвлённой углеродной сеткой в 3D-простран-

стве, включая разветвлённые полимеры. Фрактальность 1,3 можно рассматривать как постепенный переход от области рассеяния массового фрактала ($2 < D < 3$) к области рассеяния тонкого стержня с $D = 1$, что характерно для образующих разветвлённую углеродную 3D-сетку линейных элементов структуры. Так, в разветвлённой углеродной сетке плёнок CD_x встречаются такие элементы структуры, как имеющие фрактальность $D = 1$ линейные цепочки sp^3 C—C, C—H(D), C—O, O—H, свободные радикалы sp^3 C—, олефиновые цепочки sp^2 C=C, плоские бензольные кольца sp^2 C=C (фрактальность $D = 2$) и другие, согласно проведённым экспериментам по ИК- и РФЭС-спектроскопии.

В области WAXS при $q = 3\text{—}100\text{ нм}^{-1}$ использовались модельные расчёты для наилучшего воспроизведения формы экспериментальной кривой WAXS с использованием формулы Дебая. Последняя описывает дискретную сумму элементарных рассеивателей, для которых известны координаты атомов в пределах выбранного кластера, а дифракционная интенсивность $I(s)$ для вектора рассеяния $\mathbf{s} = 2\pi\sin\theta/\lambda$ берётся по сумме интенсивности рассеяния f_i от i -го атома и f_j от j -го атома, где суммирование берётся по всем межатомным расстояниям r_{ij} между атомами в позиции r_i и r_j , т.е. $I(s) = \sum\sum f_i(s)f_j(s)\sin(sr_{ij})/(sr_{ij})$.

Также в качестве дополнения использовалась дифракция нейтронов, которая по спектральной контрастности «чувствительна» к элементам углеродородных плёнок C, D, H ввиду различий сечений когерентного рассеяния нейтронов: $\sigma(D) = 5,59$ барн, $\sigma(C) = 5,51$ барн, $\sigma(H) = 1,8$ барн, где 1 барн = 10^{-24} см².

В итоге модельные расчёты по WAXS дали структуру так называемого минимального фрактального агрегата, образованного девятью фрагментами в 3D-пространстве, каждый из которых состоит из трёх взаимосвязанных бензольных колец sp^2 C=C размером $0,75 \pm 0,15$ нм, т.е. sp^2 -кластеров C_{13} . Их можно соотнести с наблюдаемыми широкими дифракционными максимумами кривой WAXS, соответствующими межплоскостным расстояниям $d = 0,70$ и $0,23$ нм, т.е. близким по размерам к одному и трём бензольным кольцам, полученным в ранних экспериментах по рентгеновской дифракции плёнок CD_x .

Итоговый минимальный фрактальный агрегат $9 \cdot C_{13}$ имеет размер $\sim 2\text{—}3$ нм. Это согласуется с наименьшим размером исходных фрактальных частиц ~ 2 нм, соответствующим модельной кривой универсальной экспоненциально-степенной функции рассеяния, полученной в рамках фрактальной модели полимеров с разветвлённой сеткой для моделирования экспериментальной кривой SAXS. При этом максимальный регистрируемый фрактальный агрегат типа клубка в 3D-пространстве имел размер ~ 60 нм и связующие линейные элементы углеродной сетки.

Указанные графеноподобные sp^2 -кластеры взаимосвязаны и образуют в 3D-пространстве как бы дефектную решётку с вакансиями, поскольку рассеяние с фрактальностью $D = 2,89$ в области масштабов L в десятки нанометров (при $L \sim 1/q$) недалеко отстоит от фрактальности $D = 3,0$, характерной для рассеяния от разрушенных полимерных цепочек в физике полимеров. В указанной дефектной решётке с вакансиями ненасыщенные химические связи заполнены адсорбируемыми атомами D, H, линейными sp^2 — (C=C, C=O) и sp^3 -элементами C—C, C—H(D), C—D_{2,3}—CH₃, C—O, O—H, COOH, C_xH_y, зарегистрированными в ИК-спектрах флейков CD_x и спектрах C1s РФЭС. Структура и размер присутствующих фрактальных агрегатов подтверждаются данными по фотолюминесценции, электронному парамагнитному резонансу и термодесорбционной масс-спектроскопии [2].

Полученные результаты характеризуют структурные особенности рыжих и золотистых флейков CD_x как систему с состояниями $sp^3 + sp^2$ (с долей $sp^3 > 60\%$ ат.), образующих разветвлённую углеродную 3D-сеть с фрактальной (самоафинной, или самоповторяющейся) структурой и высокой удельной поверхностью [11]. Такая структура способствует накоплению и хранению изотопов водорода и углерода в стабильном хемосорбированном состоянии. Однако сорбционные свойства этих плёнок могут быть уменьшены с помощью имеющихся в них примесей железа (<1% ат., от эрозии стенок камеры), каталитический эффект которого снижает порог термодесорбции D₂, H₂.

В целом структура данных флейков CD_x представляет собой сложную аморфную углеродородно-дейтериевую систему с большим атомным содержанием изотопов водорода (D + H)/C ≈ 1 .

В итоге полученная фактически мультифрактальная модель гладких плёнок CD_x с высоким атомным содержанием изотопов водорода $x \approx 0,5\text{—}1,0$, подтверждённая широкими экспериментальными исследованиями, описывает объёмную 3D-электронную структуру и свойства данных плёнок от субнанометрового (минимальный фрактальный агрегат) до ~ 10 -нанометрового уровня линейных размеров, т.е. на минимальном уровне линейных размеров. Поверхностная 2D-структура углеродных плёнок типа «цветная капуста» с

фрактальностью $2,2 \pm 0,1$ и низким содержанием изотопов водорода $\sim 10^{-3}$ — 10^{-4} была исследована с помощью сканирующего туннельного и электронного микроскопов в диапазоне больших линейных размеров от ~ 10 нм до ~ 10 мкм. Её структура была смоделирована с помощью механизмов стохастической кластеризации материалов под воздействием больших потоков высокотемпературной плазмы при сильной турбулентности пристеночной плазмы, а также при высокой температуре на лимитере Т-10, что приводит к нестабильности потоков осаждаемых ионов и молекул на поверхности и к созданию данной структуры [49].

Таким образом, рассматриваемые так называемые «разупорядоченные» структуры в ТЯ-установках обладают не тривиальным беспорядком, а самоподобием, когда иерархия поверхностной или объёмной структуры описывается степенным законом с разными величинами фрактальности в зависимости от условий плазменного воздействия.

Исследование осадков литиизации на токамаке Т-10. Много работ посвящено использованию жидкометаллических защитных материалов (особенно, Sn, Li) дивертора в качестве альтернативы обычным твёрдым металлическим материалам [54], включая работы по литиизации токамаков [53, 55, 56]. Это способствует сильному снижению химического и физического распыления графита и металлических стенок камеры, уменьшению загрязнения стенок камеры углеродом и кислородом, а также подавлению ELM-ов при инжекции на периферию литиевой пыли. Жидкие литиевые компоненты первой стенки, подобные капиллярно-пористым системам, использовались в токамаках Т-10, Т-11М, FTU, NSTX-U и в стеллараторе TJ-II. КПС обеспечивает улучшенный рециклинг первой стенки при разрядах токамаков. Жидкая поверхность КПС имеет более высокую устойчивость к нейтронным повреждениям, она не ограничивается эрозией и может «самовосстановиться» от повреждений во время переходных процессов, таких как срывы плазмы и ELM-ы [56].

Напомним, что впервые следы лития были обнаружены в спектрах РФЭС тонких плёнок $CD_x/Si(100)$ толщиной ~ 100 нм из Т-10, полученных в контролируемых условиях осаждения только в рабочих плазменных разрядах, т.е. со срывом или без срыва плазмы [9]. Литий наблюдали по линии $Li1s = 55,3$ эВ с поверхностной концентрацией 5,2% ат. и менее 5% ат. в плёнках, полученных со срывом плазмы. Эти плёнки находились на описанном устройстве ввода образцов на уровне стенки камеры вблизи лимитера и кольцевой диафрагмы, а за 2 года до этого на Т-10 проводились эксперименты по отработке техники литиизации графитового лимитера при мощном СВЧ-нагреве плазмы токамака Т-10 [57].

Позиция линии $Li1s$ (55,3 эВ, с полушириной ПШПМ = 1,80 эВ) соответствует химическому состоянию $Li_2CO_3/LiOH$, а спектр аппроксимируется гауссианом. Данная позиция пика совпадает с величиной $55,4 \pm 0,6$ эВ из [58], а также с позицией $Li1s = 55,3$ эВ в недавней работе [59], где доля лития, т.е. $Li/(C + W + O)$, в более массивных образцах миллиметровых размеров была намного выше, составляла более 30% ат., поскольку была накоплена в результате трёх кампаний литиизации токамака Т-10 с W-лимитером. Действительно, известно, что окисленный литий Li_2O (54 эВ) легко реагирует на атмосфере с парами воды H_2O или с CO_2 с образованием на его поверхности слоя из $LiOH$ или Li_2CO_3 [60].

Интересно, что при фитировании спектра $O1s$ тонких плёнок $CD_x/Si(100)$ были получены основной пик 531,87 эВ (обусловленный слоем адсорбата $C=O$) с ПШПМ = 1,77 эВ и малый пик на 530,07 эВ с ПШПМ = 1,77 эВ с парциальным вкладом 7,9% в линию $O1s$. Он был отнесён к новому состоянию окисленного лития — пероксида лития Li_2O_2 , который обусловлен осаждением лития при рабочих плазменных разрядах в вакууме и его окислением присутствующим там кислородным загрязнением, согласно работе по литиизации графита ATJ в токамаке NSTX [61].

В общем, ранее [57] отмечалась трудность оптического наблюдения лития по белому цвету его следа от окисления до Li_2CO_3 в осаждённых образцах ввиду медленной миграции лития вдоль камеры токамака Т-10 после четырёх кампаний по литиизации с внедрением 20 г лития, как и при наблюдении с помощью электронного микроскопа и атомного силового микроскопа. Кроме того, по мнению авторов, эта трудность связана с тем, что в видимую область оптического спектра попадают, в основном, линии лёгких примесей, таких как He, Li, C, N, O и др., при этом в нормальных условиях практически невозможно зафиксировать линии элементов с большим зарядовым числом, например, Fe, Cu, Cr, Ni, как указано в [62]. Для определения наличия этих элементов в плазме требуется проводить измерения спектров плазмы в ультрафиолетовом или мягком рентгеновском диапазоне.

Однако вместо этого впервые надёжное наблюдение Li было зафиксировано с помощью фотоэлектронных спектров, причём даже в тонких ~ 100 нм плёнках CD_x из плазменных разрядов. При этом следы лития отсутствовали в плёнках из чистящих разрядов низкотемпературной плазмы. Впоследствии эти результаты были преумножены в других работах по литиизации токамака T-10 с W-лимитером с использованием метода РФЭС.

Так, в недавней работе [56] по спектроскопическим исследованиям с помощью РФЭС и СЭМ композиционных литиевых материалов из токамака T-10 доля Li в образцах составляла более 30% ат. при толщинах образцов до 2 мм. Присутствие лития идентифицировали по пику $Li1s = 55,3$ эВ (как и в случае тонких плёнок CD_x). Кроме того, было впервые обнаружено воздействие дейтерия на осаждённый в графите литий, что приводит к появлению в спектре C1s пика 291,2 эВ от состояния Li—C—D. В спектре O1s также найдены пики на 530 эВ (Li—O) и 533 эВ, связанные с появлением состояния Li—O—D. Кроме того, найденный авторами пик на 528,5 эВ в спектре O1s был также ранее замечен в тонких плёнках CD_x , но только на уровне фона.

Были обнаружены продукты эрозии в виде фаз WC, WO_2 , Li_2CO_3 , Li₂O и Li_2WO_4 , а все поверхности оказались полностью покрыты осадками, содержащими элементы C, O, N, Li, D, He, Fe, Ni и Mo. Это соответствовало случаю флейков CD_x согласно данным по методу РФА-СИ, когда были найдены аналогичные примеси в объёме этих плёнок [34] вплоть до относительных концентраций $\sim 5 \cdot 10^{-5}$.

Далее, осаждённые литиевые композиты из T-10 были впоследствии облучены стационарной плазмой гелия (~ 200 мин) в плазменной установке PLM (МИФИ) при тепловой нагрузке $0,5—1$ МВт/м², плотности плазмы $3 \cdot 10^{18}$ м⁻³ и температуре свыше 1000 °С для проверки устойчивости литиевых отложений при длительном плазменном облучении. Облучение в PLM привело к изменению морфологии поверхности и элементного химического состава образцов с токамака T-10. Так, были зарегистрированы новые структуры с высокой удельной поверхностью, а микроскопия СЭМ поверхности образца показала изменение разупорядоченности в структуре, ставшей более пористой и шероховатой. Анализ эталонного порошка промышленного карбоната лития Li_2CO_3 , облучённого стационарной плазмой в установке PLM, показал универсальное влияние плазмы на структуру литиевых материалов. Наблюдалась иерархическая зернистость структуры в диапазоне масштабов $0,5—500$ мкм. Эти структуры были аналогичны ранее наблюдаемой морфологии углеводородных композитов, осаждённых в токамаках, таких как «цветная капуста» и другие структурные гранулярности.

Поверхности, обращённые в зазор между W-тайлами в кольцевом лимитере токамака T-10, после литиизации токамака T-10 были проанализированы также в [59]. Продукты эрозии в виде смеси Li + C + W + O образовались после трёх кампаний 2016—2018 гг. за счёт осаждения лития, поступающего в жидком виде из капиллярно-пористой системы на лимитере и превращающегося на воздухе в смесь из Li_2CO_3 и Li₂O в зазоре между W-тайлами шириной до 5 и высотой до 22 мм. Так, на тайлах было найдено много капель с отношением O/C ≈ 3 в спектрах РФЭС, а также крупная расплавленная капля размером около 5 мм, которые предположительно являются образовавшимися каплями Li_2CO_3 .

При этом имело место воздействие 4000 рабочих импульсов плазмы в дейтерии, 100 рабочих импульсов в гелии и около 400—500 импульсов со срывом плазмы, а также чистящих разрядов в He и Ar. Найденная жёсткая углеродная плёнка на тайлах образовалась в рабочих разрядах при высокой температуре в сотни градусов С из летучих углеводородов, десорбируемых со стенок токамака, а также в результате химической реакции с литием на воздухе. Химические взаимодействия W с C, O и Li привели к образованию вблизи поверхности фаз W_2C , WC, WO_2 и Li_2WO_4 , причём предполагается, что осадки карбида вольфрама играют важную роль в удержании D.

При этом для анализа поверхности тайлов использовались следующие методики: спектроскопия лазерного пробоя, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский анализ, рентгеновская дифракция, термодесорбционная спектроскопия и анализ ядерных реакций. Общее количество захваченного дейтерия в пределах глубины 7 мкм составляло $2 \cdot 10^{16}$ D/см² с максимумом на глубине 1—3 мкм согласно методу ядерных реакций. Максимумы десорбции D₂ наблюдались около 850 и 1000 К, что противоречило предыдущим экспериментам авторов по ионной имплантации D в W при пиках десорбции на 400 и 600 К. Напротив, эксперименты с W, легированным карбидами Ti, продемонстрировали пики при 800 и 1000 К, которые коррелируют с данными пиками. Авторы считают, что дей-

терий может появиться в W-тайлах при имплантации ионов из рабочих и чистящих разрядов в дейтерии, а также при распаде углеводов.

Интересно, что углеродные осадки на поверхности W-тайла имели чёрный цвет. Это характерно для твёрдых плёнок с низкой концентрацией водорода, доля которого составляла $\sim 10^{-3}$ — 10^{-4} . Данная величина близка к указанному содержанию водорода на графитовом лимитере токамака T-10 при $T \sim 1300$ К для образовавшейся плёнки типа «цветной капусты», тогда как пики в спектрах термодесорбции мягких плёнок, т.е. флэйков CD_x с большой долей $H(D)/C \sim 0,5$ — $1,0$, находятся на ~ 750 и 970 К. Однако авторы [59] полагают, что преимущественный вклад в накопление D вносит W-компонент продуктов эрозии, а не углеродный.

В итоге спектроскопические методы подтвердили свою эффективность и при исследовании осадков литиизации на токамаке T-10 как на раннем этапе с графитовым лимитером и плёнками CD_x , так и на последнем этапе экспериментов с вольфрамовым лимитером.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Показано, что методика исследований углеводородных плёнок CD_x имеет универсальный характер. Она эффективно используется также для анализа продуктов эрозии вольфрамсодержащих материалов, включая анализ адсорбции дейтерия в новых вольфрамовых материалах и эксперименты по литиизации. В частности, это относится к методам инфракрасной фурье-спектроскопии, комбинационному рассеянию света, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Как и в случае плёнок CD_x , представлены примеры широкого набора методик по исследованиям взаимодействий плазма—поверхность, пригодных как для углеродных, так и для металлических материалов первой стенки. Рассмотренные новые методы, такие как методы ионного рассеяния, анализ различных ядерных реакций с участием лёгких ионов, существенно дополняют арсенал исследований для оценки накопления в продуктах эрозии изотопов водорода H, D, T. В случае исследований по оценке накопления кислорода в продуктах эрозии вольфрамовых материалов WC и оксидов, также представляющих опасность, будут полезны сканирующая электронная микроскопия, электронная микроскопия пропускания, спектроскопия лазерного пробоя, энергодисперсионный рентгеновский анализ, зондовые методы AFM и STM.

Особый интерес представляют имеющиеся, хотя и немногочисленные, разработки методов контроля *in situ* в системе анализа продуктов эрозии первой стенки (МАРР, [14, 15]) в процессе работы токамаков, выполненные на высоком уровне: методика РФЭС, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, ионное рассеяние, прямая спектроскопия отдачи и термодесорбционная спектроскопия, исследование проводимости плёнок и пыли, а также использование спектроскопии лазерного пробоя для определения содержания изотопов водорода H, D, T в обращённых к плазме компонентах термоядерных устройств в JET и ИТЭР.

Указанные методы контроля *in situ* позволяют в промежутках между плазменными импульсами постоянно следить за динамикой роста осаждаемого эрозионного слоя, несмотря на их преимущественно поверхностный характер. К сожалению, мы не нашли в литературе сведений о разработке *in situ* таких методов, как КРС, ИК и энергодисперсионный рентгеновский анализ, которые могли бы быть также востребованы для работы с вольфрамом и другими материалами.

При отсутствии системы контроля *in situ* наблюдать процесс роста осадков можно с помощью системы ввода и вывода образцов с исследуемыми облучаемыми материалами на уровне стенки камеры для последующих анализов *ex situ*, как, например, было сделано с описываемыми тонкими плёнками CD_x на подложках Si(100), облучёнными только плазменными разрядами на токамаке T-10. На каждом новом этапе роста осаждённого слоя можно снова его вводить в реактор, облучать, выводить наружу для следующих исследований *ex situ* различными методами, включая, например, РФЭС, ИК, КРС.

Кроме того, указанные в начале статьи методики исследования плёнок CD_x с возбуждением рентгеном от СИ с энергией ~ 10 — 30 кэВ, ядерные реакции с участием лёгких ионов с энергией \sim МэВ, а также ЭПР (в том числе в случае триоксида WO_3), могут быть использованы также при работе с вольфрамом до толщин ~ 10 мкм, причём нейтронная дифракция, ТДС и ТГА — до десятков мкм и более.

Далее, для исследования более толстых (см) слоёв имеется нейтронно-активационный анализ, который используется в металлургии (поиски примесей), геологии, биологии и т.д. При облучении тепловы-

ми нейтронами из реактора или из источника нейтронов (например, при радиоактивном распаде ^{252}Cf) идентификация искомым элементов происходит с помощью ядерных реакций $n\gamma$.

Установлено, что рассмотренные так называемые «разупорядоченные» углеродные и вольфрамовые структуры продуктов эрозии в ТЯ-установках обладают не тривиальным беспорядком, а самоподобием, когда иерархия структуры (поверхностной или объёмной) описывается степенным законом с разными величинами фрактальности в зависимости от условий плазменного воздействия, причём для линейных поверхностных структур — от субнанометрового до ~ 10 -микронных.

По нашему мнению и в соответствии с представленными примерами работ с металлической первой стенкой, следует уделить особое внимание ряду опасных факторов при накоплении продуктов эрозии и проводить, в первую очередь, следующие основные мероприятия при работе ТЯ-установок.

1. Постоянный контроль за накоплением изотопов водорода H, D, T, а также O (в случае вольфрама) с использованием методов ИК, КРС, ТДС, а также методами ядерных реакций и спектроскопии лазерного пробоя.

2. Постоянный контроль за накоплением вольфрамовой пыли, включая образование оксидов вольфрама, методами ИК, КРС, РФЭС. Так, образующиеся в условиях синтеза под плазменными потоками высокой мощности и высокого давления сферолитные микрочастицы W с более высокой удельной поверхностью приводят к усиленному поглощению газа и являются ответственными за необычно высокое содержание газа в образцах W-пыли вплоть до 15% ат. для H и 40% ат. для O, что близко к ситуации с эрозией углеродных стенок. При этом для пористых материалов и наночастиц обнаружена большая доля оксидов вольфрама, чем для компактных, ввиду большой шероховатости первых материалов. Представляют опасность образование фрактальной структуры типа «цветной капусты» на ряде материалов, включая вольфрам, способной адсорбировать большое количество изотопов водорода и O, а также образование вольфрамового «пуха» под большими потоками гелиевой плазмы.

Важно помнить об опасности W-пыли ввиду её токсичности, способности к химической реакции, способности к образованию взвеси пыли и её взрыву при аварийном напуске воздуха. Также опасно образование летучих примесей WO_3 при высокой температуре, поскольку при облучении нейтронами они становятся радиоактивными. При этом спектроскопия КРС показала хорошую чувствительность для обнаружения поверхностных оксидов W, а интенсивность полос увеличивается с ростом содержания O/W.

Весьма информативной для регистрации вольфрама является методика РФЭС, позволяющая фиксировать накопление W и пыли по линиям дублета $W4f$ у металла и оксида WO_3 , а также регистрировать наличие других примесей с помощью обзорных спектров. Поскольку длина пробега фотоэлектронов в W для области дублета $W4f_{7/2, 5/2}$ составляет $\sim 2,5$ нм (при $h\nu = 1486,6$ эВ), это позволяет постоянно следить за составом напыляемого верхнего слоя плёнки или пыли, включая также и исследование валентной зоны $W5d$.

3. В случае присутствия примесей углеродных осадков и пыли их можно идентифицировать тремя способами: по спектру КРС (моды D, G, по росту фона и по смещению его максимума в сторону больших волновых чисел в случае большого накопления H, D), по спектру ИК по указанным колебательным модам $\text{sp}^3 \text{CD}_2$, около 2200 см^{-1} , а также с помощью РФЭС и ОРФЭС спектра C1s, причём с возможностью оценки долей sp^2 и sp^3 , а также различных примесей в углеродных осадках.

4. Периодический контроль за появлением других примесей, кроме ожидаемых (методами РФЭС, EDX).

5. Периодический контроль за литиризацией токамака (РФЭС, спектроскопия лазерного пробоя, оптические методы).

Таким образом, методика проведённых сравнительных исследований вольфрамсодержащих элементов и углеводородных плёнок CD_x , включая спектроскопические методы, была использована и дополнена новыми подходами для эффективного изучения и контроля осаждения вольфрамсодержащих материалов первой стенки токамака.

Авторы благодарят Л.Н. Химченко (НИЦ «Курчатовский институт», Москва) и Н.С. Климова (ТРИНИТИ, Троицк, Москва) за предоставление образцов из токамака Т-10 и ускорителя КСПУ-Т и полезные обсуждения, а также А.Е. Городецкого (ИФХЭ РАН, Москва) и В.П. Будаева (НИЦ «Курчатовский институт») за ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий от 22 декабря 2021 г. № 075-11-2021-086 (идентификатор государственного контракта № 000000S507521RN60002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крауз В.И., Мартыненко Ю.В., Свечников Н.Ю., Смирнов В.П., Станкевич В.Г., Химченко Л.Н. Наноструктуры в установках управляемого термоядерного синтеза. — Успехи физических наук, 2010, т. 180, № 10, с. 1055—1080.
2. Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Колбасов Б.Н., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Соменков В.А., Суханов Л.П., Лебедев А.М., Меньшиков К.А. Кластерная структура аморфных гладких углеводородных плёнок CD_x ($x \sim 0,5$) из токамака Т-10. — Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед., 2017, № 12, с. 3—11; doi: 10.7868/S0207352817120010.
3. Giruzzi G., Yoshida M., Artaud J.F., Asztalos Ö. et al. Physics and operation oriented activities in preparation of the JT-60SA tokamak exploitation. — Nucl. Fusion, 2017, vol. 57, p. 085001; https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa7962.
4. Giruzzi G., Yoshida M., Aiba N., Artaud J.F. et al. Advances in the physics studies for the JT-60SA tokamak exploitation and research plan. — Plasma Physics and Controlled Fusion, 2020, vol. 62, № 1, p. 014009; https://doi.org/10.1088/1361-6587/ab4771.
5. Krstić P.S., Allain J.P., Dominguez-Gutierrez F.J., Bedoy F. Unraveling the surface chemistry processes in lithiated and boronized plasma material interfaces under extreme conditions. — Matter. and Radiation at Extremes, 2018, vol. 3, p. 165—187; https://doi.org/10.1016/j.mre.2018.03.003.
6. JT-60SA Research Plan = Research Objectives and Strategy = Version 4.0, 2018, September, JT-60SA Research Unit (191 p.); https://www.jt60sa.org/pdfs/JT-60SA_Res_Plan.pdf.
7. Kishimoto H., Kondo W., Nakazato N., Fukumoto M. Microstructural stability of tungsten coated CFC plates aiming to metal wall experiments at JT-60SA. — Fusion Engineering and Design, 2020, vol. 161, p. 111887; doi: 10.1016/j.fusengdes.2020.11188.
8. Li J., Ni M., Lu Yu. The frontier and perspective for tokamak development. — National Science Review, 2019, vol. 6, p. 382—383; doi: 10.1093/nsr/nwz029.
9. Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Архипов И.И., Грашин С.А., Маслаков К.И., Лебедев А.М., Суханов Л.П., Меньшиков К.А. Исследование электронной структуры углеводородных плёнок, полученных в контролируемых плазменных условиях токамака Т-10. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2012, вып. 3, с. 3—18.
10. Arkhipov I., Klimov N., Svechnikov N., Grashin S., Vukolov K., Budaev V., Maslakov K., Stankevich V., Zhitlukhin A., Kovalenko D., Podkovyrov V. Experimental study of contamination and cleaning of in-vessel mirrors for ITER optical diagnostics on T-10 and QSPA-T facilities. — Journ. Nucl. Mater., 2013, vol. 438, p. S1160 — S1163; x.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.256.
11. Свечников Н.Ю., Бржезинская М., Станкевич В.Г., Лебедев А.М., Суханов Л.П., Dharmarajan R., Меньшиков К.А. Углеводородные плёнки из токамака Т-10 как накопитель изотопов водорода и углеводородов. — Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед., 2021, № 2, с. 3—14; doi: 10.31857/S102809602102014X.
12. Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Лебедев А.М., Суханов Л.П., Меньшиков К.А. Спектры ЭПР и фотолюминесценции гладких плёнок CD_x из токамака Т-10: влияние примеси железа. — Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед., 2016, № 1, с. 21—33.
13. Kim Y.S. Thermal treatment effects on the material and gas-sensing properties of room-temperature tungsten oxide nanorod sensors. — Sens. Actuators, 2009, B 137, p. 297—304; doi: 10.1016/j.snb.2008.11.037.
14. Krasovskii P.V., Malinovskaya O.S., Samokhin A.V., Blagoveshchenskiy Y.V., Kazakov V.A., Ashmarin A.A. XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process. — Applied Surface Science, 2015, vol. 339, p. 46—54; https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.152.
15. Sarmah S.T., Aomoa N., Sarma S., Deshpande U. et al. Studies on synthesis of plasma fusion relevant tungsten dust particles and measurement of their hydrogen absorption properties. — Fusion Engineering and Design, 2018, vol. 127, p. 120—126; https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.12.005.
16. Escalante G., López R., Noé Demesa Fr., Villa-Sánchez G. et al. Correlation between Raman spectra and color of tungsten trioxide (WO_3) thermally evaporated from a tungsten filament. — AIP Advances, 2021, vol. 11, p. 055103; doi: 10.1063/5.0045190.
17. Taylor C.N., Heim B., Gonderman S., Allain J.P., Yang Z. et al. Materials analysis and particle probe: A compact diagnostic system for in situ analysis of plasma-facing components (invited). — Review of Scientific Instruments, 2012, vol. 83, № 10, p. 10D703; http://dx.doi.org/10.1063/1.4729262.
18. Bedoya F., Allain J.P., Dominguez-Gutierrez F.J., Krstić P.S. Effect of deuterium irradiation on graphite boronized in the NSTX-U tokamak. — Scientific Reports, 2019, vol. 9, p. 2435; https://doi.org/10.1038/s41598-019-38941-9.
19. El-Atwani O., Allain J., Ortoleva S. In-situ probing of near and below sputter-threshold ion-induced nanopatterning on GaSb(100). — Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 2012, vol. 272, p. 210—213; doi: 10.1016/j.nimb.2011.01.067.
20. Bedoya F., Allai J.P., Kaita R., Skinner C.H., Koel B.E., Scotti F. Initial studies of plasma facing component surface conditioning in the national spherical tokamak experiment upgrade with the materials analysis particle probe. — Nucl. Mater. Energy, 2017, vol. 12, p. 1248—1252; http://dx.doi.org/10.1016/j.nme.2017.03.035.
21. Rubel M., Brezinsek S., Coenen J.W., Huber A. et al. Overview of wall probes for erosion and deposition studies in the TEXTOR tokamak. — Matter. and Radiation at Extremes, 2017, vol. 2, p. 87—104; https://doi.org/10.1016/j.mre.2017.03.002.
22. Linsmeier Ch., Unterberg B., Coenen J.W., Doerner R.P. et al. Material testing facilities and programs for plasma-facing component testing. — Nucl. Fusion, 2017, vol. 57, № 9, p. 092012; https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa4feb.

23. **Van der Meiden H.J., Almaviva S., Butikova J., Dwivedi V. et al.** Monitoring of tritium and impurities in the first wall of fusion devices using a LIBS based diagnostic. — *Nucl. Fusion*, 2021, vol. 61, № 12, p. 125001; <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ac31d6>.
24. **Melnikov A.V., Sushkov A.V., Belov A.M., Dnestrovskij Yu.N. et al.** Physical program and diagnostics of the T-15 upgrade tokamak (brief overview). — *Fusion Engineering and Design*, 2015, vol. 96—97, p. 306—310; <http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.06.080>.
25. **Kolbasov B.N., Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Neverov V.S., Kukushkin A.B., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Sukhanov L.P., Menshikov K.A., Lebedev A.M., Rajarathnam D., Khimchenko L.N.** Nano-scale structural features of stratified hydrocarbon films formed at interaction of plasma with surface in T-10 tokamak. — *J. of Nuclear Materials*, 2011, vol. 415, p. S266—S269; doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.01.005.
26. **Вуколов К.Ю., Мухаммедзянов Т.Р., Звонков С.Н., Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Архипов И.И., Раджаратнам Д.** Экспериментальное исследование осаждения углеводородных плёнок на металлические зеркала. — *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*, 2010, вып. 4, с. 13—19.
27. **Hong S., Winter J.** Micro-Raman spectroscopy on a-C:H nanoparticles. — *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, p. 124304; doi: 10.1063/1.2142078.
28. **Nistor L.C., Landuyt J. Van, Ralchenko V.G., Kononenko T.V., Obratsova E.D., Streinitsky V.E.** Direct observation of laser-induced crystallization of a-C:H films. — *Appl. Phys. A*, 1994, vol. 58, p. 137—144.
29. **Ferrari A.C., Robertson J.** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. — *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, vol. 362, p. 2477—2512.
30. **Buijsters J.G., Gago R., Jiménez I., Camero M., Agulló-Rueda F., Gómez C.** Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, Raman, and x-ray absorption near edge spectroscopies. — *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, p. 093510; doi: 10.1063/1.3103326.
31. **Raitses Y., Skinner C.H., Jiang F., Duffy T.S.** Raman spectroscopy of carbon dust samples from NSTX. — *J. of Nuclear Materials*, 2008, vol. 375, p. 365—369; doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.01.012.
32. **Avotina L., Conka D., Vitins A., Pajuste E., Baumane L., Sutka A., Skute N., Kizane G., JET Contributors.** Spectrometric analysis of inner divertor materials of JET carbon and ITER-like walls. — *Fusion Engineering and Design*, 2018, vol. 146, part A, p. 82—86; doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.11.037.
33. **Tolias P., Angeli M., De Riva G., Ratynskaia S., Daminelli G. et al.** The adhesion of tungsten dust on plasma-exposed tungsten surfaces. — *Nuclear Materials and Energy*, 2019, vol. 18, p. 18—22; <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.12.002>.
34. **Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Меньшиков К.А., Лебедев А.М., Колбасов Б.Н., Трунова В.А., Rajarathnam D., Kostetski Yu.** Исследование микропримесей и зарядов состояний в однородных углеводородных плёнках, пересаженных из дейтериевого плазменного разряда токамака T-10, с помощью методов РФА, ИК, ЭПР и ВАХ. — *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.*, 2008, № 12, с. 14—24.
35. **Liu Zh., Wang D., Miloshevsky G.** Simulation of dust grain charging under tokamak plasma conditions. — *Nuclear Materials and Energy*, 2017, vol. 2, p. 530—535; <http://dx.doi.org/10.1016/j.nme.2016.11.030>.
36. **Rudakov D.L., Yu J.H., Boedo J.A., Hollmann E.M., Krasheninnikov S.I. et al.** Dust measurements in tokamaks. — *Rev. Sci. Instr.*, 2008, vol. 79, p. 10F303; doi: 10.1063/1.2969422.
37. **Maciej Dr., Noras A.** Non-contact surface charge/voltage measurements. Capacitive probe — principle of operation. — *Trek Application Note*, 2002, № 3001. TREK, INC. • 11601, Maple Ridge Road • Medina, NY 14103 •; <https://www.researchgate.net/publication/237405977>.
38. **Peillon S., Dougniaux G., Payet M., Bernard E., Pieters G. et al.** Dust sampling in WEST and tritium retention in tokamak-relevant tungsten particles. — *Nuclear Materials and Energy*, 2020, vol. 24, p. 100781; <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100781>.
39. **Крупин В.А., Земцов И.А., Ключников Л.А., Нургалиев М.Р., Немец А.Р., Днестровский А.Ю., Грашин С.А., Мялтон Т.Б., Сарычев Д.В., Сергеев Д.С., Соловьев Н.А., Сушков А.В., Трухин В.М., Тугаринов С.Н.** Влияние аккумуляции примеси вольфрама на устойчивость омических разрядов в T-10. — *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*, 2019, т. 42, вып. 1, с. 95—105; doi: 10.21517/0202-3822-2019-42-1-95-105.
40. **Tanabe T.** Review of hydrogen retention in tungsten. — *Phys. Scripta*, 2014, vol. T159, p. 014044; doi: 10.1088/0031-8949/2014/T159/014044.
41. **Cizek J., Vilemova M., Lukac Fr., Koller M., Kondas J., Sing R.** Cold sprayed tungsten armor for tokamak first wall. — *Coatings*, 2019, vol. 9, p. 836; doi: 10.3390/coatings9120836.
42. **Pardanaud C., Dellasega D., Passoni M., Martin C., Roubin P. et al. and EUROfusion WP PFC contributors.** Post-mortem analysis of tungsten plasma facing components in tokamaks: Raman microscopy measurements on compact, porous oxide and nitride films and nanoparticles. — *Nuclear Fusion*, 2020, vol. 60, p. 086004; doi: 10.1088/1741-4326/ab9347.
43. **Linke J., Du J., Loewenhoff Th., Pintsuk G., Spilker B., Steudel I., Wirt M.** Challenges for plasma-facing components in nuclear fusion. — *Matter. Radiat. Extremes*, 2019, vol. 4, p. 056201; <https://doi.org/10.1063/1.5090100>.
44. **Malizia A., Poggi A.L., Ciparisse J.-Fr., Rossi R., Bellecci C., Gaudio P.A.** Review of dangerous dust in fusion reactors: from its creation to its resuspension in case of LOCA and LOVA. — *Energies*, 2016, vol. 9, p. 578; doi: 10.3390/en9080578.
45. **Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Лебедев А.М., Суханов Л.П., Меньшиков К.А.** Примесь железа в плёнках CD_x из токамака T-10 и его влияние на конверсию sp³ → sp². — *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.*, 2015, № 12, с. 16—23.
46. **Maier H., Schwarz-Selinger T., Neu R., Garcia-Rosales C., Balden M. et al.** Deuterium retention in tungsten based materials for fusion applications. — *Nuclear Materials and Energy*, 2019, vol. 18, p. 245—249; <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.12.032>.
47. **Johnson D.F., Carter E.A.** Hydrogen in tungsten: absorption, diffusion, vacancy trapping, and decohesion. — *J. Mater. Res.*, 2010, vol. 25, № 2, p. 315—327; doi: 10.1557/JMR.2010.0036.
48. **Tanabe T., Masaki K., Sugiyama K., Yoshida M.** An overview of recent erosion/deposition and hydrogen retention studies in JT-60U. — *Phys. Scr.*, 2009, vol. T138, p. 014006; <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2009/T138/014006>.

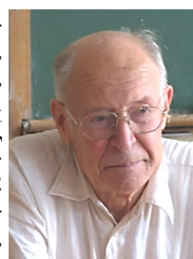
49. Будаев В.П., Федорович С.Д., Лукашевский М.В., Мартыненко Ю.В., Губкин М.К., Карпов А.В., Лазукин А.В., Шестаков Е.А. Плазменная установка НИУ «МЭИ» для испытаний тугоплавких металлов и создания высокопористых материалов нового поколения. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2017, т. 40, вып. 3, с. 23—36; doi: 10.21517/0202-3822-2017-40-3-23-36.
50. Winter J. Dust in fusion devices — a multi-faceted problem connecting high- and low temperature plasma physics. — Plasma Phys. Control. Fusion, 2004, vol. 46, p. B583—B592.
51. Wienhold P., Esser H.G., Hildebrandt D., Kirchner A. et al. Investigation of erosion and deposition on wall components of TEXTOR-94. — Physica Scripta, 1999, vol. T81, p. 19—24.
52. Țălu Ș., Bramowicz M., Kulesz S., Shafiekhani A. et al. Microstructure and tribological properties of FeNPs@a-C:H films by micromorphology analysis and fractal geometry. — Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, vol. 54, № 33, p. 8212—8218; doi: 10.1021/acs.iecr.5b02449.
53. Budaev V.P., Khimchenko L.N., Fedorovich S.D., Grashin S.A., Lubenchenko A.V. et al. Lithium deposits from the T-10 tokamak after experiments with lithium capillary-porous system. — J. of Physics: Conference Series, 2019, vol. 1370, p. 012046; doi: 10.1088/1742-6596/1370/1/01204.
54. Ridolfini V., Pericoli, Ambrosino R., Mastrostefano S., Chmielewski P., Poradzinski M., Zagorski R. A comparative study of the effects of liquid lithium and tin as DEMO divertor targets on the heat loads and SOL properties. — Phys. Plasmas, 2019, vol. 26, p. 012507; https://doi.org/10.1063/1.5055017.
55. Mazzitelli G., Apicella M.L., Apruzzese G., Crescenzi F., Iannone F. et al. FTU Team2. Experiments on FTU with an actively water cooled liquid lithium limiter. — J. of Nuclear Materials, 2015, vol. 463, p. 1152—1155. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.050.
56. Budaev V.P., Fedorovich S.D., Lubenchenko A.V., Karpov A.V., Belova N.E., Gubkin M.K. Spectroscopic characterization of composite lithium materials irradiated with high-temperature plasma. — Heliyon, 2020, vol. 6, p. e05510; https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05510.
57. Vershkov V.A., Andreev V.F., Borschegovskiy A.A., Chistyakov V.V., Dremin M.M., Eliseev L.G., Gorbunov E.P., Grashin S.A. et al. Recent results of the T-10 tokamak. — Nucl. Fusion, 2011, vol. 51, p. 094019; doi: 10.1088/0029-5515/51/9/094019.
58. Taylor C.N., Heim B., Allain J.P. Chemical response of lithiated graphite with deuterium irradiation. — J. Appl. Phys., 2011, vol. 109, p. 053306; doi: 10.1063/1.3555097.
59. Pisarev A., Arkhipov I., Babich Ya., Berdnikova M., Gasparyan Yu. et al. Post-mortem analyses of gap facing surfaces of tungsten tiles of T-10 ring limiter. — Fusion Engineering and Design, 2021, vol. 162, p. 112105; https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.112105.
60. Tanaka S., Taniguchi M., Tanigawa H. XPS and UPS studies on electronic structure of Li₂O. — J. Nucl. Mater., 2000, vol. 283—287, part 2, p. 1405—1408.
61. Allain J.P., Rokusek D.L., Harilal S.S., Nieto-Perez M. et al. Experimental studies of lithium-based surface chemistry for fusion plasma-facing materials applications. — J. Nucl. Mater., 2009, vol. 390—391, p. 942—946; doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.242.
62. Горбунов А.В., Ключников Л.А., Коробов К.В. Спектр излучения плазмы токамака T-10 в видимом диапазоне. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2015, т. 38, вып. 2, с. 62 — 67.



Николай Юрьевич Свечников, заместитель начальника лаборатории, в.н.с., д.ф.-м.н., лауреат премии им. И.В. Курчатова; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия svech1@km.ru



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



Борис Николаевич Колбасов, с.н.с., заместитель главного редактора ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез; НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1, Россия b.kolbasov@yandex.ru



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



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



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

Статья поступила в редакцию 5 июля 2022 г.

После доработки 3 октября 2022 г.

Принята к публикации 5 октября 2022 г.

Вопросы атомной науки и техники.

Сер. Термоядерный синтез, 2022, т. 45, вып. 4, с. 5—33.