

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Свечникова Николая Юрьевича «Углеродные пленки в термоядерных установках: структура и свойства», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация Свечникова Н.Ю. посвящена актуальным экспериментальным исследованиям аморфных гладких углеродных пленок CD_x с большим атомарным содержанием изотопов водорода ($x \sim 0,5$). Такие пленки образуются в результате распыления графитовых элементов вакуумной камеры токамака Т-10 Курчатовского института под действием дейтериевых плазменных разрядов и осаждаются на стенках камеры. Подробное исследование этих пленок проводилось в сравнении с близкими по свойствам пленками с примесью металлов CH_x-Me , образованными под воздействием пучков водородной плазмы из другой термоядерной установки – сильноточного плазменного ускорителя ТРИНИТИ КСПУ-Т с высокой плотностью плазмы, близкой к условиям ИТЭР.

Актуальность темы диссертации обусловлена следующими факторами. Во-первых, имеется актуальная фундаментальная физическая проблема взаимодействия плазмы с первой стенкой и распыления материалов стенки, включая углеродные, с соосаждением на стенках камеры и диагностических зеркалах изотопов водорода, включая дейтерий и радиоактивный тритий, которые участвуют в работе термоядерной установки и выбывают в результате адсорбции. Образующиеся продукты эрозии в виде пленок и пыли, в которых накапливается радиоактивный тритий, создают серьезные проблемы для безопасности и экономичности работы реактора. Эти пленки представляют опасность при возможных аварийных ситуациях, связанных с прорывом воды из системы охлаждения в горячую камеру реактора, поскольку могут служить катализатором для разложения воды и образования гремучего газа.

Во-вторых, актуальность темы диссертации связана с развитием ряда международных термоядерных проектов типа ИТЭР и нового сверхпроводящего токамака JT-60SA с углеродными стенками.

В-третьих, сопутствующей актуальной проблемой является получение углеродных материалов для хранения изотопов водорода в рамках водородной энергетики, поскольку почти два десятилетия ведутся исследования по увеличению содержания изотопов водорода и по снижению температуры термодесорбции с использованием различных катализаторов для уменьшения энергии активации десорбции.

Отсюда следует, что для решения этих задач необходимо исследовать фундаментальные свойства продуктов эрозии в виде пленок CD_x , разработать методы

контроля за ростом пленок CD_x , с которыми обычно работают и которые имеют близкие физико-химические свойства с пленками CT_x , выработать рекомендации по уменьшению накопления изотопов водорода и по методам исследования продуктов эрозии, как это предусмотрено в различных программах по управляемому термоядерному синтезу.

Цель диссертационной работы состояла в создании концепции структуры и основных физических свойств гладких углеводородных пленок CD_x ($x \sim 0,5$) в зависимости от плазменных процессов в токамаке Т-10, в сравнении с электронной структурой пленок $CNx-Me$ из ускорителя КСПУ-Т, а также в выработке предложений по практическому использованию результатов исследования для контроля накопления изотопов водорода и рекомендациям по способам этого контроля непосредственно в установке и по методам характеристики продуктов эрозии. Для достижения данной цели применялся широкий набор спектроскопических методов. Автор использует более десяти различных методик, которые охватывают чрезвычайно широкий спектральный диапазон, в частности, исследования на постоянном токе, радиочастотные методы (ЭПР), инфракрасное отражение, исследование люминесценции при возбуждении от видимого до вакуумного ультрафиолетового света, рентгеновские методы типа EXAFS, XANES и всевозможные методы рентгеновского и нейтронного рассеяния. Такой широкий диапазон энергий воздействия на систему дает возможность получать информацию о самом широком пространственном диапазоне при исследовании структур, что и позволило решить поставленные исследователем задачи.

Основное накопление изотопов водорода в токамаках с углеродными стенками происходит в образующихся на стенках вакуумной камеры углеродных пленках, находящихся вне прямого воздействия центральной высокотемпературной плазмы, при невысокой средней температуре стенок менее 400 К, когда эти пленки способны адсорбировать изотопы водорода вплоть до максимально возможных концентраций, при которых концентрация изотопов водорода близка к концентрации. Исследовались три типа пленок CD_x из токамака, отличающиеся по электронной структуре, как показано в работе: свободные (без подложки) толстые пленки, тонкие пленки на металлических диагностических зеркалах и тонкие пленки на кремниевой подложке, полученные при воздействии только рабочих разрядов D-плазмы или только чистящих разрядов низкотемпературной плазмы.

Благодаря проведенным всесторонним экспериментальным исследованиям пленок CD_x были впервые получены следующие новые результаты.

1. Предложена концепция структуры и основных физических свойств гладких пленок CD_x в зависимости от плазменных процессов в токамаке Т-10.
2. Предложен способ мониторинга непосредственно в установке процесса накопления и термодесорбции изотопов водорода, изменения состава и толщины пленок

CD_x , по исследованию колебательных мод C-H, C-D. Предложена также методология исследования структуры пленок, химического состава, электронной структуры, фотолюминесцентных и поверхностных электрических свойств, адсорбционных состояний изотопов водорода, спиновых состояний углерода и примесей, контроля за процессом литиизации токамака.

3. Получены результаты по электронной структуре, химическому составу и примеси в тонких углеводородных пленках CH_x -Me из сильноточного плазменного ускорителя КСПУ-Т, и обнаружено, что они заметно отличаются пленок CD_x .

Следует отметить, что новизна данных исследований связана также с тем, что за рубежом основной объем экспериментальных и теоретических работ касался модельных аморфных пленок a-C:H(D) из лабораторных установок низкотемпературной плазмы, считающихся близкими аналогами пленок CD_x из токамаков. Исследования на пленках из токамаков носили описательный характер для конкретных условий данного токамака, и без выяснения структуры, электронной структуры и других свойств, без выяснения общностей и различий с пленками a-C:H.

Все выводы диссертации представляются обоснованными и четко сформулированными. Наиболее важными представляются следующие положения, описывающие концепцию структуры и основных физических свойств пленок CD_x :

1. Структура пленок представляет собой аморфную углеводородно-дейтериевую систему с большим содержанием изотопов водорода $(H+D)/C \approx 1$, с состояниями углерода sp^3 и sp^2 (при доле sp^3 состояний $\sim 60-80\%$), с фрактальной (самоафинной) структурой углеродной сетки.

2. Структурные элементы состоят из sp^2 -нанокластеров (фракталов) с типичными размерами $\sim 1-30$ нм. Основу составляют фрагмент C_{13} из трех взаимосвязанных бензольных колец и минимальный фрактальный агрегат $9 \times C_{13}$. Эти графеноподобные sp^2 -кластеры образуют в 3D-пространстве взаимосвязанную "дырявую" решётку, у которой ненасыщенные химические связи заполнены атомами D, H, линейными sp^2 и sp^3 -элементами.

3. Определены два основные адсорбционные состояния атомов H и D:

а) слабосвязанное состояние с энергией активации десорбции $E_a \approx 0,65$ эВ, с прыжковой атомарной диффузией между sp^2 -кластерами и последующей быстрой рекомбинацией;

б) сильно-связанное состояние с $E_a \approx 1,25$ эВ и с резонансным механизмом десорбции.

4. В состав микропримесей входят переходные d-металлы, с основным вкладом трехвалентного железа (0,7 ат.%). Они образуют кластерную структуру типа $FeC_{6,2}$ с

октаэдрическим окружением атомами углерода, причем, на пристеночной поверхности пленки – в состоянии Fe_2O_3 . Эти примеси обуславливают отличия в поверхностных электронных состояниях двух сторон толстой пленки, а также способствуют конверсии $sp^3 \rightarrow sp^2$ и оказывают каталитическое влияние на процесс термодесорбции.

5. Электронная структура тонких гладких пленок CD_x , полученных в контролируемых условиях токамака, характеризует плазменные процессы, приводящие к образованию этих пленок: рабочие разряды со срывом или без срыва плазмы, чистящие разряды.

Достоверность полученных результатов обусловлена точностью и повторяемостью проведенных экспериментов на нескольких типах пленок и с широким набором экспериментальных методик, ряд из которых были выполнены впервые для пленок CD_x , сравнением с экспериментальными результатами других авторов по углеводородным пленкам из токамаков и по пленкам $a-C:H$, и с теоретическими результатами по пленкам $a-C:H$.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Показано, что можно проводить мониторинг *in situ* процессов накопления и десорбции изотопов водорода по колебательным модам C–D, C–H пленок CD_x , а также контролировать изменение химического состава и толщины пленок.

2. Предложены различные методы анализа структуры пленок, химического состава, электронной структуры, адсорбционных состояний изотопов водорода, спиновых состояний углеродной сетки и примесей, фотолюминесцентных и поверхностных электрических свойств.

3. Полученные физические результаты и методология исследований могут быть использованы при аналогичных комплексных исследованиях новых материалов.

4. В некоторых параграфах глав 2–4 представлены более детальные практические рекомендации по контролю процесса осаждения пленок и по методам анализа свойств пленок с использованием различных спектроскопических методик.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Диссертация оформлена в соответствие с требованиями ВАК. Материалы диссертации опубликованы в 24-х статьях в реферируемых отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Основные результаты диссертации докладывались на 26-и всероссийских отечественных и зарубежных конференциях и известны научной общественности.

В то же время по диссертационной работе следует сделать следующие замечания.

1. Фотолюминесценция неупорядоченных пленок рассматривается часто с привлечением представлений о люминесценции в упорядоченных полупроводниках с четким понятием запрещенной зоны, что для неупорядоченных систем неприменимо. К сожалению, в диссертации не приведены спектры свечения при различных энергиях возбуждения в области хвоста поглощения (как это было сделано в работе [81] и показано на рис. 12-2), и не выделен вклад неоднородного уширения полосы люминесценции за счет локализованных состояний в неупорядоченной системе. Правда, автор учитывает эти флуктуации, когда говорит о кластерной модели.

2. Перекрытие спектров возбуждения и люминесценции в неупорядоченных системах может не быть связано с безызлучательной рекомбинацией. Нет информации, проводилась ли коррекция спектров возбуждения и свечения на аппаратные функции спектральных установок.

3. Вызывает вопросы корректность определения ширины запрещенной зоны по методу касательной к фотоэлектронному спектру валентной зоны, поскольку в неупорядоченных системах такая оценка работает с большой ошибкой.

4. Автор использует различные названия для исследуемых чешуек углеводородных пленок, в частности, в автореферате используется в основном термин «флейки», а в диссертации чаще его русскоязычные аналоги.

5. Касаясь вопроса структурных исследований, было бы интересно провести фрактальный анализ шероховатости поверхности пленок CD_x из контролируемых условий осаждения, полученных в рабочих разрядах при больших потоках распыляемого углерода вблизи графитовой диафрагмы, как отмечено на стр.206-207 диссертации, и изображение поверхности этой пленки показано на рис.16-4.

6. В связи с отмеченной в работе важной ролью примеси железа в свойствах пленок CD_x , в том числе, при термодесорбции, было бы полезно провести прямые измерения изменения относительного содержания примеси железа и соотношения sp^2/sp^3 в пленках CD_x в процессе термодесорбции, по крайней мере, для первой полосы термодесорбции в области температуры ~ 750 К.

7. В выводах сообщается, что пленки CD_x имеют определенное сходство с аморфными мягкими пленками а-С:Н ($H/C \sim 0,5$), считающимися их модельными аналогами, но не указаны отличия.

8. Хотелось бы иметь представления не только об электронной структуре, химическом составе и примеси в пленках CH_x -Me, полученных в «экстремальных» плазменных условиях плазменного ускорителя КСПУ-Т, но и об их структуре.

Тем не менее, эти замечания не носят принципиального характера и не снижают научной значимости диссертации. Диссертация Свечникова Н.Ю. по своей актуальности,

научной новизне, объему выполненных исследований, научной и практической значимости результатов соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор Свечников Николай Юрьевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Я согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
зав. отделом физических проблем
квантовой электроники Научно-исследовательского
института ядерной физики имени
Д.В.Скобельцына ФГБОУ ВО
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

Андрей Николаевич Васильев

02.10.2017 г.

Адрес организации: 119991 Москва ГСП-1,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, НИИЯФ МГУ
Тел. +7(495)939-2673

Электронный адрес: anv@sinp.msu.ru

Шифр специальности докторской диссертации оппонента – 01.04.05 Оптика.

Подпись А.Н. Васильева заверяю

Директор НИИЯФ МГУ
профессор



М.И.Панасюк